

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 Δ⁴-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.)

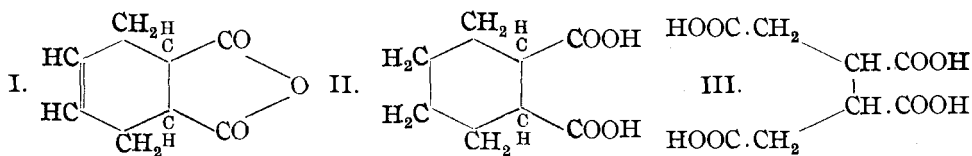
In unserer ersten Mitteilung²⁾ über „Synthesen in der hydroaromatischen Reihe“ haben wir ein Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Butadien beschrieben und ihm die Struktur eines Anhydrids der *cis*-Δ⁴-Tetrahydro-*o*-phthalsäure (I) beigelegt. Da in jener Untersuchung der Nachweis der 1,4-Addition 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].

Baeyer dargestellten und gleichfalls als *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-*o*-phthalsäureanhydrid aufgefaßten Produkte nach seinen Konstanten vollständig verschieden

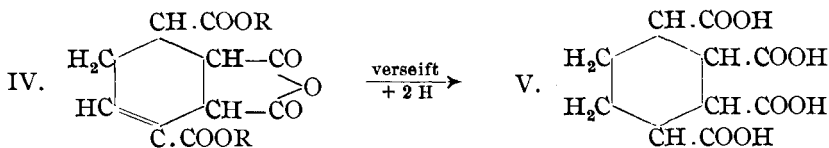


ist. „Worauf dies beruht“, schrieben wir, „vermögen wir mit Sicherheit vorläufig nicht zu sagen, wir werden uns aber bemühen, die Ursache zu ergründen.“

Es hat sich nun herausgestellt, daß bei der Oxydation des von uns gewonnenen Anhydrids (I) mit Permanganat die Butan- α , β , γ , δ -tetracarbonsäure (III) von v. Auwers⁴⁾ entsteht. Dadurch wird die von uns gewählte Formulierung für das Anhydrid mit der Doppelbindung in Δ^4 -Stellung einwandfrei bewiesen.

Diese Untersuchung ist unmittelbar nach der Veröffentlichung unserer I. Mitteilung²⁾ ausgeführt worden. Inzwischen war aber unsere Aufmerksamkeit in der weiteren Entwicklung unseres Arbeitsprogramms durch andere Aufgaben stark in Anspruch genommen, und eine Veröffentlichung des oben mitgeteilten Resultats allein schien uns nicht lohnend. Wir sehen uns indessen jetzt dazu gezwungen durch eine vor kurzem erschienene Mitteilung der HHrn. E. H. Farmer und F. L. Warren¹⁾, deren Inhalt sich ausschließlich im Rahmen der von uns gefundenen und unserer Bearbeitung vorbehaltenen „Dien-Reaktionen“ bewegt. Diese Untersuchung geht aus von dem oxydativen Abbau unseres Additionsproduktes I zur Butan- α , β , γ , δ -tetracarbonsäure und beschäftigt sich weiterhin mit einem Addukt aus 2,3-Dimethyl-butadien, das inzwischen bereits von uns⁵⁾ beschrieben worden ist. Außerdem finden sich darin drei Beispiele für die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung: Sorbinsäure, Muconsäure-ester und α , ϵ -Dibrom- $\Delta^{\beta,\delta}$ -hexadien, deren erstes ebenfalls in unserer letzten Mitteilung bereits enthalten ist.

Für die Verbindung (IV) aus Muconsäure-ester nehmen die Autoren an, daß sie durch Addition des Maleinsäure-anhydrids an die 1,4-Stellung des Esters (unter Verschiebung der Doppelbindung) entstanden ist. Danach käme einer Säure, die durch Verseifung und Reduktion aus dem Additionsprodukt (IV) entsteht, die Struktur einer Hexahydro-prehnitsäure (V) zu:



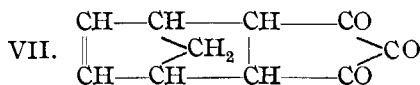
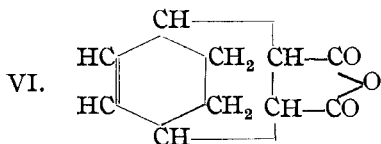
Ein zwingender Beweis für diese Auffassung des Vorganges ist indessen in der Untersuchung nicht erbracht. Die versuchte Überführung von IV in Prehnitsäure ist den Verfassern nicht gelungen, während der negative

⁴⁾ B. 27, 1114 [1894].

⁵⁾ A. 470, 62 [1929].

Verlauf der Dieckmann-Reaktion bei dem Ester von V einen anderen Additionsverlauf nicht mit Sicherheit auszuschließen vermag.

Damit wird aber nach unserer Auffassung das wesentlichste Ergebnis der Untersuchung von Farmer und Warren hinfällig: Der angebliche Beweis für die (von uns bereits beschriebene) Addition von Maleinsäureanhydrid an $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien in 1.4-Stellung unter Bildung der Verbindung VI. Diese Verbindung geht bei der Oxydation in eine vierbasische



Säure über, die mit V identisch ist. Daß aber diese Identität der beiden Säuren für die Struktur VI nicht beweisend ist, ergibt sich unmittelbar aus der Überlegung, daß (z. B.) für den Fall von 1.2-Addition von Maleinsäureanhydrid an Muconsäure-ester und an $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien die entsprechenden Produkte gleichfalls identisch sein müssen.

Wir haben seinerzeit aus der Analogie acyclischer Dien-Kohlenwasserstoffe mit cyclischen auf den gleichen Verlauf der Addition von Maleinsäureanhydrid in 1.4-Stellung geschlossen und für das Addukt die Struktur VI antizipiert; die englischen Autoren bauen ihre Schlüsse auf die Analogie von acyclischen Dien-Kohlenwasserstoffen mit Muconsäure-ester auf, bringen deshalb aber das Problem der Lösung nicht näher. Wir möchten ausdrücklich betonen, daß sich unsere Kritik lediglich auf die Art der Beweisführung erstreckt, das Ergebnis aber nicht berührt. In der Tat ist bereits der sichere Nachweis für die 1.4-Addition von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an aufgelockerte Doppelbindungen aus ganz anderen Vorstellungen heraus und frei von allen unsicheren Voraussetzungen geglückt und wird an späterer Stelle^{6a)} mitgeteilt werden.

Ein anderes Kapitel in der Untersuchung der HHrn. Farmer und Warren beschäftigt sich mit der Konstitution des Additionsproduktes von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien, das wir gleichfalls bereits in unserer I. Mitteilung über „Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe“ beschrieben und dem wir dort — zunächst aus Gründen der Analogie — die Konstitution VII beigelegt haben. Die englischen Autoren berichten über den oxydativen Abbau von VII, der zu einer öligen, vierbasischen Säure führt. Auf Grund von Betrachtungen über die Stabilitätsverhältnisse des Oxydationsproduktes und seiner Ähnlichkeit mit einer von Bergel und Widmann⁶⁾ gewonnenen vierbasischen Säure aus Dicyclopentadien kommen sie zu dem Schluß, daß die 1.4-Addition von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien und damit die Formulierung VII noch unsicher sei.

Wir sind der Ansicht, daß die Autoren besser daran getan hätten, eine von uns auf eine Privatmitteilung ihrerseits hin ausgesprochene Bitte zu erfüllen und ihre Publikation bis zum Erscheinen unserer damals im Druck befindlichen und inzwischen erschienenen ausführlichen III. Mitteilung zurückzuhalten. Dort ist durch die Synthese des Nor-campfers aus Acrolein und Cyclopentadien die 1.4-Addition dieses Kohlenwasserstoffs an aufgelockerte Doppelbindungen mit Sicherheit nachgewiesen worden.

⁶⁾ A. 467, 76 [1928].

^{6a)} vergl. S. 2337 ff. dieses Heftes.

Da wir im übrigen damit beschäftigt sind, die letzten Lücken in der Beweisführung des Verlaufs der Dien-Synthesen auszufüllen, so richten wir an die HHrn. Farmer und Warren die dringende Bitte, in ihren weiteren Mitteilungen „Über die Eigenschaften konjugierter Doppelbindungen“ von denjenigen Vorgängen abzusehen, die offensichtlich in den Bereich der von uns studierten Additionsreaktion fallen.

Oxydation der Δ^4 -Tetrahydro-phthalsäure zu Butan- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetracarbonsäure.

5 g des Additionsproduktes aus Butadien und Maleinsäureanhydrid werden mit 30 g krystallisierter Soda in Wasser aufgelöst. Die auf $\frac{1}{2}$ l verdünnte Lösung wird dann unter Eiskühlung solange mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die Rotfärbung mehrere Stunden bestehen bleibt. Dann wird vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die Lösung des Salzurückstandes in wenig Wasser wird nun nochmals mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die Rotfärbung 1–2 Stdn. anhält. Nach der Zerstörung des überschüssigen Permanganates mit Alkohol auf dem Wasserbade wird das vom Braunstein getrennte Filtrat eingedampft, der hinterbleibende Salzurückstand mit Schwefelsäure angesäuert und die erhaltene Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über konz. Schwefelsäure annähernd zur Trockne gebracht. Nach dem Abpressen auf Ton wird der feste, weiße Rückstand 2-mal mit Essigsäureanhydrid ausgekocht. Die heiß filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen einen feinen, weißen, krystallinischen Niederschlag ab. Er stellt das Dianhydrid der Butan- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetracarbonsäure von v. Auwers⁷⁾ vor und schmilzt unter Aufschäumen und völliger Zersetzung bei 246–248°.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert.

4.568 mg Sbst.: 8.125 mg CO₂, 1.35 mg H₂O. — 4.918 mg Sbst.: 8.745 mg CO₂, 1.46 mg H₂O.

C₈H₈O₈. Ber. C 58.5, H 3.0. Gef. C 48.5, 48.5, H 3.3, 3.3.

Das Dianhydrid geht in siedendem Wasser allmählich in Lösung. Beim Einengen der Lösung im Vakuum-Exsiccator scheidet sich die niedriger schmelzende Form⁸⁾ der Butan- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetracarbonsäure in Form weißer, zu Rosetten vereinigter Nadeln ab. Schmp. 188–189° (v. Auwers gibt für die „n-Säure“ 189° an).

Zur Analyse wurde die Säure auf Ton getrocknet. Sie enthält dann noch 1 Mol. Krystallwasser.

5.180 mg Sbst.: 7.245 mg CO₂, 2.29 mg H₂O.

C₈H₁₀O₈ + H₂O. Ber. C 38.1, H 4.8. Gef. C 38.1, H 5.0.

⁷⁾ B. 27, III4 [1894].

⁸⁾ v. Auwers beschreibt die beiden stereoisomeren Formen der Butan- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetracarbonsäure, ohne die Konfiguration der einzelnen festzulegen. Theoretisch ist aus unserer *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-*o*-phthalsäure (I) die *meso*-Form zu erwarten. Da indessen — wie v. Auwers gezeigt hat — die Umwandlung der beiden Formen leicht zu bewerkstelligen ist, wäre ein Konfigurationswechsel bei der Oxydation bzw. bei der Aufarbeitung des Oxydationsproduktes nicht ausgeschlossen.