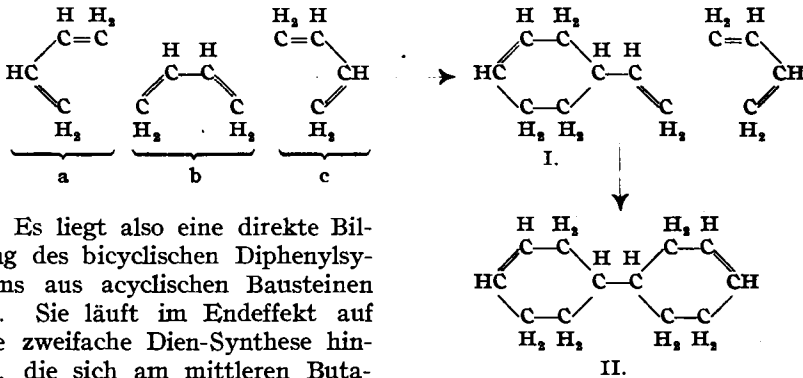


64. Kurt Alder und Hans Ferdinand Rickert: Zur Kenntnis der Dien-Synthese, IV. Mitteil.: Über den Aufbau von Diphenyl- und Fluoren-Ringsystemen; arylierte Äthylene als Olefinkomponenten für Dien-Synthesen.

[Aus d. wissenschaftl. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen.]
(Eingegangen am 3. Januar 1938.)

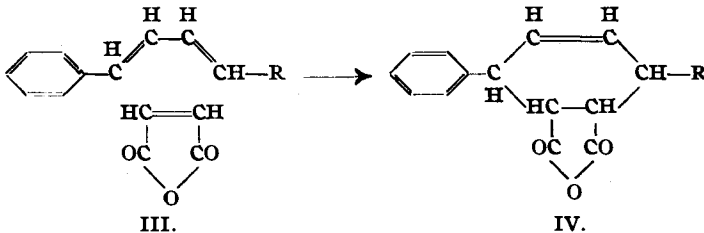
In der voranstehenden Untersuchung wurde der Nachweis erbracht, daß bei der thermischen Polymerisation des Butadiens ein Aufbau des partiell hydrierten Diphenylringes (II) aus drei Mol. Butadien (a, b, c) über die Zwischenstufe des Δ^3 -Vinyl-cyclohexens (I) stattfindet:



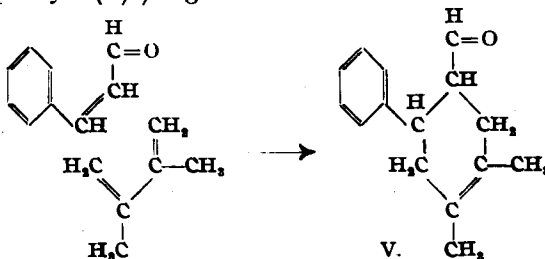
Es liegt also eine direkte Bildung des bicyclischen Diphenylsystems aus acyclischen Bausteinen vor. Sie läuft im Endeffekt auf eine zweifache Dien-Synthese hinaus, die sich am mittleren Butadienmolekül b abspielt.

Mit Hilfe der Dien-Synthese sind wiederholt Synthesen von Diphenyl-Ringsystemen ausgeführt worden.

So führen z. B. die endständig arylierten Butadiene (III) mit Maleinsäure-anhydrid glatt zu den 1.2.3.4-Tetrahydro-diphenyl-dicarbonsäuren-(2.3) (IV)¹⁾.



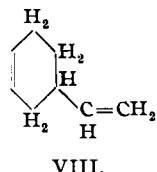
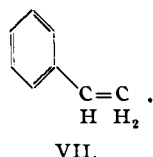
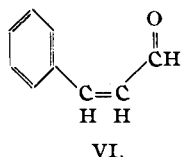
Ein anderer, noch einfacherer Weg zum Diphenyl-System geht vom Zimtaldehyd aus, der bei der Dien-Synthese ebenfalls glatt Derivate des hydrierten Diphenyls (V)²⁾ ergibt:



¹⁾ B. 62, 2081 [1929]; 63, 2662 [1930].

²⁾ A. 470, 89 [1929].

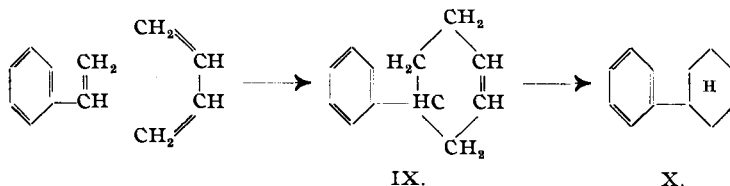
Der Aufbau des Diphenyl-Systems durch Dien-Synthese mit Zimtaldehyd (VI) einerseits und mit Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (VIII) andererseits, drängt die Frage auf, ob auch das Styrol (VII) und seine Homologen und Derivate zu den gleichen Synthesen befähigt sind.



Als Olefin-Komponente für Dien-Synthesen müßte nämlich nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen das Styrol (VII) eine Mittelstellung einnehmen zwischen dem Zimtaldehyd (VI) und dem Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (VIII), insofern nämlich, als ihm zwar der auflockernde Einfluß der O:C-Gruppe des Zimtaldehydes fehlt, seine Doppelbindung jedoch andererseits in Nachbarstellung zu einer (ungesättigten) Phenylgruppe liegt, ein Moment, das bei dem Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (VIII) in Wegfall kommt.

Nachdem nun in der vorangehenden Arbeit die Fähigkeit dieser Vinylgruppe zu Dien-Synthesen nachgewiesen werden konnte, war an sich beim Styrol das gleiche Vermögen in erhöhtem Ausmaße zu erwarten, unter der Voraussetzung freilich, daß sich hier eine Dien-Synthese gegen die damit konkurrierenden Kettenpolymerisationen, die bekanntlich sowohl beim Styrol als auch beim Butadien sehr leicht vor sich gehen, erfolgreich durchsetzen werde.

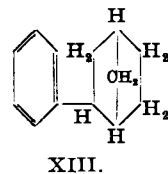
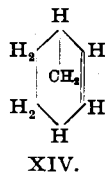
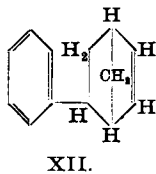
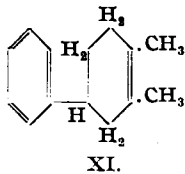
Unsere von solchen Überlegungen ausgehenden Versuche zeigten, daß diese Voraussetzung dann zutrifft, wenn man diese Polymerisationen in bekannter Weise durch Inhibitoren zurückdrängt. Dann treten die erwarteten Dien-Synthesen ein, wie wir zuerst am Beispiel der Anlagerung von Butadien an Styrol zeigen konnten:



Das Additionsprodukt besitzt die Konstitution IX eines 1.2.5.6-Tetrahydro-diphenyls. Es nimmt bei der katalytischen Reduktion glatt die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und geht dabei in Phenyl-cyclohexan (X) über, während es andererseits bei der Dehydrierung mit Selen Diphenyl ergibt, zwei Beobachtungen, die keinen Zweifel daran lassen, daß die Addition von Butadien an Styrol eine Dien-Synthese vorstellt, die sich an der Äthylen-Doppelbindung des Styrols abspielt.

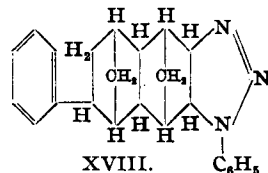
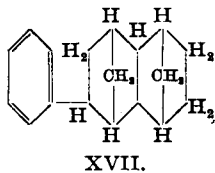
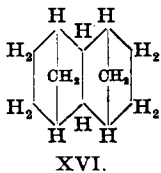
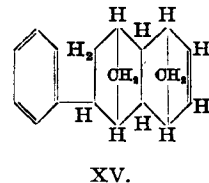
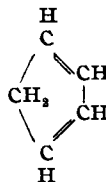
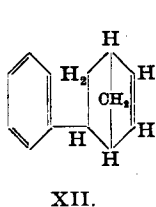
Genau wie das Butadien gehen auch das 2.3-Dimethyl-butadien und das Cyclopentadien mit Styrol Dien-Synthesen ein, wobei im ersten Fall das 3.4-Dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-diphenyl (XI), im zweiten

das 2.5-Endomethylen-1.2.5.6-tetrahydro-diphenyl (XII) entsteht, zwei Kohlenwasserstoffe, die auf diesem Wege zum ersten Male dargestellt werden konnten.



Der Kohlenwasserstoff XII läßt sich auch auffassen als ein phenyliertes Norbornylen (XIV). Wie alle Derivate des Bicyclo-[1.2.2]-heptens geht auch er bei der katalytischen Reduktion mit ungewöhnlicher Leichtigkeit³⁾ unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff über in das gesättigte Phenyl-norbornylen (2.5-Endomethylen-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenyl) (XIII) und gibt mit Phenylazid⁴⁾ glatt das zu erwartende Hydrotriazol.

Auf noch markantere Weise tritt die Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Struktur (XII) des Additionsproduktes von Cyclopentadien an Styrol dadurch hervor, daß die Doppelbindung des Brückenringes verhältnismäßig leicht weitere Dien-Synthesen eingehen kann. Das Normaladdukt XII ist daher stets in beträchtlicher Menge von einem Kohlenwasserstoff begleitet, der zwei Mol. Cyclopentadien auf ein Molekül Styrol enthält, und dem die Konstitution XV zukommt.



Auch der Kohlenwasserstoff XV stellt wie das Primäraddukt XII einen Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Körper vor, was sich außer seiner ungewöhnlich leichten Hydrierbarkeit zu dem XV entsprechenden, gesättigten Kohlenwasserstoff, dem 2-Phenyl-1.4.5.8-bis-endomethylen-dekalin (XVII), auch aus der Tatsache ergibt, daß er mit Phenylazid in ein Hydrotriazol (XVIII) übergeht.

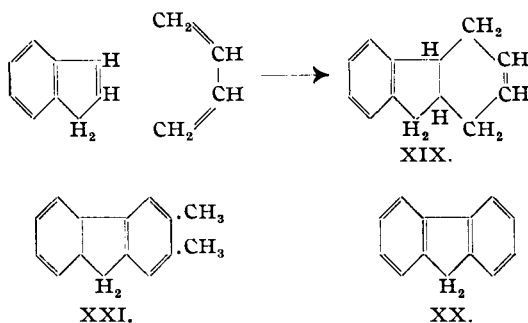
³⁾ Alder u. Stein, A. 485, 226 [1931]; B. 67, 613 [1934].

⁴⁾ Alder u. Stein, A. 485, 211 [1931]; 501, 1 [1933].

Der in mehrfacher Hinsicht interessante Stammkohlenwasserstoff, das 1.4-2.5-Bis-endomethylen-dekalin XVI, als dessen Phenyl-Abkömmling der Kohlenwasserstoff XVII zu betrachten ist, konnte von uns auf einem Wege dargestellt werden, über den wir später berichten werden. Andere Kohlenwasserstoffe, die sich von dem gleichen Ringsystem ableiten, sind das Tricyclo-pentadien (XXIV) und dessen im folgenden beschriebenes Benzoderivat XXV, das wir bei der Dien-Synthese des Indens mit Cyclopentadien aufgefunden haben.

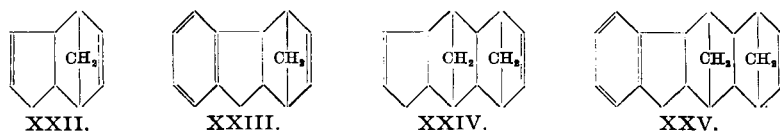
Wie das Styrol verhält sich das Inden beim Erhitzen mit Dien-Kohlenwasserstoffen. Auch hier treten, wie sich leicht zeigen ließ, die erwarteten Dien-Synthesen ein, die in diesem Falle zu partiell hydrierten Fluoren-Derivaten führen.

So ergibt die Addition von Butadien an Inden das Δ^2 -Tetrahydrofluoren (XIX), das bei der Dehydrierung mit Selen glatt in Fluoren (XX) übergeht:

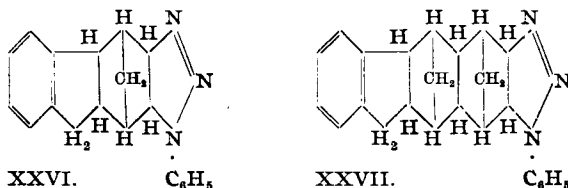


Das Additionsprodukt von 2.3-Dimethyl-butadien an Inden, das sich in analoger Weise aus den Komponenten gewinnen läßt, ergibt bei der Dehydrierung das 2.3-Dimethyl-fluoren (XXI). Es ist bemerkenswert, daß dieser Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt bereits bei der Addition der Komponenten entsteht. Offenbar findet schon dort teilweise eine Dehydrierung des Primäradduktes statt, wobei eine der beiden Ausgangskomponenten, vermutlich das Inden, als Wasserstoff-Acceptor dient.

Schließlich wurde auch in der Indenreihe als dritter Fall die Addition von Cyclopentadien studiert, wobei — in Analogie zu den entsprechenden Vorgängen beim Styrol — die Additionsprodukte von 1 Mol. und von 2 Mol. Cyclopentadien an Inden isoliert werden konnten. Die beiden Kohlenwasserstoffe besitzen die Konstitutionen XXIII und XXV. Sie stellen partiell hydrierte Fluoren- bzw. Benzofluoren-Systeme mit eingebauten Methylenbrücken vor und stehen strukturell in naher Beziehung zum Di-(XXII) bzw. zum Tricyclopentadien (XXIV), als deren Benzoderivate sie anzusehen sind:

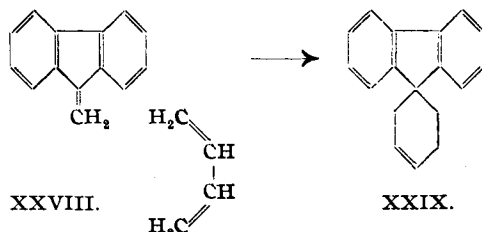


Als Derivate des Bicyclo-[1.2.2]-heptens geben sie beide mit Phenylazid die zu erwartenden Hydrotriazole XXVI und XXVII, die sich vorzüglich zu ihrer Charakterisierung eignen.



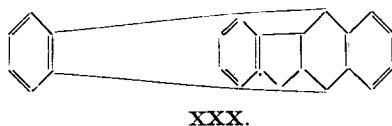
Die in dieser Untersuchung mitgeteilten Beobachtungen zeigen, daß sowohl das Styrol als auch das Inden bei Dien-Synthesen die Rolle von aktiven Olefinkomponenten übernehmen können, und daß die Nachbarschaft der Phenylgruppe die Anlagerungsfähigkeit der Doppelbindung in C_6H_5 .C:C-ähnlich beeinflußt wie die Nähe der C:C-Bindung in dem System C:C.C:C.

Dieses Ergebnis wirft auch Licht auf zwei Beobachtungen, die kürzlich von anderer Seite mitgeteilt worden sind. Wieland und Probst⁵⁾ beschreiben die Addition von Butadien an das Biphenylen-äthylen (XXVIII), wobei sie eine Dien-Synthese an der semicyclischen Doppelbindung und die Entstehung eines spirocyclischen Kohlenwasserstoffes XXIX annehmen:



Wenn auch ein Beweis für die Konstitution XXIX des Adduktes noch nicht vorliegt, so dürfte doch der von Wieland und Probst formulierte Reaktionsverlauf zutreffen, da sich hier ohne Zweifel der aktivierende Einfluß der Biphenylen-Gruppe auf die Doppelbindung in verstärktem Maße geltend macht, wie wir ihn für die Phenylgruppe des Styrols und des Indens sicher nachweisen konnten.

Der andere in diesem Zusammenhang noch zu nennende Fall ist die kürzlich von Mameli⁶⁾ beschriebene Addition von Inden an Anthracen, der — in Analogie zu älteren Beobachtungen⁷⁾ — eine Dien-Synthese des Indens mit dem konjugierten System des mittleren Anthracenringes annimmt und dem „Anthra-indan“ die Konstitution XXX zuerteilt:



Auch diese Annahme erfährt durch die oben mitgeteilten Diensynthesen des Indens eine bedeutsame Stütze.

⁵⁾ A. 530, 276 [1937].

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. 67, 669 [1937].

⁷⁾ A. 486, 191 [1931].

Beschreibung der Versuche.

1) Addition von Butadien an Styrol.

1.2.5.6-Tetrahydro-diphenyl (IX).

104 g Styrol werden unter Zusatz von 1 g Acetylen-dicarbonsäure mit 140 ccm Butadien 14 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Das leicht gefärbte flüssige Reaktionsprodukt wird bei 11 mm destilliert. Man erhält zunächst 45 g dimeres Butadien, dann von 45—98° einen Zwischenlauf (12 g) und schließlich von 98—115° 52 g 1.2.5.6-Tetrahydro-diphenyl (IX). Die höhersiedenden Anteile stellen ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen vor, die nicht näher untersucht worden sind.

Wird eine Probe des 1.2.5.6-Tetrahydro-diphenyls in Essigester mit Pd hydriert, so wird in kurzer Zeit die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das auf diese Weise erhaltene Cyclohexylbenzol (X) hat den in der Literatur angegebenen Sdp.₁₁ 98—100°.

Zur Identifizierung wird eine Probe des Kohlenwasserstoffes mit der gleichen Menge Selen im Rohr bei 350—360° dehydriert. Der hierbei erhaltene feste Kohlenwasserstoff zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 70° des Diphenyls und gibt, mit einem Präparat anderer Herkunft gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

2) Addition von 2.3-Dimethyl-butadien an Styrol.

3.4-Dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-diphenyl (XI).

100 g Styrol werden mit 100 g 2.3-Dimethyl-butadien und 1 g Acetylen-dicarbonsäure 14 Stdn. auf 180° erhitzt. Die Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. liefert analoge Ergebnisse, wie sie oben beim Butadien erhalten werden. Nach einem Vorlauf von 20 g siedet das Addukt der Komponenten, das 3.4-Dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-diphenyl (XI), von 98—130° (67 g). Bei der Wiederholung der Destillation zeigt der Kohlenwasserstoff nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes den Sdp.₁₁ 128—130°.

Die höhersiedenden Öle werden hier in etwas größerer Ausbeute erhalten als beim analogen Versuch mit Butadien.

3) Addition von Cyclopentadien an Styrol (XII u. XV).

100 g Cyclopentadien werden unter Zusatz von 1.5 g Acetylen-dicarbonsäure mit 157 g Styrol 15 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Das dickflüssige Reaktionsprodukt liefert bei der Destillation im Vak. folgende Fraktionen:

I. 50—120° 13 g, II. 120—165° 50 g, III. 165—190° 60 g.

Die Fraktionen II und III werden noch einmal fraktioniert und ergeben dabei die folgende Destillate:

II. 122—124° 26 g, III. 165—175° 42 g.

Fraktion II stellt das Addukt aus beiden Komponenten in molarem Verhältnis, das 2.5-Endomethylen-1.2.5.6-tetrahydro-diphenyl (XII), vor. Der Kohlenwasserstoff nimmt bei der Hydrierung die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Die hydrierte Verbindung siedet bei 123—125°/11 mm.

5.273 mg Subst. (über Natrium destilliert): 17.48 mg CO₂, 4.30 mg H₂O.

C₁₃H₁₈ (172). Ber: C 90.7, H 9.3. Gef. C 90.4, H 9.2.

Hydrotriazol: Der Kohlenwasserstoff XII addiert in der Kälte glatt ein Mol. Phenylazid. Das Hydrotriazol schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 134—135°.

4.246 mg Sbst.: 12.32 mg CO₂, 2.49 mg H₂O. — 3.350, 3.180 mg Sbst.: 0.423. 0.408 ccm N (24°, 753 mm).

C₁₈H₁₆N₃ (289). Ber. C 78.9, H 6.6, N 14.5. Gef. C 79.1, H 6.6, N 14.4, 14.6.

Fraktion III stellt das Additionsprodukt von 2 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Styrol, den Kohlenwasserstoff XV, dar. Bei der katalyt. Hydrierung nimmt dieser gleichfalls die für 1 Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff auf. Die Verbindung siedet dann bei 185—190°/11 mm.

Hydrotriazol (XVIII): Der Kohlenwasserstoff XV addiert erwartungsgemäß sehr schnell Phenylazid. Das Hydrotriazol wird aus Essigester umkrystallisiert und schmilzt bei 217—218°.

4.335 mg Sbst.: 12.86 mg CO₂, 2.76 mg H₂O. — 3.974 mg Sbst.: 0.412 ccm N (24°, 759 mm).

C₂₄H₂₅N₃ (355). Ber. C 81.1, H 7.0, N 11.8. Gef. C 80.9, H 7.1, N 11.9.

4) Addition von Butadien an Inden.

Δ²-Tetrahydro-fluoren (XIX).

25 g frisch destilliertes Inden und 50 ccm Butadien werden im Autoklaven 16 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Anfangsdruck von 20 atü sinkt im Verlauf von einigen Stunden auf 5 atü.

Wird die Reaktionsflüssigkeit unter 11 mm destilliert, so erhält man nach einem Vorlauf, der bis 62° übergeht und aus einem Gemisch von dimerem Butadien und Inden besteht, und nach einem kleinen Zwischenlauf das Additionsprodukt der Komponenten, das Δ²-Tetrahydro-fluoren (XIX) als farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp.₁₁ 116—118°. Ausb. 10 g.

Der Destillationsrückstand (10 g) zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Dehydrierung des Adduktes zu Fluoren (XX): Wird eine Probe des oben beschriebenen Δ²-Tetrahydro-fluorens (XIX) im Einschlußrohr mit der gleichen Gewichtsmenge Selen 30—40 Stdn. auf 350° erhitzt, so geht es glatt in Fluoren (Schmp. 110—112°) über, das im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

5) Addition von 2.3-Dimethyl-butadien an Inden.

50 g Inden und 50 g 2.3-Dimethyl-butadien werden im Autoklaven 14 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Bei der Destillation im Vak. erhält man die folgenden Reaktionen:

I. 60—125° 35 g, II. 125—160° 27 g, III. 160—245° 15 g.

Der Destillationsrückstand ist nur gering.

Fraktion I besteht aus dimerem Butadien und zur Hauptsache aus unverändertem Inden.

Fraktion II stellt im wesentlichen das Anlagerungsprodukt der beiden Komponenten, das 2.3-Dimethyl-tetrahydro-fluoren, vor. Es bildet ein leicht gelb gefärbtes Öl vom Sdp.₁₁ 146—148°.

Dehydrierung zum 2.3-Dimethyl-fluoren (XXI): 3 g des eben beschriebenen Adduktes werden im Rohr mit 3 g Selen 40 Stdn. auf 350°

bis 360° erhitzt. Das feste Dehydrierungsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol farblose Blätter vom Schmp. 125—126°.

4.235 mg Sbst.: 14.41 mg CO₂, 2.76 mg H₂O.

C₁₅H₁₄ (194). Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.8, H 7.3.

Fraktion III ist nicht einheitlich. Bei der Wiederholung der Destillation werden die von 160—180° übergehenden Anteile größtenteils fest. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 125° und geben mit 2.3-Dimethyl-fluoren keine Depression. Der Rest bleibt ölig. Durch Dehydrierung mit Selen wird hieraus noch ein weiterer Anteil an 2.3-Dimethyl-fluoren (XXI) erhalten.

6) Addition von Cyclopentadien an Inden.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe (XXIII u. XXV).

116 g Inden werden mit 66 g Cyclopentadien im Autoklaven unter Zusatz von 1 g Acetylen-dicarbonensäure 15 Stdn. auf 180—190° erhitzt.

Bei der Destillation des flüssigen Reaktionsgemisches im Vak. erhält man die folgenden Fraktionen:

I. 70—78° 43 g (Inden), II. 78—135° 11 g, III. 135—136° 69 g, IV. 136—160° 10 g, V. 160—210° 19 g.

Der dunkelgefärbte Rückstand besteht aus Polymeren des Cyclopentadiens.

Fraktion III stellt das Addukt aus den beiden Komponenten, das 1.4-Endomethylen-tetrahydro-fluoren (XXIII), vor. Es ist durch Addition an Phenylazid charakterisiert und analytisch festgelegt worden.

Hydrotriazol (XXVI): Eine Probe des Kohlenwasserstoffes XXIII wird mit Phenylazid übergossen. Es tritt alsbald eine lebhaftere Erwärmung ein. Das beim Verreiben mit Essigester fest werdende Öl wird aus Essigester umkrystallisiert. Das Hydrotriazol (XXVI) schmilzt bei 189°.

4.197 mg Sbst.: 12.21 mg CO₂, 2.33 mg H₂O. — 3.495, 3.315 mg Sbst.: 0.426 ccm N (25°, 759 mm), 0.412 ccm N (26°, 759 mm).

C₂₀H₁₈N₃ (301). Ber. C 79.7, H 6.3, N 13.9.

Gef. „ 79.4, „ 6.2, „ 14.0, 14.2.

Die Fraktionen IV und V erstarren zum größten Teil krystallinisch. Die festen Anteile stellen den noch mit etwas Tricyclopentadien verunreinigten Kohlenwasserstoff XXV vor. Schmp. 105°.

Hydrotriazol (XXVII): Eine Probe des Kohlenwasserstoffes XXV wird in Essigesterlösung 1 Tag mit etwas Phenylazid stehengelassen. Die abgeschiedene Krystallmasse schmilzt noch unscharf bei 180—190°. Sie wird durch kurzes Aufkochen mit Essigester von den sich rascher auflösenden Anteilen (die wahrscheinlich die Hydrotriazole aus Tri- bzw. Tetracyclopentadien vorstellen) befreit und dann nochmals aus Essigester umkrystallisiert. Das so erhaltene Hydrotriazol XXVII schmilzt bei 225°.

3.862 mg Sbst.: 11.60 mg CO₂, 2.38 mg H₂O. — 3.275, 3.025 mg Sbst.: 0.324 ccm N (29°, 759 mm), 0.305 ccm N (28°, 759 mm).

C₂₅H₂₅N₃ (367). Ber. C 81.7, H 6.8, N 11.4.

Gef. „ 81.9, „ 6.9, „ 11.2, 11.4.