

Diensynthese und substituierende Addition beim Divinyl-methan-typus

Addition von Maleinsäure-anhydrid an Pentadien-1,4 und an 1,4-Dihydro-benzol¹⁾

Von *Kurt Alder* und *Ferdinand Münz*

(Eingelaufen am 1. August 1949)

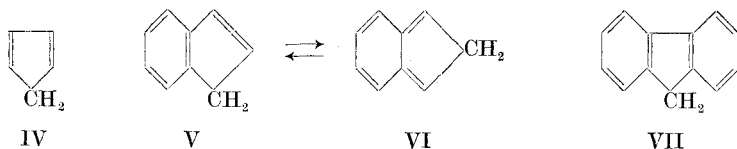
Von den drei Kohlenwasserstoffen

Butadien-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	I
Divinyl-methan	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	II
Di-allyl	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	III

sind sowohl der erste als auch der dritte auf ihr Verhalten dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber eingehend studiert worden. Beide Umsetzungen repräsentieren jeweils einen verbreiteten Typus von Additionsreaktionen, die als „Diensynthese“ und als „indirekte substituierende Addition“²⁾ gekennzeichnet werden. Eine systematische Untersuchung des konstitutionell zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen I und III stehenden Divinyl-methans (II) und seiner Abkömmlinge in ihrem Verhalten dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber steht noch aus.

Zwar liegen Studien vor an Verbindungen, die wie die folgenden das Doppelbindungssystem des Divinyl-methans enthalten, in jedem Falle aber zugleich mit anderen Bauelementen, die das Bild der Umsetzung entscheidend mitbestimmen.

So stellt z. B. das Cyclopentadien (IV) eine Kombination des Butadiens mit dem Divinyl-methan vor, in der das konjugierte Doppelbindungssystem den reaktiven Charakter des Kohlenwasserstoffes so entscheidend bestimmt, daß seine Funktion als Divinyl-methan-derivat dagegen gar nicht zur Geltung kommt, jedenfalls nicht allen denjenigen Agentien gegenüber, die wie die Philodiene und unter ihnen besonders das Maleinsäure-anhydrid auf Systeme von konjugierten Doppelbindungen ansprechen.

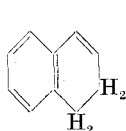


¹⁾ Über substituierende Additionen, VIII. Mitt.

²⁾ Vgl. die vorangehenden Untersuchungen.

Beim Übergang vom Cyclopentadien zum Inden (V) wird das Reaktionsvermögen des Cyclopentadiens durch Eingliederung einer der beiden Doppelbindungen in ein aromatisches System zweifellos herabgesetzt. Der Kohlenwasserstoff reagiert erst bei relativ hohen Temperaturen mit Maleinsäure-anhydrid im Sinne einer Diensynthese³⁾. Daß er es dann nicht in seiner Grundform (V) tut, sich vielmehr so verhält, als ob er in einer tautomeren Form (VI) reagiere, kündigt, wie im einzelnen später noch dargelegt werden wird, eine Doppelfunktion des Kohlenwasserstoffes an. Im Fluoren (VII) sind beide Doppelbindungen des Cyclopentadiens Teile aromatischer Systeme. Der Kohlenwasserstoff reagiert mit Maleinsäure-anhydrid nicht mehr unter 1,4-Addition, sondern — wie die Systeme des Toluols oder des Tetralins⁴⁾ — durch substituierende Addition an der H_2C -Gruppe.

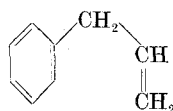
Faßt man das Inden als eine Kombination von Dien-(Styrol)- und von Divinyl-methan-typus auf, so gewinnt der Schritt vom Inden zu den Dihydro-naphthalinen ein besonderes Interesse, weil er gleichsam darauf hinausläuft, unter annähernder Erhaltung des Ringgefüges die beiden Komponenten des Indens zu isolieren. Das 1,2-Dihydro-naphthalin (VIII) ist ein Styrol-, das 1,4-Dihydro-naphthalin (IX) ein Divinyl-methan-derivat.



VIII



IX



X

Es bedeutete daher kaum eine Überraschung, daß das 1,4-Dihydro-naphthalin mit Maleinsäure-anhydrid nach dem Muster der indirekten substituierenden Addition reagiert⁵⁾, sich also genau so verhält wie das Allyl-benzol (X), dem es im Bau auch weitgehend gleicht.

Wenn in den beiden zuletzt genannten Fällen Allyl-benzol und 1,4-Dihydro-naphthalin die Reaktion mit der substituierenden Addition ihr Ende erreicht, so liegt das daran, daß in dem dabei durch Umklappen der Doppelbindung entstehenden System eine Konjugation herausgebildet

³⁾ Die Sonderstellung des Indens kommt u. a. auch in dem überraschend verschiedenartigen Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegenüber den Philodienen Maleinsäure-anhydrid (K. Alder, F. Pascher und H. Vagt, B. **75**, 1501 (1942)), Acetylen-dicarbonsäure-ester und Azo-dicarbonsäure-ester zum Ausdruck (s. F. Pascher, Diss. Köln 1944). Die Veröffentlichung der Arbeit ist in Vorbereitung.

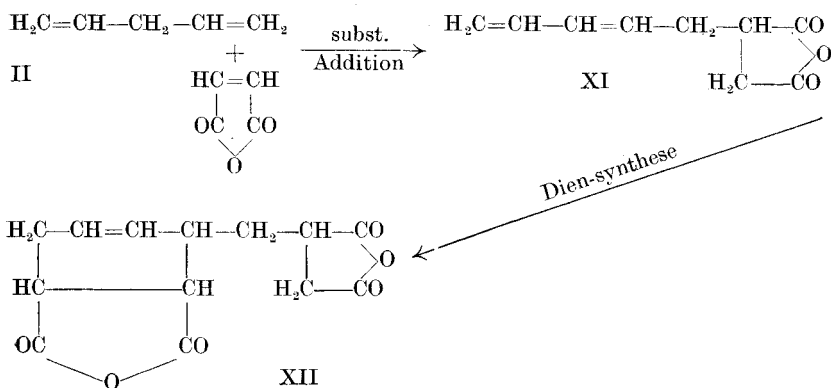
⁴⁾ H. Vagt, Diss. Köln 1946; Hanna Söll, Diss. Köln 1949.

⁵⁾ H. Vagt, Diss. Köln 1946. — Über 1,2-Dihydro-naphthalin und Acetylen-dicarbonsäure-ester s. F. Pascher, Diss. Köln 1944; 1,2-Dihydro-naphthalin und Azo-dicarbonsäure-ester Hanna Söll, Diss. Köln 1949; 1,2-Dihydro-naphthalin und Maleinsäure-anhydrid Oswald Wolff, unveröffentlichte Beobachtungen.

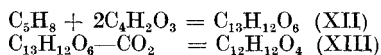
wird, die zur Hälfte einem abgeschlossenen aromatischen Kern angehört. Dadurch ist sie in ihrem Reaktionsvermögen herabgesetzt. Um das Zusammenspiel der beiden Reaktionsformen, substituierende Addition und Diensynthese, schärfer zu erfassen, mußten wir in beiden Fällen Allylbenzol (X) und 1,4-Dihydro-naphthalin (IX) auf die reinen Grundformen, das Divinyl-methan (II) und das 1,4 -Dihydro-benzol (XVI), zurückgreifen.

I. Divinyl-methan (Pentadien-1,4) und Maleinsäure-anhydrid

Für diesen Prototyp aller Divinyl-methan-Verbindungen war vorauszusehen, daß er mit 2 Mol Maleinsäure-anhydrid reagieren werde. Bei der zuerst sich abspielenden indirekten substituierenden Addition in Allylstellung (II→XI) rücken die beiden Doppelbindungen in Konjugation zueinander und geben dann Veranlassung zur Diensynthese mit einem zweiten Molekül Maleinsäure-anhydrid:



Der Versuch hat die Erwartung bestätigt. Allerdings haben wir bei unserer bisher eingehaltenen Arbeitsweise — Erhitzen der Komponenten im V2A-Autoklaven auf 200 bis 205° — das Primär-addukt (XII) nicht isoliert, sondern ein durch partielle Decarboxylierung daraus gebildetes Sekundärprodukt (XIII):



Es gelang, in dem wohldefinierten Reaktionsprodukt $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (XIII) die Funktionen der Sauerstoff-atome mit Sicherheit durch die folgenden Umsetzungen festzulegen: Bei der Hydratisierung nimmt es 1 Mol Wasser auf unter Bildung einer Dicarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$, die ihrerseits mit

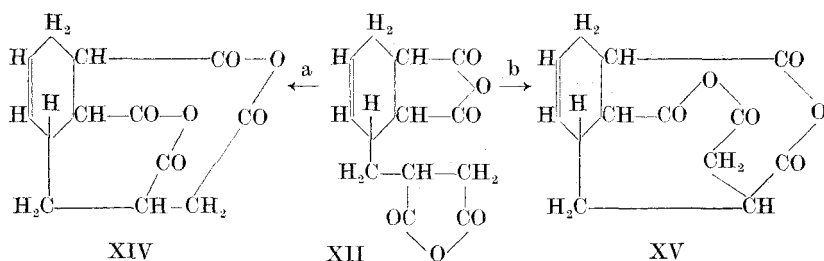
Diazomethan — ebenso wie die Anhydrid-säure $C_{12}H_{12}O_4$ (XIII) mit Methanol und Schwefelsäure — einen Dimethylester liefert. Die Existenz eines Semicarbazons, das sich von diesem Dimethylester ableitet, läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem von uns isolierten Reaktionsprodukt $C_{12}H_{12}O_4$ (XIII) um ein Keto-dicarbonsäure-anhydrid handelt.

Die Verbindung läßt sich mit bemerkenswerter Leichtigkeit katalytisch hydrieren. Dabei wird die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge verbraucht. Die hydrierte Verbindung $C_{12}H_{14}O_4$ erweist sich als gesättigt. Wir haben auch in der hydrierten Reihe durch die Darstellung eines Dimethylesters und eines Dimethyl-ester-semicarbazones die Funktionen der 4 Sauerstoffatome als diejenigen eines Keto-anhydrides bestätigt.

Die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ für die gesättigte Verbindung läßt sich mithin auflösen in den Ausdruck $C_{10}H_{14} \left\{ \begin{array}{l} =O \\ -CO \\ \diagup O \\ -CO \end{array} \right.$ der zu dem Schluß berechtigt,

daß sich das Keto-dicarbonsäure-anhydrid (XIII) von einem bicyclischen Kohlenstoff-system ableitet.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung der Sekundärreaktion, die das Addukt XII von 2 Mol Maleinsäure-anhydrid an das Divinyl-methan erleidet, läuft auf eine Umstellung der beiden Anhydridgruppen hinaus. Sie gehören im Primär-addukt zweifellos beide je einem offenen und einem cyclischen Bernstein-säure-typus an und können sich — dank ihrer räumlich günstigen Lage zueinander — durch wechselseitigen Austausch ihrer Carboxyl-gruppen im Sinne der beiden Übergänge a oder b umstellen:



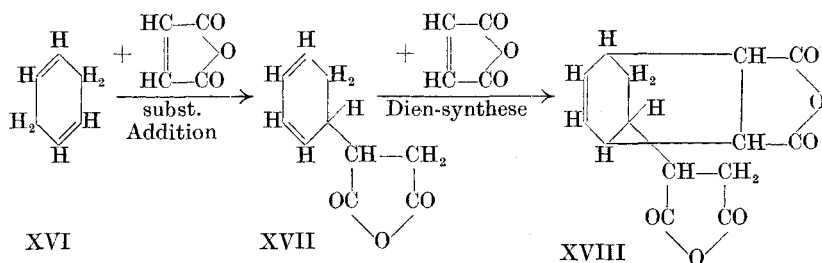
Bei diesen Übergängen entstehen aus den Anhydriden der Bernstein-säure cyclische Dicarbonsäure-anhydride mit größerer Spannweite ihres Ringes, die sich dann in bekannter Weise durch CO_2 -Abspaltung und Ketonbildung stabilisieren. Solcher Übergänge sind mehrere möglich. Wir sehen von ihrer Diskussion im einzelnen noch ab, da wir hoffen,

bald im Besitz des erforderlichen experimentellen Materials zu sein, um zwischen ihnen zu unterscheiden.

Wir werden später zeigen, daß die CO_2 -Abspaltung, die bei dem „offenen“ Divinyl-methan die Umsetzung zusätzlich kompliziert, eine Folge des sterischen Verlaufes der Addition vorstellt; es hat sich gezeigt, daß die Komplikation wegfällt, wenn man vom Divinyl-methan zu dem einfachsten cyclischen Repräsentanten dieser Art, zum 1,4-Dihydrobenzol, übergeht.

II. 1,4-Dihydrobenzol und Maleinsäure-anhydrid

Unter den gleichen Bedingungen wie beim Divinyl-methan verläuft hier die Umsetzung der Komponenten ohne Abspaltung von Kohlendioxyd und ergibt das erwartete Addukt von 2 Mol Maleinsäure-anhydrid an 1 Mol Kohlenwasserstoff.



Wir beschreiben im Versuchsteile neben dem Dianhydrid (XVIII) den entsprechenden Tetramethyl-ester, ferner eine — der beiden möglichen — Anhydrid-dicarbonsäuren und deren Dimethyl-ester.

Nachdem es geglückt ist, den schwer zugänglichen Ausgangskohlenwasserstoff (XVI) in etwas größerer Menge darzustellen, ist zu hoffen, daß wir die heute mitgeteilten ersten Beobachtungen bald durch weitere Umsetzungen, die interessante Aufschlüsse versprechen, werden ergänzen können.

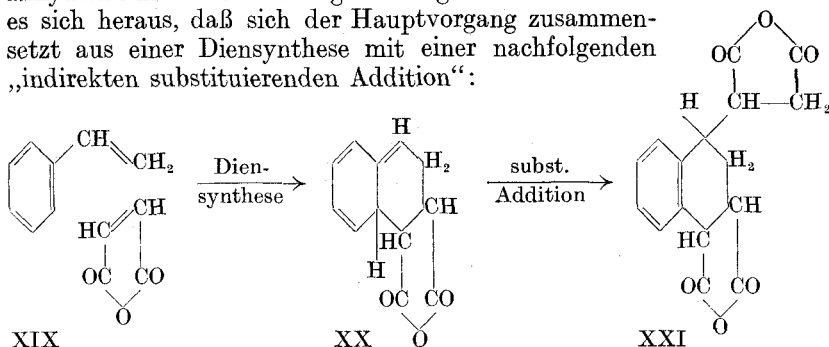
Darüber hinaus haben wir die Synthese von weiteren Divinyl-methan-abkömmlingen in Angriff genommen, um auch an ihnen die mit der substituierenden Addition kombinierte Diensynthese zu studieren.

III. Styrol und Maleinsäure-anhydrid

Ein interessantes Gegenstück zu dem Verhalten der Divinyl-methan-Kohlenwasserstoffe gegen Maleinsäure-anhydrid und andere Philodiene fanden K. Alder und R. Schmitz-Josten⁶⁾ bei den analogen Um-

⁶⁾ R. Schmitz-Josten, Diss. Köln 1949. Die Veröffentlichung dieser Untersuchung ist in Vorbereitung.

setzungen des Styrols. Es ist ihnen geglückt, durch Anwendung von geeigneten Inhibitoren die bekannte Neigung des Styrols zu Polymerisationen und Misch-polymerisationen so weit zurückzudrängen, daß der Kohlenwasserstoff zum ersten Male Gelegenheit fand, mit Maleinsäure-anhydrid einfache Umsetzungen einzugehen. Dabei stellte es sich heraus, daß sich der Hauptvorgang zusammensetzt aus einer Diensynthese mit einer nachfolgenden „indirekten substituierenden Addition“:



Hier sind die beiden Reaktionsformen Diensynthese (XIX \rightarrow XX) und substituierende Addition (XX \rightarrow XXI) in umgekehrter Reihenfolge miteinander gekoppelt wie beim Divinyl-methan-Typus. Das Ergebnis ist in beiden Fällen eine Kombination von acyclischer und cyclischer Bernsteinsäure.

Unsere zunehmende Kenntnis von dem Verhalten solcher Tetracarbonsäuren wird das weitere Eindringen in jene Grenzgebiete, wo die Phänomene der Diensynthese und der substituierenden Addition einander überschneiden, sehr erleichtern. Aus diesem Grunde ist ihr systematisches Studium in Angriff genommen worden.

Beschreibung der Versuche

I. Divinyl-methan (Pentadien-1,4) und Maleinsäure-anhydrid

9,9 g Pentadien-1,4⁷⁾ (II) werden mit etwas mehr als der für 2 Mol berechneten Menge (32 g) Maleinsäure-anhydrid und 50 cm Benzol 60 Stunden lang im V2A-Autoklaven auf 200—205° erhitzt. Nach dem Abblasen der entstandenen Kohlensäure gießt man die Benzollösung von dem gleichzeitig gebildeten Harz ab, spült mit etwas heißem Benzol nach und destilliert schließlich das Benzol ab. Der kristalline, noch schmierige Rückstand wird mit wenig Wasser versetzt und bleibt damit zur Entfernung des überschüssigen Maleinsäure-anhydrides über Nacht stehen. Das nach dieser Behandlung pulvrig-kristallin gewordene Addukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 9,1 g. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Essigester erhält man eine Spitzenfraktion vom konstanten Schmp. 151°, beim Einengen der Mutter-

⁷⁾ Dargestellt nach B. H. Shoemaker und C. J. Boord, Am. Soc. **53**, 1505 (1931).

lauge eine zweite vom Schmp. 150°. Die Gesamtausbeute beträgt 7,4 g = 23 Proc. d. Th. Weiteres Einengen der Mutterlauge liefert noch eine kleine Quantität an Reaktionsprodukt vom Schmp. 148—149°.

Zur Analyse wird eine Probe des Keto-dicarbonssäure-anhydrides (XIII) vom Schmp. 151° noch einmal aus Essigester umkristallisiert.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220)	Ber. C 65,5	H 5,4	Äquiv. 110
	Gef. » 65,8, 65,2	» 5,5, 5,4	» 112

Das Ketosäure-anhydrid addiert Br mit großer Leichtigkeit. Gegen eine sodaalkalische K-permanganat-lösung erweist es sich als ungesättigt. Beim Erhitzen mit Resorcin und Zink-chlorid liefert es einen fluorescierenden Farbstoff.

Keto-dicarbonssäure. Man trägt 20 g Addukt in eine kochende Sodalösung ein, filtriert ab und säuert das Filtrat unter Abkühlen mit conc. Salzsäure an. Beim Anreiben scheidet sich die freie Keto-dicarbonssäure (entspr. XIII) als farblose Kristallmasse ab. Sie schmilzt roh bei 177—79° und nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder Acetonitril bei 182°.

$C_{12}H_{14}O_5$ (238)	Ber. C 60,5	H 5,9	Äquiv. 119
	Gef. » 60,8, 60,6	» 6,3, 6,0	» 116

Keto-säure-dimethylester. Man kocht 4,0 g Addukt (XIII) mit 40 ccm abs. Methanol und 1 ccm conc. Schwefelsäure 4 Stunden lang unter Rückfluß und gießt den Ansatz in kaltes Wasser. Der Ester wird in üblicher Weise durch Ausäthern, Trocknen usw. isoliert. Er ist in Wasser schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Wasser und Methanol schmilzt er bei 65°.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266)	Ber. C 63,1	H 6,8	2 OCH ₃ 23,3
	Gef. » 63,1	» 6,8	» 22,8

Zu dem gleichen Dimethylester vom Schmp. 65° gelangt man, wenn man die freie Keto-dicarbonssäure, in wenig Methanol gelöst, mit einer ätherischen Diazomethanolösung behandelt.

Anilid-säure. 1 g Keto-dicarbonssäure-anhydrid (XIII) wird in 5 ccm warmem Benzol gelöst und mit 1,4 ccm Anilin versetzt. Man kocht den Ansatz kurz auf und läßt ihn über Nacht stehen. Nach reichlichem Ätherzusatz fällt eine unvollständig kristalline Substanz aus, die in Soda-lösung aufgenommen wird. Beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung fällt ein Gemisch von Anilidsäuren aus, das beim Verreiben mit Wasser allmählich durchkristallisiert. Das Schmp.-Intervall 65—120° zeigt ein Gemisch an, aus dem man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig eine reine Komponente leicht abtrennen kann, Schmp. 153°.

$C_{18}H_{19}O_4N$ (313)	Ber. N 4,5
	Gef. » 4,5, 4,7

Von einer Untersuchung der Mutterlauge mußte vorerst aus Materialmangel abgesehen werden.

Semicarbazon der freien Keto-säure. Man erhitzt 1 g der freien Keto-dicarbonssäure mit einer wäßrig-methanolischen Semicarbazid-acetat-lösung 2 Stunden lang auf dem Dampfbad. Beim Abkühlen kristallisiert ein Teil des entstandenen Semicarbazons aus. Es erweist sich als ein in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslicher Stoff. Sein Zersetzungspunkt liegt nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Essigsäure bei 215°.

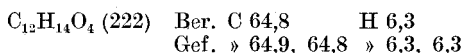
Dimethylester-semicarbazon. Das soeben beschriebene Semicarbazon wird mit einer ätherischen Diazomethanolösung so lange versetzt, bis im Verlaufe von einigen

Tagen allmählich Auflösung eintritt. Alsdann dampft man den Äther ab und reinigt den farblos-kristallinen Rückstand durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle. Schmp. 165°.



Katalytische Hydrierung des Keto-anhydrides (XIII)

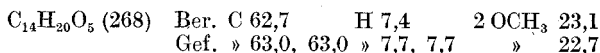
5 g Keto-anhydrid werden in Eisessig-lösung mit wenig Pt-dioxyd als Katalysator in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Dabei wird die für 1 Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge außerordentlich rasch absorbiert. Nach dem Abdampfen des Eisessigs i. V. hinterbleibt das Hydrierungsprodukt zunächst als Öl, das alsbald vollständig kristallinisch erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man das reine Dihydro-keto-dicarbonsäure-anhydrid in Form wohlausgebildeter farbloser Kristalle vom Schmp. 97°. Ausbeute quantitativ.



Die Verbindung erweist sich gegen eine sodaalkalische K-permanganat-lösung als gesättigt.

Freie Säure. Man kocht eine Probe des hydrierten Anhydrides vom Schmp. 97° so lange mit einer Soda-lösung, bis — im Verlaufe von etwa 15 Min — Auflösung erfolgt ist. Die sodaalkalische Lösung wird ausgeäthert und angesäuert. Man isoliert die freie Säure durch Ausäthern zunächst als Öl, das indessen alsbald zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Der Schmp. des so dargestellten Präparates liegt bei 150—153°.

Dimethylester. Der Dimethylester entsteht bei mehrstündigem Kochen des Dihydro-keto-anhydrides vom Schmp. 97° mit Methanol und Schwefelsäure unter Rückfluß. Er bildet nach dem Umkristallisieren aus wäbrigem Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 67°.



Das Dimethylester-semicarbazon erhält man bei mehrstündigem Kochen des Dimethylesters vom Schmp. 67° mit einer Lösung von Semicarbazid-acetat in wäbrigem Methanol unter Rückfluß. Farblose Kristalle vom Schmp. 188—89° (aus abs. Äthanol).

II. 1,4-Dihydro-benzol (Cyclohexadien-1,4) und Maleinsäure-anhydrid

Die Darstellung des Cyclohexadiens-1,4 (XVI) erfolgte in Anlehnung an die Angaben von Ch. B. Wooster⁸⁾ und von A. J. Birch⁹⁾ durch Einwirkung von Na-Metall und Alkohol auf Benzol in flüssigem Ammoniak.

Das so erhaltene Präparat reagiert bei seinem Siedepunkt nicht mit Maleinsäure-anhydrid, enthält also sicher kein Cyclohexadien-1,3.

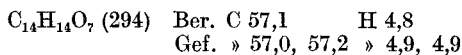
9,8 g Cyclohexadien-1,4 (XVI) werden mit 36 g Maleinsäure-anhydrid (3 Mol) und 50 cem trockenem Benzol im V2A-Autoklaven auf 200° erhitzt. Der Druck

⁸⁾ A. P. 2 182 242.

⁹⁾ Chem. Soc. 1944, 430.

entspricht dem Sättigungsdruck des Benzols bei dieser Temperatur. Er geht beim Erkalten praktisch auf 0 atü zurück. Die Reaktion verläuft also ohne Gasentwicklung.

Bei der Destillation des teils dünnflüssigen, teils zähen Autoklaveneinhaltes geht nach einem aus Benzol bestehenden Vorlauf unverändertes Maleinsäure-anhydrid (18 g) über. Der Destillationsrückstand stellt ein zähes Harz vor, das auch beim Anreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln keine Neigung zur Kristallisation zeigt¹⁰⁾. Bei der Behandlung mit Wasser geht es allmählich in Lösung und wird beim Eindampfen auf dem Dampfbad zunächst wiederum als eine zähe Masse zurückerhalten, die erst beim Verreiben mit Acetonitril sich in eine kristalline Form umwandelt. Der Schmp. des Rohproduktes (212—215°) steigt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril auf 222° (Zers.).

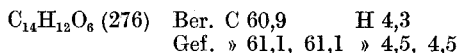


Nach dem Ergebnis der Analyse liegt eine Anhydrid-dicarbonsäure vor, die durch partielle Hydratisierung des aus 1 Mol Cyclohexadien-1,4 und 2 Mol Maleinsäure-anhydrid gebildeten Adduktes (XVIII) entstanden ist.

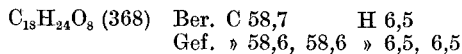
Der Stoff löst sich in Wasser mäßig, in Methanol leicht, in Essigester — auch in der Siedehitze — nur schwer. In kalter Na-bicarbonatlösung löst er sich sofort. Diese Lösung erweist sich gegen eine verd. K-permanganat-lösung als ungesättigt.

Die Ausbeute bei dem beschriebenen Versuch beträgt 10—20 Proc. d. Th. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die optimalen Bedingungen seiner Entstehung wegen der schweren Zugänglichkeit des Cyclohexadiens-1,4 noch nicht endgültig festgelegt werden konnten.

Dianhydrid. Eine Probe der soeben beschriebenen Anhydrid-carbonsäure wird mit Acetyl-chlorid mehrere Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dabei tritt allmählich Auflösung ein. Das beim Abdampfen kristallin zurückbleibende Dianhydrid unterscheidet sich in seiner Kristallform deutlich vom Ausgangsmaterial. Der neue Stoff ist in Acetonitril verhältnismäßig leicht, in kalter Na-bicarbonatlösung dagegen unlöslich. Schmp. 182—183° (aus Essigester-Ligroin).

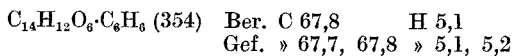


Tetramethylester. Man kocht 0,5 g Anhydrid-säure vom Schmp. 222° mit 10 cem abs. Methanol unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen conc. Schwefelsäure 3½ Stunden unter Rückfluß. Die erkaltete Reaktionsflüssigkeit wird in viel Wasser eingetragen, wobei sich der Tetramethylester sofort kristallin abscheidet. Schmp. 113° (aus Essigester-Ligroin).

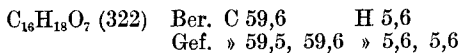


Dimethylester-anhydrid. 0,7 g Anhydrid-dicarbonsäure (entspr. XVIII) vom Schmp. 222° werden mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-lösung übergossen. Die Reaktion verläuft schnell, und das in Äther schwer lösliche Dimethyl-

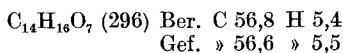
¹⁰⁾ Anmerkung nach beendeter Niederschrift. Bei der Nacharbeitung dieser Versuche mit größeren Materialmengen durch Frl. Dr. M. Schumacher fiel das Primär-produkt der Reaktion, das Dianhydrid XVIII, direkt kristallinisch an. Der Schmelzpunkt dieses mit 1 Mol Benzol kristallisierenden Adduktes liegt bei 104—106°.



ester-anhydrid scheidet sich bereits während der Veresterung kristallinisch ab. Der Schmp., der auch beim Umkristallisieren der Substanz aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin keine Änderung erfährt, liegt bei 128—129°.



Katalytische Hydrierung. Die Anhydrid-dicarbonsäure (entspr. XVIII) vom Schmp. 222° nimmt beim Schütteln in einer Wasserstoff-atmosphäre mit Pt-dioxyd in Eisessig-lösung glatt die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Die dabei entstehende Dihydroverbindung erweist sich als gesättigt gegen eine sodaalkalische K-permanganat-lösung. Schmp. 215° (aus Essigester-Ligroin).



Zur Kenntnis der Diensynthese mit unsymmetrischen Addenden¹⁾

Die Diensynthese des trans-1-Phenyl-butadiens mit Acrylsäure und mit Acrolein.

Von Kurt Alder, Hannfried Vagt und Wilhelm Vogt

(Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Univ. Köln a. Rhein)

(Eingelaufen am 13. August 1949)

Übersicht:

- I. *trans*-1-Phenyl-butadien und Acrylsäure.
- II. Die Konfigurationen der *cis*- und *trans*-2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäuren und ihrer Hydrierungsprodukte.
- III. Die Konfigurationen der Octahydro-phenanthrone.
- IV. *trans*-1-Phenyl-butadien und Acrolein.
- V. *trans*-1-Phenyl-pentadien-1,3 (*trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien-1,3) und Acrylsäure.
- VI. Die Aryl-butadiene und Maleinsäure-anhydrid.

Diensynthesen des 1-Phenyl-butadiens mit Acrolein und Acrylsäure sind bis in die neueste Zeit hinein wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, seit E. Lehmann und W.-Paasche²⁾ fanden, daß die Anlagerung des Kohlenwasserstoffes an Acrylsäure zu einer Phenyl-

¹⁾ Zur Kenntnis der Diensynthese XX. Mitt. XIX. Mitt. A. 564, 120 (1949).

²⁾ B. 68, 1146 (1935).