

eines derartigen Salzes findet vielleicht beim Abkühlen in Lösung statt und würde die interessante Beobachtung P. Waldens, daß eine gelbe Aceton-Lösung von Triphenyl-carbeniumperchlorat bei -191° farblos wird, gut erklären, wenn es sich hierbei nicht um Aufhebung des ionoiden Zustandes überhaupt handelt und bei dieser tiefen Temperatur eine unpolare Verbindung $(C_6H_5)_3C.ClO_4$ entsteht, deren Zustand dem des bei gewöhnlicher Temperatur unpolaren Triphenyl-chlor-methans, $(C_6H_5)_3C.Cl$, entspräche. Da derartige Wanderungs-Möglichkeiten für Salze in festem Zustand nicht bestehen, wird ihre Farbe, wie Walden feststellt, beim Abkühlen auf -191° nicht wesentlich geändert.

330. Otto Diels und Kurt Alder: Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, IV. Mitteilung: Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an arylierte Diene, Triene und Fulvene (Mitarbeitet von Paul Pries).

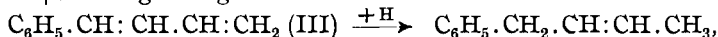
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

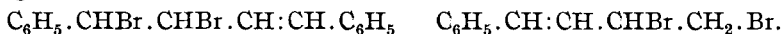
An einem reichen Material konnten wir in unseren früheren Mitteilungen¹⁾ über den Verlauf der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an offene, carbocyclische und heterocyclische „Diene“ berichten. Bei der großen Zahl der auf dem neuen Wege synthetisch bequem zugänglichen Systeme hatten wir nicht in allen Fällen die Frage experimentell geprüft, an welcher Stelle des Moleküls die Anlagerung des Anhydrids an die Diene erfolgt, aber in mehreren Fällen war der Beweis dafür erbracht worden, daß sich die Addition im Sinne des Thieleschen Theorems in 1.4-Stellung abspielt.

Bei der Übertragung der neuen Reaktion auf das Gebiet der arylierten Diene, Triene und Fulvene durfte man aus folgenden Gründen auf das Ergebnis besonders gespannt sein: Einmal besitzen wir nach unseren Beobachtungen im Maleinsäure-anhydrid, wie es scheint, ein besonders fein ansprechendes Reagens auf „konjugierte“ Doppelbindungen. Andererseits war es aber nicht sicher, daß die Anlagerung des Anhydrids an die genannten Stoffe im Sinne der bei den früher studierten Dienen gemachten Beobachtungen verläuft. Denn, während nach den Untersuchungen von F. Straus²⁾ bei der Addition von Wasserstoff an *trans-trans*-1.4-Diphenyl-butadien (I) sich Δ^2 -1.4-Diphenyl-buten(II) bildet:

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$ (I) $\xrightarrow{+H}$ $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.C_6H_5$ (II)
und, wie A. Klages³⁾ gefunden hat, auch 1-Phenyl-butadien (III) Wasserstoff in 1.4 Stellung anlagert:



nimmt nach den Beobachtungen von F. Straus⁴⁾ die Einwirkung von Brom auf die genannten Diene einen anderen Verlauf: Beim 1.4-Diphenyl-butadien wird Brom in Stellung 1.2, beim 1-Phenyl-butadien (III) in Stellung 3.4 angelagert:



¹⁾ I. Mittel.: A. 460, 98 [1928]; II. Mittel.: B. 62, 554 [1929]; III. Mittel.: A. 470, 62 [1929].

²⁾ A. 342, 256 [1905].

³⁾ B. 37, 2310 [1904].

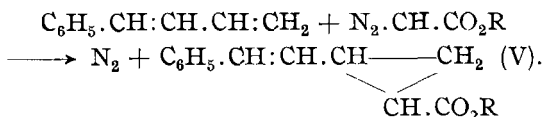
⁴⁾ B. 42, 2866 [1909].

Eine Addition in 1.4-Stellung wurde dagegen bei der Brom-Addition nicht beobachtet. Wohl aber konnten H. Wieland und H. Stenzl⁵⁾ feststellen, daß sich bei der Einwirkung nitroser Gase auf 1.4-Diphenyl-butadien (I) eine Verbindung IV bildet:



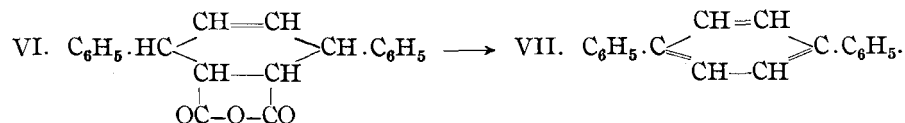
bei der die in ihrer Polarität den Halogenatomen vergleichbaren NO_2 -Gruppen sich in 1.4-Stellung an das Dien angliedern.

Endlich verdienen in diesem Zusammenhange die Beobachtungen von C. von der Heide⁶⁾ Interesse, der beim Studium der Einwirkung von Diazooessigester auf 1-Phenyl-butadien zu einer Verbindung V gelangte, die durch Anlagerung des — durch Abspaltung der zwei Stickstoffatome gebildeten — zweiwertigen Restes $> \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$ in 3.4-Stellung entstanden ist:

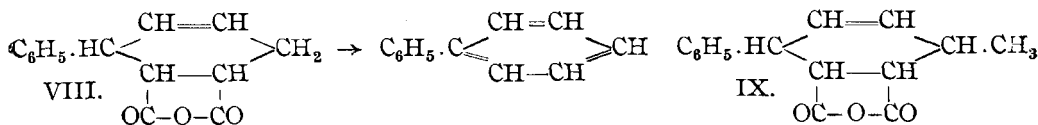


Die Frage, wie sich die Addition von Maleinsäure-anhydrid bei den genannten Di- und Polyenen abspielen würde, erschien uns nicht bloß im Hinblick auf das wechselvolle Bild, das uns die im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen und Erfahrungen entwerfen, sondern auch aus dem Grunde besonders interessant, weil die neue Reaktion sich unter Bedingungen abspielt, die jede Umlagerung ausschließen.

Unsere Versuche haben zunächst zu dem Resultate geführt, daß die „Maleinsäure-anhydrid-Reaktion“ auch bei ihrer Übertragung auf arylierte Diene, Triene und Fulvene in allen Fällen glatt verläuft. Aus 1.4-Diphenyl-butadien (I) erhält man dabei ein Anhydrid VI, das sich durch Behandlung mit Kalk und durch Destillation des hierbei entstehenden Calciumsalzes der entsprechenden Säure mit einem Gemisch von Kalk und Zinkstaub in Terphenyl⁷⁾ (VII) überführen läßt:



Daraus folgt, daß auch in diesem Falle das Maleinsäure-anhydrid sich für seine Verankerung mit dem Dien die 1.4-Stellung auswählt. Dasselbe gilt für seine Anlagerung an 1-Phenyl-butadien (III). Das hierbei entstehende Reaktionsprodukt VIII zerfällt unter den eben angedeuteten Bedingungen ziemlich glatt unter Bildung von Biphenyl:



⁵⁾ B. **40**, 4828 [1907].

⁶⁾ B. **37**, 2101 [1904].

⁷⁾ B. **26**, 1998 [1893], **57**, 739 [1924], **60**, 432 [1927].

Formel XV erscheint an und für sich unwahrscheinlich⁹⁾. Auch sollte eine derartig gebaute Verbindung, da sie noch ein System konjugierter Doppelbindungen enthält, als „Dien“ ein weiteres Molekül Maleinsäure-anhydrid zu binden vermögen, was nicht der Fall ist. Die Annahme der Struktur XVI bietet dagegen nach den zahllosen Erfahrungen, die uns die bisherige Bearbeitung der „Dien“-Synthesen vermittelt hat, nicht nur keine Schwierigkeit, sondern es wird im Gegenteil dadurch ein System zum Ausdruck gebracht, das demjenigen ähnelt, wie es für zahlreiche Vertreter der Terpene und Campher charakteristisch ist. Man wird also gewiß nicht annehmen dürfen, daß seiner Bildung ein Widerstand entgegensteht. Es ist aber auch mit der Möglichkeit einer 1.6-Addition zu rechnen, wobei die Struktur des Additionsproduktes durch Formel XVII wiederzugeben wäre.

Fassen wir das Ergebnis der im vorhergehenden kurz mitgeteilten Beobachtungen zusammen, so wird man sagen dürfen, daß die durch die Maleinsäure-anhydrid-Reaktion neu erschlossenen Gebiete der weiteren Bearbeitung nach jeder Richtung hin lohnende Ziele stecken, und daß sie, davon abgesehen, in theoretischer Beziehung eine sehr wertvolle Ergänzung und Bereicherung des Thieleschen Theorems vorstellen. Die weitere Untersuchung, die nach den verschiedensten Richtungen führt, behalten wir uns vor.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre tatkräftige Unterstützung unseren besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an *trans-trans*-1.4-Diphenylbutadien: Synthese des 3.6-Diphenyl-*cis*- Δ^4 -tetrahydro-phthal-säure-anhydrids.

Werden 5 g *trans-trans*-1.4-Diphenylbutadien mit 2.4 g Maleinsäure-anhydrid vorsichtig zusammengeschmolzen, so tritt unter schwachem Auf-sieden und völliger Entfärbung der orange gefärbten Reaktionsmasse Um-setzung ein, und beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer kompakten, kaum gefärbten Krystallmasse. Zur völligen Reinigung wird das Produkt aus ziemlich viel siedendem Benzol umkrystallisiert und dabei in rein weißen, in ihrem Aussehen an Naphthalin erinnernden Blättchen vom Schmp. 207° erhalten.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Stunden im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° getrocknet.

4.887 mg Sbst.: 14.140 mg CO₂, 2.34 mg H₂O. — 4.994 mg Sbst.: 14.420 mg CO₂, 2.41 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.95, H 5.26. Gef. C 78.91, 78.79, H 5.36, 5.40.

Das Anhydrid ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme nur wenig löslich. Von warmen Alkalien wird es dagegen verhältnismäßig leicht aufgenommen. Permanganat-Soda wird davon sofort reduziert, Brom wirkt dagegen in der Kälte nur langsam darauf ein.

⁹⁾ Anmerk. bei der Korrektur: Der Nachweis von Benzophenon bei Ozonisations-Versuchen, die inzwischen mit dem Additionsprodukt aus 6.6-Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid ausgeführt worden sind, schließt XV und XVII nunmehr mit Sicherheit aus.

Abbau des 3,6-Diphenyl-*cis*- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-anhydrids zum Terphenyl.

7 g des aus Maleinsäure-anhydrid und 1,4-Diphenyl-butadien gebildeten Additionsproduktes werden in wäßriger Suspension durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge in das Natriumsalz der entsprechenden Säure übergeführt. Die wäßrige Lösung dieses Salzes wird in der Wärme mit einem Überschuß von aufgeschlämtem Kalk versetzt und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Beide Anteile werden mit 20 g Kalk und 15 g Zinkpulver innig vermischt und darauf in Portionen von 8–10 g im Quarzrohre trocken destilliert. Bereits nach wenigen Minuten setzt sich an den kälteren Stellen des Rohres ein schwer schmelzbares Sublimat ab. Zur Vervollständigung der Umsetzung setzt man die Operation $\frac{3}{4}$ Stdn. fort, bringt das destillierte Produkt aus dem Rohre heraus und krystallisiert es mehrmals aus einem Gemisch von 2 Tln. Benzol und 1 Tl. Alkohol um. Man erhält so prachtvolle Blättchen, die bei 208⁰ schmelzen.

4.680 mg Sbst.: 16.120 mg CO₂, 2.55 mg H₂O. — 5.032 mg Sbst.: 17.340 mg CO₂, 2.80 mg H₂O.

C₁₈H₁₄. Ber. C 93.91, H 6.09. Gef. C 93.96, 94.00, H 6.10, 6.23.

Eine Mischprobe mit einem uns von Hrn. Prof. Dr. O. Gerngroß¹⁰⁾ freundlichst überlassenen Vergleichspräparate von Terphenyl, sowie mit einer nach der Vorschrift von R. Kuhn und A. Winterstein¹¹⁾ hergestellten Substanz ergab keine Schmelzpunkts-Depression.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an 1-Phenyl-butadien:
Synthese des 3-Phenyl- Δ^4 -*cis*-tetrahydro-phthalsäure-anhydrids.

7.5 g Maleinsäure-anhydrid und 10 g Phenyl-butadien werden auf dem siedenden Wasserbade vorsichtig so lange erhitzt, bis heftiges Aufsieden der Lösung den Eintritt der Reaktion anzeigt. Man unterbricht das Erwärmen, läßt die stürmische Einwirkung zu Ende gehen und erhitzt dann noch — zweckmäßig unter Zusatz einer kleinen Menge Benzol — zur Vervollständigung der Umsetzung etwa 10 Min. auf dem Wasserbade. Das Additionsprodukt beginnt sich gewöhnlich schon in der Wärme als weiße Krystallmasse abzuscheiden, beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem dichten Krystallbrei.

Zur Analyse wurde die Substanz aus hochsiedendem Ligroin unter Benzol-Zusatz umkrystallisiert und hierbei in prachtvollen, rein weißen, harten Krystallnadeln vom Schmp. 120⁰ erhalten.

4.731 mg Sbst.: 12.710 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 4.863 mg Sbst.: 13.085 mg CO₂, 2.28 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.68, H 5.26. Gef. C 73.33, 73.44, H 5.30, 5.25.

Das Anhydrid ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in der Kälte, leicht löslich, schwer löslich dagegen in Wasser, Ligroin und Petroläther. Brom wirkt in der Kälte nicht darauf ein, dagegen wird Permanganat-Soda augenblicklich reduziert.

¹⁰⁾ B. 57, 739 [1924].

¹¹⁾ B. 60, 432 [1927].

Bildung von Biphenyl beim Abbau des aus 1-Phenyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid entstehenden Additionsproduktes.

Aus dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Anhydrid wird zunächst nach der dort angegebenen Vorschrift das Calciumsalz der entsprechenden Säure hergestellt und, mit Kalk und Zinkstaub vermischt, der trocknen Destillation unterworfen. Das niedrig schmelzende Destillat wird zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert und zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt (69°) und die Eigenschaften des Biphenyls. Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat ergab keine Depression. Aus 8 g reiner Ausgangssubstanz wurden etwa 1.5 g Biphenyl erhalten.

4.950 mg Sbst.: 16.975 mg CO₂, 2.83 mg H₂O. — 4.686 mg Sbst.: 16.050 mg CO₂, 2.78 mg H₂O.

C₁₂H₁₀. Ber. C 93.51, H 6.49. Gef. C 93.54, 93.42, H 6.40, 6.64.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an 1-Phenyl-4-methyl-butadien: Synthese des 3-Phenyl-6-methyl-Δ⁴-cis-tetrahydro-*o*-phthalsäure-anhydrids.

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an 1-Phenyl-4-methyl-butadien verläuft unter den oben mitgeteilten Bedingungen, und auch im Aussehen ähnelt das entstehende Additionsprodukt, das bei 158—159° schmilzt, seinem Homologen.

3.468 mg Sbst.: 9.560 mg CO₂, 1.86 mg H₂O. — 3.402 mg Sbst.: 9.330 mg CO₂, 1.80 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.38, H 5.79. Gef. C 74.79, 74.80, H 5.97, 5.92.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an 1.6-Diphenyl-hexatrien.

2 g 1.6-Diphenyl-hexatrien werden mit 1 g Maleinsäure-anhydrid im Reagensglas zusammengeschmolzen. Die sofort lebhaft einsetzende Reaktion ist in kurzer Zeit beendet, was man daran erkennt, daß die zunächst rote Farbe der Schmelze nach hellgelb umschlägt. Das beim Abkühlen kristallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wird zur Reinigung 2-mal aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Es bildet dann farblose, bei 194° schmelzende Krystalle.

5.090 mg Sbst.: 14.950 mg CO₂, 2.54 mg H₂O. — 5.340 mg Sbst.: 15.670 mg CO₂, 2.63 mg H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 80.00, H 5.45. Gef. C 80.06, 80.14, H 5.59, 5.52.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an 6.6-Diphenyl-fulven.

Eine Auflösung molekularer Mengen Maleinsäure-anhydrid und Diphenyl-fulven in Benzol wird 1/2 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei sich die dunkelrote Farbe gewöhnlich etwas aufhellt, ohne jedoch gänzlich zu verschwinden. Der nach dem Abdunsten des Benzols hinterbleibende, schwach gefärbte, kristallinische Rückstand wird zur Reinigung 2-mal aus siedendem Essigester umkrystallisiert. Man gewinnt dabei die neue Verbindung in kaum gefärbten Krystallen vom Schmp. 168°.

4.870 mg Sbst.: 14.380 mg CO₂, 2.13 mg H₂O. — 4.951 mg Sbst.: 14.590 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₃. Ber. C 80.49, H 4.88. Gef. C 80.53, 80.37, H 4.90, 4.97.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an 6,6-Dimethyl-fulven.

10 g Maleinsäure-anhydrid und 10 g Dimethyl-fulven werden in benzolischer Suspension geschüttelt. Bereits nach kurzer Zeit setzt die Reaktion ein, die sich durch lebhaftes Erwärmung kundtut. Durch zeitweiliges Einstellen des Reaktionsgefäßes in Eis vermeidet man eine zu starke Erhitzung, ohne indessen die Reaktion zum Stillstand zu bringen. Gegen Ende der Umsetzung ist die zuerst gelbe Lösung fast völlig farblos geworden, und ein Teil des Additionsproduktes scheidet sich allmählich als farblose, prachtvoll krystalline Masse daraus ab, während sich ein zweiter Anteil davon durch Einengen der Mutterlaugen gewinnen läßt. Die Verbindung bildet farblose, wohlausgebildete Krystalle vom Schmp. 137°.

4.823 mg Sbst.: 12.405 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 5.103 mg Sbst.: 13.210 mg CO₂, 2.73 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₃. Ber. C 70.59, H 5.88. Gef. C 70.15, 70.60, H 6.01, 5.99.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an 6-Styryl-fulven.

Die Vereinigung der beiden in der Überschrift genannten Stoffe vollzieht sich in molekularen Verhältnissen in benzolischer Lösung unter ähnlichen Bedingungen, wie sie im vorhergehenden Abschnitte beim Dimethyl-fulven beschrieben sind. Der Reaktionsverlauf ist im Falle des Styryl-fulvens wegen der großen Unbeständigkeit dieses Kohlenwasserstoffs weniger glatt als dort, die Ausbeute an Additionsprodukt naturgemäß wesentlich geringer. Das letztere bildet schöne, farblose Krystalle, die bei 137—138° schmelzen.

5.249 mg Sbst.: 14.930 mg CO₂, 2.41 mg H₂O. — 5.150 mg Sbst.: 14.630 mg CO₂, 2.37 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.70, H 5.04. Gef. C 77.58, 77.48, H 5.14, 5.15.

331. Otto Diels und Kurt Alder: Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, V. Mitteilung: Über Δ^4 -Tetrahydro-*o*-phthalsäure (Stellungnahme zu der Mitteilung¹⁾ von E. H. Farmer und F. L. Warren: Eigenschaften konjugierter Doppelbindungen, VII.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

In unserer ersten Mitteilung²⁾ über „Synthesen in der hydroaromatischen Reihe“ haben wir ein Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Butadien beschrieben und ihm die Struktur eines Anhydrids der *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-*o*-phthalsäure (I) beigelegt. Da in jener Untersuchung der Nachweis der 1,4-Addition des Maleinsäure-anhydrids an das System des Butadiens im Vordergrund unseres Interesses stand, haben wir uns zunächst damit begnügt, nachzuweisen, daß die dem Additionsprodukte I entsprechende Säure unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in die bekannte und genau studierte *cis*-Hexahydro-*o*-phthalsäure (II) von Baeyer³⁾ übergeht. Wir haben damals nicht verfehlt, darauf hinzuweisen, daß das Anhydrid I auffallenderweise von einem von

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 897.

²⁾ A. 460, 98 [1928].

³⁾ A. 258, 217 [1890].