

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

16. Die Methode der Diensynthese*)

Von Prof. Dr. K. ALDER, Direktor des Chem. Institutes der Universität Köln

Inhalt:

A: Der Gültigkeitsbereich der Reaktion und ihre praktische Durchführung.
 I. Die Dienkomponente.
 II. En-ine, Dien-ine und ψ -Diene als „Dienkomponenten“.
 III. Der philodiene Partner.
 IV. Die praktische Ausführung von Diensynthesen.
 B: Spezieller Teil.
 Die durch Diensynthese zugänglichen Verbindungstypen.

A. Der Gültigkeitsbereich der Reaktion und ihre praktische Durchführung.

Der Versuch, das Gebiet der Diensynthese¹⁾ im Rahmen eines Aufsatzes systematisch zu behandeln, kann nur unternommen werden, wenn sich die Darstellung streng auf einen einzigen Gesichtspunkt beschränkt. Im folgenden wird allein die Anwendbarkeit der Methode für die Aufgaben der präparativen organischen Chemie aufgezeigt. Kinetik und Stereochemie der Diensynthese werden ebensowenig berücksichtigt wie ihre Bedeutung für Analyse und Konstitutionsermittlung. Auch Reaktionen wie die Vierringbildung, die unter Verlagerung von Wasserstoff verlaufende „substituierende Addition“, die Polymerisationen und Mischpolymerisationen, die zu hochmolekularen Gebilden führen, können nicht abgehandelt werden, obwohl ihr Studium durch die Diensynthese in vielen Punkten bedeutsame Anregungen erfahren hat.

Unter Diensynthese fassen wir einen Reaktionstypus zusammen, bei dem nach dem folgenden Schema lediglich einfache Bindungen aufgerichtet und mehrfache Bindungen aufgehoben oder verlagert werden. Das Ergebnis dieses reinen Additionsvorganges, der von keinerlei Atomverschiebungen, insbes. von Wasserstoffverlagerungen begleitet wird, ist ein hexacyclischer Ring:



Um die präparative Bedeutung dieses allgemeinen Schemas, bei dem die Punkte nur mehrwertige Atome, insbes. C-, O- und N-Atome vorstellen sollen, zu erfassen, bedarf es einer Erläuterung. Sie geht davon aus, daß an der Reaktion zwei Addenden beteiligt sind, eine Dienkomponente mit (mindestens) 2 konjugierten Doppelbindungen (allgemeine Mehrfachbindungen) und einem „philodienen“ Partner mit (mindestens) einer Mehrfachbindung.

Der weitaus am genauesten untersuchte Fall, daß alle Atome des obigen Schemas C-Atome vorstellen und daß bei der Diensynthese ein carbocyclischer Sechsring gebildet wird, steht im Mittelpunkt dieser Abhandlung. Aber auch der Aufbau von hexacyclischen Heterocyclen ist namentlich in neuerer Zeit des öfteren beobachtet worden und auch im folgenden berücksichtigt.

I. Die Dienkomponente.

Wir beginnen mit der Dienkomponente und geben zunächst einen Überblick über die verschiedenen Verbindungstypen, die zur Diensynthese geeignet sind.

Die einfachsten Anordnungen des Systems $>C=C=C<$ liegen in den acyclischen Ketten des Butadiens $H_2C=CH-CH_2$ und seiner Homologen und Derivate

*) Beitrag 15 dieser Reihe, Grunimann, „Hydrierungen mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren“, diese Ztschr. 54, 469 [1941].

1) Von älteren systematischen Darstellungen sind zu nennen: K. Alder, Die Methoden der Diensynthese, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2/II, [1938]; C. Ellis: The Chemistry of Synthetic Resins 1938, II, 890; R. Delahy: „La Synthèse Diénique selon Diels et Alder“, Bull. Soc. chim. France [V] 4, 765 [1937]. Allgemeine Zusammenfassungen gibt O. Diels, diese Ztschr. 42, 911 [1929]; Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (A), 195 [1936]; Chemiker-Ztg. 61, 7 [1937]; Fortschr. chem. organ. Naturstoffe. III, Bd. 1, 1039, S. 1. J. Springer, Wien.

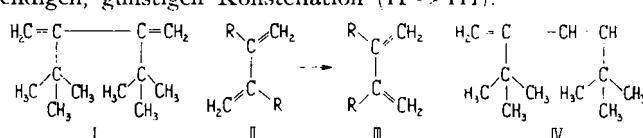
vor. Sie sind, wie im zweiten Teil dargelegt wird, ganz allgemein ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für Diensynthesen. Zwei bezeichnende Ausnahmen sind jedoch hervorzuheben. Beide betreffen die Rolle von Substituenten am konjugierten System.

Während das 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien $H_3C-CH=C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$ sowie das 1,4-Dimethyl-2,3-diäthyl-butadien $H_3C-CH=C(C_2H_5)_2-C(C_2H_5)_2=CH-CH_3$ noch glatt Philodiene addieren²⁾, versagt das 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien $C_6H_5-CH=C(C_6H_5)_2-C(C_6H_5)_2=CH-C_6H_5$.

Hier liegt der Sonderfall einer für die Diensynthese bezeichnenden Regel vor, nach welcher sich Art und Grad der Substitution an den addierenden Gruppen sowohl beim Dien als auch beim Philodien nachhaltig auf die Additions geschwindigkeit auswirken, derart, daß höhere Substitution die Geschwindigkeit herabsetzt oder ganz aufhebt. Diese Feststellung gilt aber nur für die Besetzung der am Additionsprozeß beteiligten Gruppen. Die übrige Größe des Trägermoleküls hat auf die Anlagerungsgeschwindigkeit gar keinen oder nur einen geringen Einfluß.

Die Kenntnis des Einflusses der Substitution auf den Ablauf der Diensynthese bildet für die Beurteilung der Methode eine der allerersten Voraussetzungen; deshalb ist im speziellen Teil auf die Herausarbeitung gerade dieses Momentes besonderer Wert gelegt. Dort finden sich zahlreiche weitere Belege für die eben in allgemeiner Form getroffenen Feststellungen.

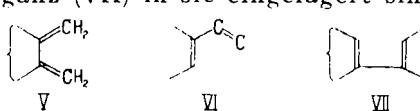
Der zweite Ausnahmefall hängt zwar eng mit dem vorausgegangenen zusammen, bringt aber darüber hinaus noch eine weitere Eigenart des Substituenteneinflusses zum Ausdruck. Gruppen mit großem Volumen in 2,3-Stellung des konjugierten Systems können das Additionsvermögen des acyclischen Dienis vollständig aufheben. 2,3-Di-tert.-butyl-butadien (I) z. B. vermag auch mit den aktivsten Philodienen nicht zu reagieren⁴⁾. Wahrscheinlich verhindern durch Beschränkung der Drehbarkeit geräumige Substituenten an den C-Atomen 2 und 3 die Einstellung der für den Eintritt der Addition notwendigen, günstigen Konstellation (II \rightarrow III).



Für diese Auffassung spricht in sinnfälliger Weise die Beobachtung, daß das 1,3-Di-tert.-butyl-butadien (IV) mit weiter entfernten Substituenten wieder in normaler Weise zur Diensynthese geneigt ist⁵⁾.

Phenylgruppen in 2,3-Stellung des Butadiens rufen nicht den gleichen Effekt hervor wie die tert.-Butyl-Reste. Das 2,3-Diphenyl-butadien zeigt bei der Diensynthese ein normales Verhalten⁶⁾.

Der nach den acyclischen Dienen zu behandelnde zweite Hauptfall einer Anordnung der Konjugation ist dann gegeben, wenn die Doppelbindungen an alicyclische Ringe semiecyclisch angegliedert (V) oder teilweise (VI) oder ganz (VII) in sie eingelagert sind.



2) Backer u. Mitarb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 525 [1934]; 58, 761 [1939]; 60, 557 [1941].

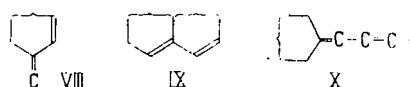
3) Bergmann u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 500, 122 [1933]; J. chem. Soc. [London] 1933, 391; J. Amer. chem. Soc. 62, 1066 [1940].

4) Backer u. Strating, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 643 [1939].

5) Backer u. Strating, ebenda 58, 1069 [1937]; Favorsky, Nazarov, C. r. hebld. Séances Acad. Sci. 196, 1229 [1933]; Bull. Soc. chim. France [5] 1, 46 [1934]; C. 1933 II, 209.

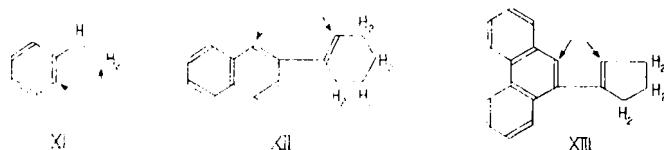
6) Vgl. Kap. B 1 2n.

Diese Gruppierungen sind zu Diensynthesen vorzüglich geeignet. Im speziellen Teil sind zahlreiche Beispiele für Additionen an diese Typen gegeben. Hier interessieren vorerst die Ausnahmen, die bei den folgenden Kombinationen zu beobachten sind:

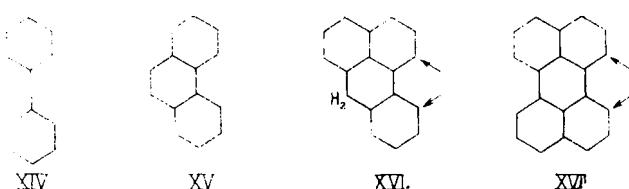


Die beiden erstgenannten Formationen versagen aus einem allgemeinen stereochemischen Grund. Addukte mit Philodienen, die sich von ihnen ableiten, würden der Regel von *Bredt* widersprechen, nach der bei Brückenverbindungen Doppelbindungen von Brückenköpfen nicht ausgehen können. Der Dienstyp (X) sollte zu spirocyclischen Verbindungen führen. Sein negatives Verhalten läßt sich nicht auf allgemeine Erfahrungen zurückführen. Das bisher vorliegende spärliche Beobachtungsmaterial gestattet allerdings noch keine endgültige Aussage.

Die Konjugation zweier Doppelbindungen, deren eine Teil eines aromatischen Systems ist, kann bemerkenswerterweise auch normale Diensynthesen geben. Vor allem sind es die komplizierteren Styrolabkömmlinge, bei denen die Tendenz zu Polymerisationen nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den einfachen Stammkörpern, die als Partner für Diensynthesen eine große Rolle spielen. Styrol (XI), Cyclohexenyl-naphthalin (XII) und Cyclo-pentenyl-phenanthren (XIII) repräsentieren diesen Dienstypus. Die Anlagerungen erfolgen an den markierten Stellen. Sie werden im einzelnen später besprochen⁷⁾.



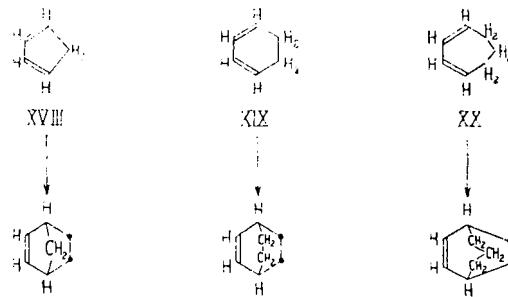
Die Frage, ob auch beide Doppelbindungen des konjugierten Systems aromatischen Systemen angehören können, ist nach dem heutigen Stand der Erfahrung dahin zu beantworten, daß die einfachen Grundtypen wie Diphenyl (XIV) und Phenanthren (XV) zur 1,4-Addition von Philodienen nicht befähigt sind, sondern daß eine starke Massierung von kondensierten Kernen, wie sie im Benzanthren (XVI) und im Perylen-System (XVII) vorliegen, erforderlich ist, um die Bereitschaft zur Anlagerung des Philodiens an den markierten Stellen auszuüben.



Die letzte für die Lage von konjugierten Doppelbindungen noch gegebene Möglichkeit ist die, daß das konjugierte System einem Kern angehört. Das über diesen Fall vorliegende Material ist außerordentlich unfangreich. Es umfaßt alicyclische Ringe verschiedener Spannweite, aromatische und heterocyclische Ringe.

Zur ersten Gruppe gehören das Cyclopentadien (XVIII), das Cyclohexadien-(1,3) (XIX) und das Cyclohepta dien-(1,3) (XX). Diene, die sich von höheren Ringen ableiten, sind wegen ihrer schweren Zugänglichkeit noch nicht auf ihr Verhalten bei Diensynthesen untersucht. Um so reichhaltiger ist das Versuchsmaterial, das über die genannten Typen vorliegt⁸⁾. Sie stehen durchweg ideale Komponenten für Diensynthesen vor. Selbst die kompliziertesten Abkömmlinge dieser Ringsysteme, wie sie in den cyclischen Terpenen, in den Harzsäuren, in den Steroiden und im Thebain auftreten, addieren Philodienen sehr glatt und im Sinne des eingangs aufgestellten Hauptschemas unter Sechsringbildung. Demzufolge entstehen hierbei Systeme mit

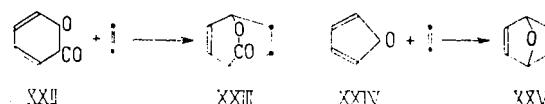
„Brücken“, die im einzelnen einen Hauptteil der späteren speziellen Darstellung bilden:



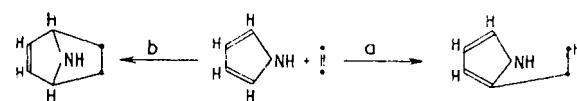
Als Cyclohexadien-(1,3)-Abkömmlinge fungieren auch die Aromaten mit wenigstens 3 linear anellierten Kernen. Es ist das Doppelbindungssystem des zentralen Kernes, an dem sich die Diensynthese abspielt. Auf diese Weise entstehen Brückenringe (XXI) mit besonders ausgeprägten Eigentümlichkeiten, denen ein Kapitel der späteren Ausführungen gewidmet ist⁹⁾.



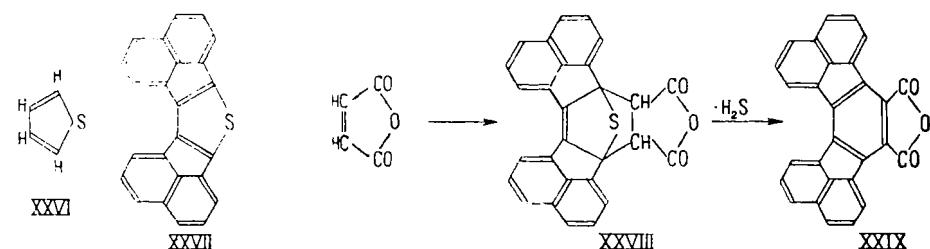
Von den heterocyclischen Dienen zeigen die sauerstoffhaltigen des Cumalins (XXII) und des Furan (XXIV) das Verhalten echter Diene, d. h. sie addieren philodiene Komponenten in 1,4-Stellung unter Bildung bicyclischer Formationen mit Sauerstoffbrücke (XXIII) bzw. (XXV).



Einzelne Züge, die gerade diese Typen von Diensynthesen kennzeichnen, sind im speziellen Teil aufgezeigt¹⁰⁾. Hier muß hervorgehoben werden, daß wir mit diesen Systemen an die Grenze der Gültigkeit des Hauptschemas vorgedrungen sind. Schon das Furan zeigt Neigungen, mit weniger aktiven Philodienen nicht mehr als Dien unter 1,4-Addition zu reagieren, sondern nach dem Schema der „substituierenden Addition“. Diese Reaktionsform (a) ist beim Pyrrol die Regel. Diensynthesen (b) sind bei diesem Heterocyclozus überhaupt noch nicht zur Beobachtung gelangt¹¹⁾:



Abschließend sei das Verhalten der Thiophengruppe bei der Diensynthese in allgemeiner Form gekennzeichnet. Die bekannte Ähnlichkeit, die das einfache Thiophen (XXVI) mit dem Benzol zeigt, spiegelt sich auch hier wieder. Beide Verbindungen zeigen keine Neigung, auch mit den aktivsten Philodienen zu reagieren, weder nach dem Schema der 1,4-Anlagerung, noch nach dem der „substituierenden Addition“. Wie das Benzolsystem beim Übergang zu den höher kondensierten Typen des Anthracens oder Perylens den Charakter eines Diens annimmt, so gewinnt auch die Anordnung des Thiophens, wenn sie in komplexere Systeme eingebettet ist, steigende Reaktionsfähigkeit: Das 2,3,4,5-Di-(1,8-naphthyl)-thiophen (XXVII) läßt sich glatt mit Maleinsäure-anhydrid umsetzen. Das primär anzunehmende Addukt (XXVIII) spaltet glatt H_2S ab und bildet das 3,4,5,6-Di-(1,8-naphthyl)-phthalsäure-anhydrid¹²⁾ (XXIX).



⁷⁾ Vgl. Kap. BI. 2c.

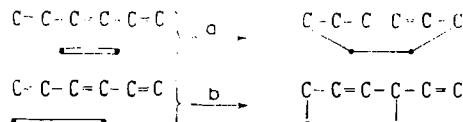
⁸⁾ Vgl. K. Alder, Die Methoden der Diensynthese, I. c. S. 3171ff.

⁹⁾ Clapp, J. Amer. chem. Soc. 61, 2733 [1939].

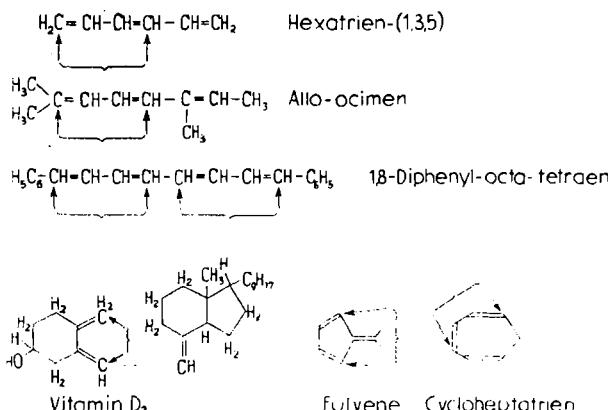
¹⁰⁾ Vgl. Kap. BI. 3d.

Im übrigen ist das über Diensynthesen in der Thiophenreihe vorliegende Material noch so wenig entwickelt, daß diese Gruppe im speziellen Teil nicht vertreten ist.

Neue Fragen ergeben sich, wenn man von Di-enen zu Tri-, Tetra- und Penta-enen übergeht. Treten in diesen Fällen Anlagerungen an den Enden der konjuguierten Systeme ein (a), wie sie etwa bei der Addition von naszierendem Wasserstoff beobachtet werden — oder bleibt das Hauptschema der 1,4-Addition (b) unter Bildung von 6-Ringen auch in diesen Fällen erhalten?



Die Entscheidung über diese Alternative ω , ω' -Anlagerung oder 1,4-Addition ist klar zugunsten der zweiten Möglichkeit ausgefallen. Wir verfügen heute über ein derart reichhaltiges und eindeutiges Versuchsmaterial in dieser Gruppe von Diensynthesen, daß wir die Tendenz zur 6-Ring-Bildung in diesen Fällen als allgemeine Regel ansprechen müssen. Da die Beobachtungen, aus denen diese Tatsache folgt, über den ganzen 2. Teil verstreut sind, mögen sie hier in schematischer Übersicht zusammengefaßt werden. Die Anlagerungen der Philodiene finden stets an den markierten Stellen statt.

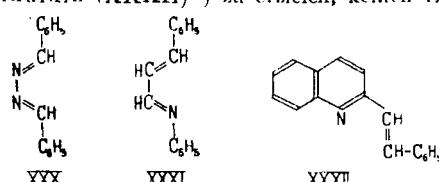


Au welchem Ende der Tri- oder Polenketten die 1,4-Addition stattfindet, hängt, wie das später zu besprechende Beispiel der α - und β -Eläo-stearinsäure zeigt, außer von konstitutiven Faktoren auch von der räumlichen Anordnung der Doppelbindungen ab. Eine Sechsringbildung aber tritt in jedem Fall ein.

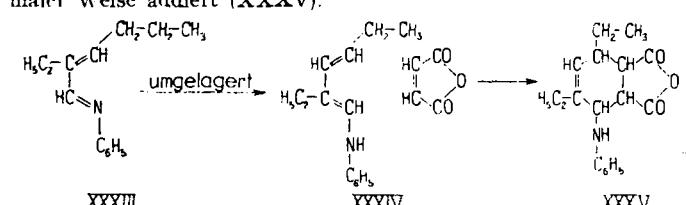
Wenn wir für die Dienkomponente abschließend die Frage aufwerfen, ob an Stelle des bisher ausschließlich betrachteten Kohlenstoffes in das Schema auch andere Atomarten eintreten können, ohne daß es seine Fähigkeit zur Diensynthese verliert, so steht uns zu ihrer Beantwortung vorerst nur ein kleines Erfahrungsmaterial zur Verfügung. Es ist bewiesen, daß die

Gruppen und Philodiene in 1,4-Stellung unter Bildung von heterocyclischen Sechsringen zu addieren vermögen¹³⁾.

Dagegen haben Versuche, entsprechende Umsetzungen mit Benzal-azin (XXX)¹³⁾, Cinnamyliden-anilin (XXXI)¹⁴⁾ und Benzal-chinaldin (XXXII)¹⁴⁾ zu erzielen, keinen Erfolg gehabt.



Bezeichnend für die Tendenz, carbocyclische Sechsringe auszubilden, ist das Beispiel der Diensynthese von 2-Äthyl-hexen-(2)-al-anilin (XXXIII) mit Maleinsäure-anhydrid¹⁵⁾. Hierbei tritt die Addition an das System $\text{---N}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ nicht ein, sondern das Anil läßt sich in das Dien XXXIV um, das dann erst in normaler Weise addiert (XXXV).

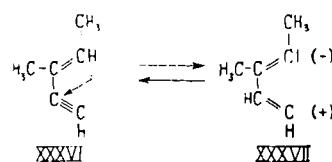


¹³⁾ Vgl. Kap. B II dieses Aufsatzes. ¹⁴⁾ Bergmann, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2811 [1938].
¹⁵⁾ Snyder, Hasbrouk u. Richardson, ebenda **61**, 3558 [1940].

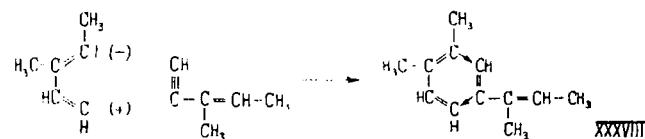
II. En-ine, Dien-ine und ψ -Diene als „Dienkomponenten“.

Die bislang abgehandelten Verbindungstypen waren Diene im eigentlichen Sinne des Wortes. Neuere Beobachtungen zwingen dazu, den Begriff „Dienkomponente“ weiter zu fassen und in diese Reihe auch die En-ine mit der charakteristischen Konjugation von doppelter und dreifacher Bindung >C=C-C=C< aufzunehmen.

Das Verhalten der En-ine bei Diensynthesen ist — dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen eine 1,4-Addition unter gleichzeitiger Verlagerung von Wasserstoff stattfindet. Dieses Ergebnis folgt eindeutig aus der Struktur der Addukte. Über den Verlauf der Anlagerung wird hierdurch eine Annahme nahegelegt, die den Vorzug hat, eine ganze Reihe scheinbar verschiedenartiger Vorgänge unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Nach dieser Vorstellung geht das En-in (XXXVI) primär in die tautomere Form (XXXVII) eines Zwitterions über, z. B.

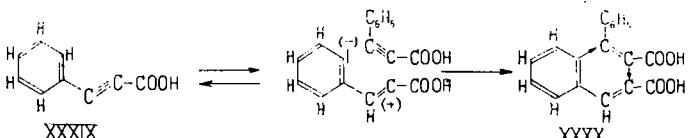


Das Zwitterion (XXXVII) kann sich unter Sechsringbildung an Philodiene anlagern. Um zunächst beim oben gewählten Beispiel zu bleiben: Das 3-Methyl-penten-(3)-in-(1) (XXXVI) geht beim Erhitzen in einen Benzol-kohlenwasserstoff (XXXVIII) über¹⁶⁾, offenbar dadurch, daß sich die zwitterionische Form (XXXVII) an die Acetylenbindung der „Normalform“ des Kohlenwasserstoffs addiert.

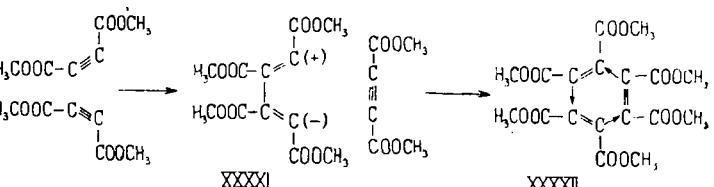


Die Bildung von Styrol aus Vinyl-acetylen geht nach dem gleichen Schema vor sich. Im speziellen Teil sind weitere aufschlußreiche Beispiele¹⁷⁾ über Diensynthesen mit En-inen >C=C-C=C< und auch solche mit Dien-inen >C=C-C-C=C< ausgeführt, die mit den hier eben entwickelten Vorstellungen in bestem Einklang stehen.

Auch die lang bekannte, merkwürdige Beobachtung, daß die Phenylpropiol-säure (XXXIX) beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäure (XXXX) übergeht, gehört offenkundig zu dem hier behandelten Komplex von Beobachtungen.



Zweifellos hängen mit den eben beschriebenen Phänomenen auf das engste auch die eigenartigen Umsetzungen des Esters der Acetylen-dicarbonsäure zusammen, die in neuerer Zeit¹⁸⁾ bekanntgeworden sind. So gelit der Ester mit überraschender Leichtigkeit in den Mellithsäureester (XXXXI) über. Der Vorgang stellt eine Diensynthese der primär aus 2 Estermolekülen gebildeten zwitterionischen Kette (XXXXII) mit einem dritten Estermolekül vor:

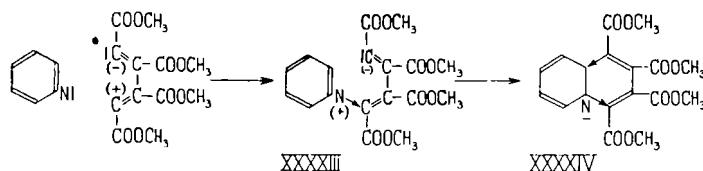


Besonders anschaulich geht die intermediaire Existenz des Zwischengebildes (XXXXII) daraus hervor, daß es unter veränderten Reaktionsbedingungen auch additiv von der >C=N-Gruppe cyclischer tertiärer Basen aufgenommen

¹⁶⁾ Faworski u. Sacharowa, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] **7**, 973 [1937]; **C** 1938 II, 1206.

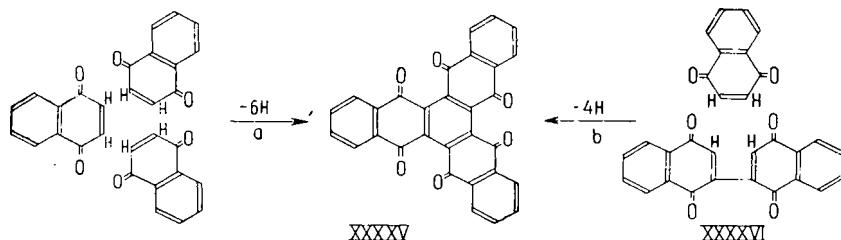
¹⁷⁾ Vgl. Kap. B I, 2c, 8.
¹⁸⁾ Diels u. Alder, Liebigs Ann. Chem. **498**, 16 [1932]; **505**, 103 [1933]; **510**, 87 [1934]. S. auch die späteren Arbeiten von Diels u. Mitarbeitern.

wird. In diesen Fällen konnten sogar „labil Addukte“ isoliert werden, die den ionogenen Charakter der Kette (XXXXI) noch erkennen lassen. Erst nachträglich werden diese Zwischenprodukte in den stabilen Sechsring überführt. Die Anlagerung von Acetylen-dicarbonsäureester an Pyridin, die über das (isolierbare) „labile Addukt“ (XXXXIII) zum Chinolizin-tetracarbonsäureester (XXXXIV) führt, illustriert diese Vorgänge am Einzelfall.



Das Verfahren besitzt präparative Bedeutung für den Aufbau kondensierter heterocyclischer Ringsysteme, bei denen das N-Atom 2 Ringen zugleich angehört.

Abschließend sei in diesem Zusammenhang auch auf den Übergang von Naphthochinon-(1,4) in Triphthaloyl-benzol (XXXXV) hingewiesen¹⁹⁾, der sich in Gegenwart von Pyridin und von Oxydationsmitteln vollzieht. Es erscheint nach den vorliegenden Er-



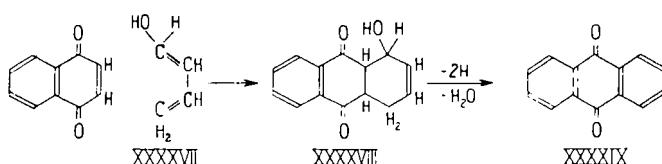
fahrungen nicht ausgeschlossen, daß auch bei dieser Reaktion ähnliche Zwischenprodukte eine Rolle spielen, wie sie oben bei den En-inen und bei den Umsetzungen des Acetylenesters angenommen wurden.

Die Vermutung liegt nahe, daß sich primär das 2,2'-Dinaphthyl-1,4,1',4'-dichinon (XXXXVI) bildet, das durch Diensynthese mit einem dritten Molekül α -Naphthochinon nach Schema b in das Triphthaloyl-benzol (XXXXV) übergeht. Diese Annahme kann jedoch den Vorgang nicht vollständig erklären. Zwar entsteht auch nach b das Triphthaloylbenzol (XXXXV), aber die Reaktion verläuft langsamer als dessen Bildung nach Schema a aus α -Naphthochinon. Offenbar spielen also aktiver Zwischenprodukte als das 2,2'-Dinaphthyl-1,4,1',4'-dichinon (XXXXVI) die ausschlaggebende Rolle.

Diese wenigen Beispiele werden genügen, um erkennen zu lassen, daß die kommende Entwicklung gerade dieses Zweiges der Diensynthese wertvolle präparative Früchte verspricht. Da der Ausbau dieser Gruppe der „En-ine“ sich noch im vollen Fluß befindet, ist sie im speziellen Teil nur in besonderen Fällen berücksichtigt worden.

Die zuletzt dargestellten Beobachtungen leiten bereits über zu der Klasse der „ ψ -Diene“. Hierunter sollen Verbindungen verstanden sein, die erst unter den Bedingungen der Umsetzung in echte Diene übergehen.

So erhält man aus Crotonaldehyd und α -Naphthochinon in benzolischer Lösung und bei Gegenwart von Piperidin Anthrachinon (XXXXIX). Offenbar reagiert der Crotonaldehyd als 1-Oxy-butadien (XXXXVII). Nach bekannten Analogien verliert das Addukt (XXXXVIII) leicht Wasserstoff und Wasser, wobei es in Anthrachinon übergeht.

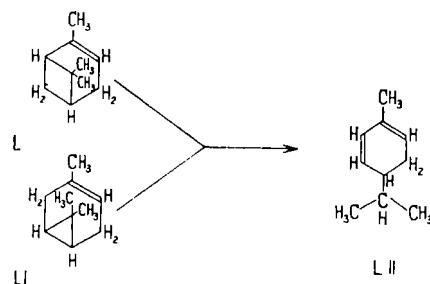


Der Crotonaldehyd und seine Derivate, die wie der α -Chlorcrotonaldehyd und der α -Methyl-crotonaldehyd zu analogen Synthesen verwendet werden²⁰⁾, fungieren hier als typische ψ -Diene.

Als eine weitere Gruppe solcher ψ -Diene sind Verbindungen bekanntgeworden, bei denen eine Doppelbindung mit einem labilen Ring konjugiert ist. Durch Ringöffnung kann sich unter geeigneten Bedingungen eine zweite Doppelbindung herausbilden, wodurch die Voraussetzungen für den Eintritt von Diensynthesen geschaffen werden.

¹⁹⁾ Pummerer, Lürringhaus u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2281 [1937]; **71**, 2569 [1938]; **72**, 1623 [1939].

Die Diensynthese des α -Pinens (I_I) und des Δ^3 -Carens (I_{II}), bei denen diese bicyclischen Olefine zuerst in das cyclische Dien α -Phellandren (I_{III}) übergehen, sind charakteristische Fälle dieser Art²¹⁾.



III. Der philodiene Partner.

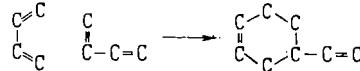
Als philodiene Komponenten kommen in erster Linie Verbindungen mit einer $> \text{C}=\text{C} <$ oder einer $-\text{C}=\text{C}-$ Bindung in Betracht. Die Fähigkeit, Diene anzugelagern, stellt jedoch kein absolutes Reservat dieser Kohlenstoff-Mehrfachbindungen vor. Vielmehr sind auch an die Gruppen $-\text{N}=\text{C}<$, $\text{N}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$, ja sogar an das Sauerstoffmolekül $\text{O}=\text{O}$ Diene im Sinne des Hauptschemas angelagert worden.

Eine umfassende Erfahrung hat gezeigt, daß nicht jede Mehrfachbindung gleich rasch addiert, sondern daß das Aufnahmevermögen in hohem Grade von besonderen konstitutiven Voraussetzungen abhängt²²⁾. Am raschesten addieren die α , β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen. Sie stellen für präparative Arbeiten die wertvollsten Komponenten vor. Als typische Vertreter dieser Gruppe seien das Acrolein $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, die

Acrylsäure $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$, die Maleinsäure $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ und ihr Anhydrid, das p-Chinon und die Acetylen-dicarbonsäure $\text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ herausgestellt. Ihnen schließen sich die Nitrile α , β -ungesättigter Säuren mit der Gruppe $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ und die α , β -ungesättigten Nitro-Verbindungen mit der Gruppe $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{O}$ an.

Diese erste Klasse von Philodienen, von denen im speziellen Teil vielfach die Rede sein wird, ist durch ein gemeinsames Merkmal gekennzeichnet. Die addierende $> \text{C}=\text{C} <$ - bzw. $-\text{C}=\text{C}-$ Bindung ist bei ihnen Teil eines konjuguierten Systems, und die aktivierenden Gruppen (CO, CN, NO₂) besitzen polaren Charakter. Diese beiden Voraussetzungen begünstigen zwar die Anlagerung von Dienen außerordentlich. Für den Eintritt der Reaktion unbedingt erforderlich sind sie jedoch nicht. Das zeigen die folgenden Klassen philodienär Komponenten.

Die $> \text{C}=\text{C} <$ -Bindung in der Anordnung $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ addiert z. B. Diene mit bemerkenswerter Leichtigkeit. Hierach können also Diene eine Doppelfunktion ausüben, indem sie als Dien- und Philodienkomponenten zugleich fungieren:



Die häufig zu beobachtenden Dimerisationen zahlreicher, namentlich einfach gebauter Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen verlaufen durchweg nach diesem Schema. Soweit diese Reaktionen präparativ von Wert sind oder soweit sie störend in den Ablauf von Diensynthesen eingreifen, wird von ihnen später noch die Rede sein.

Dafür, daß das Moment der Konjugation für den philodienär Charakter einer Verbindung nicht ausschlaggebend ist, bieten Verbindungen wie Vinyl-ester $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OCO}-\text{R}$, Vinylchlorid $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, Allylalkohol $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, Vinylsäigsäure $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, Vinylthio-äther $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{S}-\text{R}$ und Vinyl-sulfone $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{R}$ bezeichnende Beispiele²³⁾. Zwar sind

²¹⁾ Hultzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1178 [1939]; vgl. auch Arbusow, ebenda **67**, 563, 569, 1946 [1934]; Lipp-Bredt-Sarelsberg u. Steinbrink, J. prakt. Chem. **149**, 107 [1937].

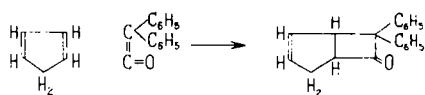
²²⁾ Über eine Systematik der philodienär Komponenten s. Alder u. Rickert, Liebigs Ann. Chem. **543**, 11 [1940].

²³⁾ Alder u. Rickert, Liebigs Ann. Chem. **543**, 1 [1940]; Alder, Rickert u. Windemuth, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2451 [1938].

sie als Philodiene weniger aktiv, d. h. sie addieren langsamer als die α, β -ungesättigten Typen; ihr Additionsvermögen ist jedoch noch für viele präparative Aufgaben vollkommen ausreichend.

Schließlich sind auch noch bei einfachen Kohlenwasserstoffen vom Typus des Propylens $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, die weder über eine Konjugation noch über einen polaren Substituenten verfügen, normale Dien-additionen nachgewiesen worden. Sie verlaufen i. allg. zu langsam, um präparative Bedeutung zu erlangen.

Wenn nach diesen Ausführungen auch die meisten Olefin- und Acetylen-Verbindungen als Philodiene fungieren, so existiert doch eine charakteristische Ausnahme bei den Ketenen. Die $>\text{C}=\text{C}<$ Bindung in der Anordnung $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ addiert zwar Diene; aber diese Additionen sind keine Diensynthesen, sondern führen zu 4-gliedrigen Ringen²⁴⁾, z. B.



Ob die $>\text{C}=\text{C}<$ Bindung in den Allenen $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$, die im Aufbau den Ketenen nahestehen, philodiene Funktionen besitzt, ist noch nicht geprüft.

Den Abschluß dieser Übersicht sollen diejenigen Philodiene bilden, bei denen die addierenden ungesättigten Zentren nicht aus Kohlenstoff sondern aus anderen Atomarten bestehen. Die bislang bekannten Haupttypen sind: die Ester der Azo-dicarbonsäure $\text{ROOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOR}$, die Ester der Imino-bernsteinsäuren $\text{ROOC}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{COOR}$,



das Benzonitril $\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, die Ester der Cyanacidsäure $\text{N}-\text{C}-\text{COOR}$ und die Nitroso-Verbindungen vom Typus des p-Nitroso-dimethyl-anilins $\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Den Abschluß dieser Reihe bildet das O_2 -Molekül.

Die ersten der genannten philodienen Typen werden im speziellen Teil behandelt werden. Nicht berücksichtigt sind allein die Nitroso-Verbindungen und der molekulare Sauerstoff, da sie für präparative Arbeiten noch nicht genügend ausgewertet sind. Vom theoretisch-systematischen Standpunkt aus besitzt insbes. der zweite Fall ein hervorragendes Interesse für die Peroxydbildung vieler, insbes. cyclischer Diene. Hierauf kann im Rahmen dieses Aufsatzes nur hingewiesen werden²⁵⁾.

IV. Die praktische Ausführung von Diensynthesen.

Es gehört zu den charakteristischen Zügen der Diensynthese, daß sich ihre praktische Durchführung überaus einfach gestaltet. Wenn die Reaktionsfähigkeit durch Substituenten nicht allzu sehr herabgesetzt ist, genügt es, die Komponenten in berechneten Mengenverhältnissen und in organischen Lösungsmitteln zusammenzubringen. Dann pflegt in freiwillig verlaufender Reaktion und mit meist quantitativer Ausbeute ihre Vereinigung zu erfolgen. Bei größeren Ansätzen ist für die Ableitung der entwickelten Reaktionswärme Sorge zu tragen²⁶⁾. Hier empfiehlt sich u. U. das Arbeiten in wäßriger Emulsion²⁷⁾, erforderlichenfalls bei Gegenwart von capillaraktiven Stoffen, die wie Alkyl-1-naphthalinsulfosäuren, Schwefelsäureester höherer Fettsäuren, Tauride höherer Fettsäuren, den Lösungsvorgang der Reaktionsteilnehmer in Wasser fördern.

Bei träge reagierenden Systemen führt gewöhnlich das Erhitzen der Komponenten im Druckgefäß mit oder ohne Lösungsmittel zum Ziel. Gestatten es die Beständigkeit und die Flüchtigkeit der Komponenten, dann kann ihre Vereinigung auch im Schnellzfluß herbeigeführt werden.

Der Anwendung höherer Temperaturen zum Zweck der Reaktionsbeschleunigung sind allerdings vielfach dadurch Grenzen gezogen, daß die Diensynthese ein umkehrbarer Vorgang ist und daß die rückläufige Spaltung oft schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen merkliche Geschwindigkeiten erreicht. Es kommt dann zur Ausbildung von Gleich-

gewichten, die sich dem exothermen Charakter der Addition entsprechend mit steigender Temperatur nach der Seite der Addenden hin verlagern²⁸⁾. In diesen Fällen empfiehlt es sich auch, eine der beiden Komponenten in starkem Überschuß einzusetzen und in Lösungsmitteln zu arbeiten, aus denen die Addukte zur Abscheidung gelangen. Auch ihre sofortige Veränderung durch chemische Einwirkung läßt sich in manchen Fällen präparativ auswerten²⁹⁾.

Die Notwendigkeit, u. U. bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten, führt zur Frage nach der Verwendung von Katalysatoren, die die Addition beschleunigen. Hierüber liegen bis jetzt nur sehr spärliche Angaben vor. Trichloressigsäure³⁰⁾ ist für einige, Trimethylamin³¹⁾ für andere Diensynthesen empfohlen worden. Im allg. sind katalytische Einflüsse auf Diensynthesen nur gering³²⁾, und es gehört zu den Eigenarten dieser Vorgänge, daß für ihren Ablauf die Anwesenheit von besonderen „Kondensationsmitteln“ überflüssig ist.

Da viele der verwendeten Diene, unter ihnen namentlich die einfachen Typen, dazu neigen, entweder für sich allein oder zusammen mit dem Philodien nach einem Kettenmechanismus zu hochmolekularen Rein- oder Mischpolymeraten zusammenzutreten, empfiehlt es sich, durch Zusatz geeigneter Inhibitoren (Amine, Phenole, Cu-Salze, elementares Kupfer usw.), diese unerwünschten Konkurrenzreaktionen nach Möglichkeit zurückzudrängen. Die Bildung dimerer Diene allerdings kann durch solche Zusätze nicht beeinflußt werden, da sie selbst eine Diensynthese vorstellt, die im Gegensatz zu den oben genannten Kettenreaktionen gegen katalytische Einflüsse unempfindlich ist.

Die praktische Ausführung von Diensynthesen ist nach dem Gesagten eine einfach durchzuführende Operation und bietet i. allg. keine Schwierigkeiten.

Der Natur des Themas nach müßte der vorliegende Beitrag dieser Reihe wesentlich umfangreicher ausfallen als die übrigen. Ihn aber in dieser Zeitschrift abzudrucken, ist aus räumlichen Gründen unmöglich.

Er wird deshalb in dem Sammelband aufgenommen werden, in welchem der soeben erschienene allgemeine Teil gemeinsam mit sämtlichen anderen Beiträgen dieser Reihe alsbald herauskommen wird. Der spezielle Teil umfaßt allein 28 Seiten im Format dieser Zeitschrift und ist wie folgt aufgegliedert:

B. Spezieller Teil.

Die durch Diensynthese zugänglichen Verbindungstypen.

1. Der entstehende Ring ist carbocyclisch.

1. Einkernige Systeme.

Hydroaromatische Aldhyde, Ketone und Säuren. Diensynthesen mit höheren Fettsäuren.

2. Mehrkernige Systeme.

a) Nicht kondensierte Typen.

a) Di-, Ter- und Quater-phenyl-Reihe. Hocharylierte Verbindungen.

b) Diphenyl-methan-Reihe.

b) Spirocyclische Typen.

c) Kondensierte Typen.

a) Inden- und Fluoren-Reihe.

b) Naphthalin-Reihe.

c) Anthracen- und Naphthacen-Reihe.

d) Phenanthren-, Chrysene-, Picene-, Cyclopentenophenanthren-Reihe, Synthese von Steroiden.

e) Benzanthon-Reihe.

f) Pyren-, 1,12-Benzperylene-, Coronen-, Dibenzororon-Reihe.

3. Systeme mit Brücken.

a) Bicyclo-[1,2,2]-heptan-Reihe.

a) Das Cyclopentadien und seine Derivate als Dienkomponente.

b) Aufbau der Norcampher- und Campher-Gruppe.

c) Kondensierte Ringsysteme mit Brücken.

d) Übergang in die Bicyclo-[1,2,3]-octan-Reihe.

e) Der Cyclopentadienon-Typ als Dienkomponente.

f) Diensynthesen mit Fulvenen. Aufbau von Fulvenecarbonsäuren.

²⁴⁾ Literatur s. bei Alder u. Rickert, Liebigs Ann. Chem. **543**, 15 [1940].

²⁵⁾ Vgl. hierzu die neueste Zusammenstellung bei Bergmann u. McLean, Chem. Reviews **28**, 367 [1941].

²⁶⁾ Die Diensynthesen sind durchweg exotherme Reaktionen. Die entwickelte Reaktionswärme beträgt durchschnittlich 17–19 kcal/Mol.

²⁷⁾ Dötsch u. Alder, Liebigs Ann. Chem. **490**, 247 [1931]; I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 861668; Wingfoot Corp., Amer. Pat. 2217632 u. 2222357.

²⁸⁾ Vgl. insbes. die Diensynthesen der Anthracen-Reihe Kap. BI, 3b.

²⁹⁾ Vgl. Kap. BI, 2c, 5.

³⁰⁾ Wassermann, Franz, Pat. 888454.

³¹⁾ Albrecht, Liebigs Ann. Chem. **348**, 45 [1906].

³²⁾ Wassermann, J. chem. Soc. [London] **1935**, 832.

- b) *Bicyclo-[2,2,2]-octan-Reihe.*
- z) Cyclohexadien und seine Homologen als Komponenten.
- 3) Synthese des Cantharidins und der Cantharsäure.
- y) Cyclohexadien-Derivate und Acetylen-dicarbonsäureester; thermischer Zerfall der Addukte unter Bildung von Benzol-Abkömlingen.
- Δ) Dien synthesen mit cyclischen Terpenen und mit Harzsäuren; die Addukte des α -Terpinens und der Abietinsäure mit Maleinsäureanhydrid als Lackgrundstoffe.
- ε) Dien synthesen in der Sterin-Reihe; Anlagerungen an den Ergosterin-Typus; Synthese des 22-Dihydroergosterins durch reversible Blockierung des konjugierten Systems. „Fraktionierte Dien synthese“ und Isolierung der D-Vitamine. Verlauf der Dien synthese mit Vitamin D₃.

- ζ) Diensynthesen mit Anthracen und höher kondensierten Aromaten.
- η) Diensynthesen mit N-haltigen hexacyclischen Dienen: Additionen an Thebain und an Dihydro-pyridine.
- c) *Bicyclo-[2,2,3]-nonan-Reihe.*
- d) *Verbindungen mit Sauerstoff als Brückenglied.*
 - ζ) Das Furan als Dienkomponente; Aufbau von Endoxo-Verbindungen.
 - η) Diensynthesen mit Cumarinen; das Verhalten des γ -Pyrons bei der Diensynthese.

II. Der entstehende Sechsring ist heterocyclisch.

1. Pyran- und Chroman-Reihe.
2. Pyridin-Reihe.
3. o-Diazin-Reihe.
4. p-Diazin-Reihe.

Eingeg. 8. September 1941. (A. 86.)

Die thermischen Eigenschaften aller Fluorchlor-Derivate des Methans^{*)}

Von Dr. G. SEGER, Kältetechnisches Institut der T. H. Karlsruhe

Die wichtigen Forderungen, die man an ein ideales Kältemittel stellen muß, daß es nicht feuergefährlich und nicht giftig sein soll, wurden von den klassischen Kältemitteln — Ammoniak, Schwefeldioxyd und Chlormethyl — nicht in ausreichendem Maße erfüllt. Grundlegende Arbeiten des belgischen Forschers *F. Swarts* in Gent sowie der Amerikaner *Thomas Midgley* und *Albert L. Henne* zeigten, daß sich verschiedene Fluorchlor-Derivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Kältemittel besonders eignen. Wegen der Vielzahl der möglichen Verbindungen dieser Art kann jedoch in absehbarer Zeit mit genauen Meßwerten der thermischen Eigenschaften aller dieser Derivate nicht gerechnet werden. Für die Beurteilung eines Kältemittels ist jedoch die Kenntnis dieser Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Es wurde daher versucht, durch Wahl geeigneter Koordinaten und geeigneter Näherungsgleichungen aus den gemessenen Werten einiger Methan-Derivate einfache Gesetzmäßigkeiten zu finden, mit Hilfe derer sich die bisher unbekannten thermischen Eigenschaften anderer Fluorchlor-Derivate des Methans bestimmen ließen. Es wurden zu diesem Zweck alle verfügbaren Meßwerte systematisch zusammengestellt und kritisch gesichtet, was vor allem wegen der Widersprüche und der Unstimmigkeiten, die an mehreren Stellen auftraten, erforderlich war.

Dabei konnte zunächst bestätigt werden, daß durch Auftragen der gemessenen Siedetemperatur T_s einer Reihe von Fluorchlor-Derivaten über der Anzahl der Fluor-Atome sich jeweils bei Derivaten mit gleicher Anzahl von

gewicht μ (Abb. 1) ergaben sich für alle Derivate ähnliche einfache Gesetzmäßigkeiten. Auch hier liegen die Siedepunkte der Derivate mit gleicher Anzahl von Wasserstoff-Atomen jeweils angenähert auf Geraden, die unter sich nahezu parallel sind. Mit Hilfe dieser Erkenntnis wurden die im folgenden aufgeführten wahrscheinlichen Werte der Siedepunkte T_s und entsprechend der kritischen Temperaturen T_k (Abb. 2) ermittelt.

Tabelle 1.

Formel	Molekulargewicht	Siedepunkt °C	Krit. Temp. °C
CH_4	16,03	- 161,37	- 82,8
CH_3Cl	50,48	- 25,74	143
CH_2Cl_2	84,93	- 40,0	230
CHCl_3	119,88	- 61,2	263
OCl_4	153,83	- 76,7	283
CH_3F	34,02	- 78	45
CH_2FCl	68,47	- 9	154
CH_2FCl_2	102,92	- 8,9	178
CFCl_3	137,37	- 23,7	198
CH_2F_2	52,02	- 60	67
CHF_2Cl	86,46	- 40,8	96
CF_2Cl_2	120,91	- 29,8	111,5
CHF_2	70,01	- 90	15
CF_3Cl	104,46	- 80,5	30
CF_4	88,00	- 120	- 49

Für die Bestimmung der Flüssigkeitswichte und ihrer Temperaturabhängigkeit wurden nach Sugden die Molekularvolumina am absoluten Nullpunkt additiv aus den Atomvolumina zusammengesetzt. Mit Hilfe des nach Sugden für alle Stoffe ermittelten konstanten Verhältnisses der kritischen Wichte γ_k zur Flüssigkeitswichte γ_0 am absoluten Nullpunkt ergaben sich die kritischen Wichten (Tab. 2).

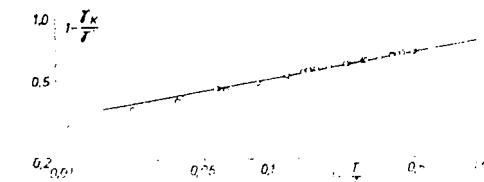


Abb. 3

Wichten (Tab. 2).
Schließlich führte die Anwendung des Korrespondenzgesetzes, nach welchem für alle Stoffe γ_k/γ' eine Funktion von T/T_k sein muß, in recht guter Übereinstimmung mit den Meßwerten (Abb. 3) für alle Derivate auf die gemeinsame Gleichung

$$1 - \frac{\gamma_k}{\gamma'} = 0,73 \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{0,168}.$$

Bei bekanntem γ_k ist somit die Flüssigkeitswichte γ' als Funktion der Temperatur T gegeben. Bei bekannten Werten von γ' läßt sich mit Hilfe des Gesetzes von der geraden Mittellinie die Wichte von trocken gesättigtem Dampf γ'' ebenfalls als Funktion der Temperatur ermitteln.

Tabelle 2.

Werte der kritischen Wichte in kg/l.					
γ_k (gemessen)	γ_k (berechnet)	γ_k (gemessen)	γ_k (berechnet)		
CH ₄	0,1623	0,164	CH ₂ Cl ₂	0,522	0,517
CH ₃ Cl	0,37	0,355	CFCl ₃	0,554	0,565
CH ₂ Cl ₂	--	0,456	CH ₂ F ₂	--	0,422
CHCl ₃	0,496	0,518	CH ₂ Cl ₃	0,525	0,517
	0,516		CF ₃ Cl	0,555	0,572
CCl ₄	0,5576	0,500	CF ₂ F ₂	--	0,516
CH ₃ F	--	0,308	CF ₃ Cl	0,581	0,580
CH ₂ FCl	--	0,443	CF ₃	--	0,593

^{*)} Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 43“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschließlich 17 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 14. März 1942 Sonderpreis von RM. 8.80 statt RM. 4.40. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Wöhrstraße 87.