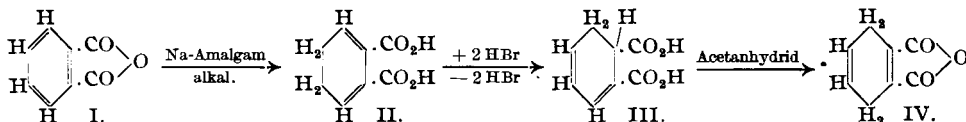


360. Kurt Alder und Karl Heinz Backendorf: Über partiell hydrierte Phthal- und Benzoesäuren. Der Aufbau von 9.10-Dicarbon-säuren des partiell und total hydrierten Naphthalins. Zur Kenntnis der Dien-Synthese (VII. Mittel.*).

(Eingegangen am 20. August 1938.)

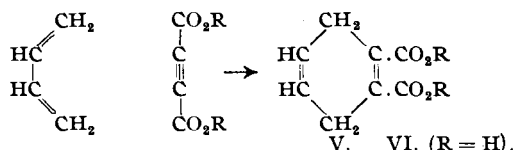
I. $\Delta^{1,4}$ -Dihydro- und Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure.

Die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure ist bislang nur im Rahmen der klassischen Arbeiten A. v. Baeyers¹⁾ auf einem ziemlich weitläufigen und teilweise wenig durchsichtigen Wege in Form ihres Anhydrids (IV) gewonnen worden. Diese Darstellung geht aus vom Phthalsäure-anhydrid (I) und durchläuft die Etappen der $\Delta^{2,6}$ -(II) und der $\Delta^{2,4}$ -Dihydro-phthalsäure (III):



Später gelang es zwar Abati und Minerva²⁾, die Säure auch unter den Reaktionsprodukten nachzuweisen, die bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Phthalsäure-anhydrid in sodaalkalischer Lösung auftreten. Nach beiden Darstellungsmethoden gewonnen, blieb die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure jedoch ein schwer zugänglicher Körper.

Nachdem in neuerer Zeit durch die Methoden der Diensynthese eine große Zahl von Verbindungen mit partiell hydriertem Sechsring und genau definierter Lage der Doppelbindungen zugänglich geworden ist, lag der Gedanke nahe, auch die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure (VI) durch Addition von Butadien an den Acetylen-dicarbon-säureester und nachfolgende Verseifung des Adduktes V aufzubauen:



Den Bemühungen in dieser Richtung war indessen bislang kein Erfolg beschieden³⁾. Wohl hat sich durch Überführung des Adduktes in Phthalsäure die 1.4-Addition als solche nachweisen lassen, aber die Darstellung der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure stieß auf Schwierigkeiten, die allem Anschein nach in der Wanderung der Doppelbindungen bei der alkalischen Verseifung begründet waren⁴⁾.

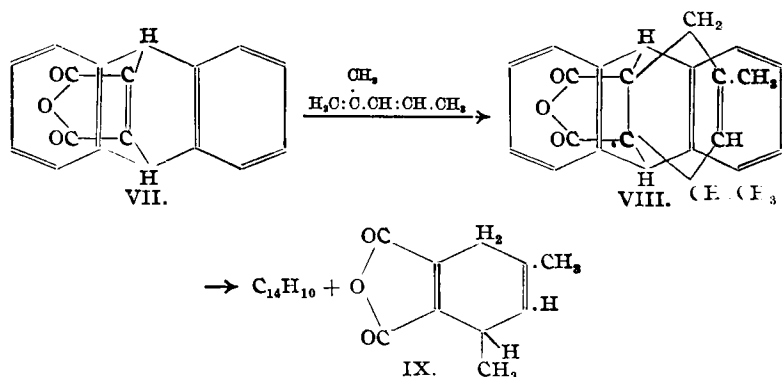
*) Diese Untersuchung wurde im Chem. Institut der Universität Kiel begonnen und im Chem. Institut der Univ. Bonn zu Ende geführt. Sie bildet einen Teil der Dissertation. Karl Heinz Backendorf, Bonn 1938 (vergl. auch A. 535, 101 [1938] u. A. 535, 113 [1938]).
¹⁾ A. 269, 204 [1892].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 38, I, 163 [1908].

³⁾ A. 490, 242 [1931].

⁴⁾ Auch die alkalische Verseifung eines Adduktes aus Dimethyl-butadien und Acetylen-dicarbon-säure-ester verläuft unter Umlagerung und Bildung einer isomeren Dimethyl-dihydro-phthalsäure unbekannter Konstitution (A. 513, 152 [1934]).

Diels und Friedrichsen⁵⁾ haben dann für die Darstellung einer Dimethyl- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-phthalsäure ein modifiziertes Verfahren vorgeschlagen. Danach wird eine unmittelbare Vereinigung der Komponenten dadurch umgangen, daß man den Acetylen-dicarbonsäure-ester an Anthracen addiert und an das Addukt, das in Form seines Anhydrids (VII) verwandt wird, Dimethyl-butadien anlagert. Die thermische Spaltung des Adduktes VII lieferte neben Anthracen Dimethyl-dihydrophthalsäure-anhydrid (IX). Der Versuch, dieses Verfahren zur Darstellung von $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure auf das Butadien zu übertragen, scheiterte daran, daß die thermische Spaltung nicht den erwarteten Verlauf nahm. Das entsprechend Formel VIII gebaute Addukt, bei dem die Methylgruppen durch Wasserstoff ersetzt sind, zerfällt nicht in Anthracen und $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure, sondern geht, wie Diels und Friedrichsen⁶⁾ mitteilen, unter Disproportionierung in 9,10-Dihydro-anthracen und Phthalsäure über. Eine Darstellung der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure ist auf diesem Wege nicht durchgeführt worden⁶⁾.



Da wir für andere Arbeiten größere Mengen von $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure benötigten, haben wir uns um eine einfache Darstellung der reinen Verbindung erneut bemüht und mit Erfolg auf die Addition von Butadien an Acetylen-dicarbonsäure zurückgegriffen. In der Erkenntnis, daß die älteren Versuche an der alkalischen Verseifung der Ester-Addukte gescheitert waren, gingen wir von der freien Säure aus und verwandten als Ausgangsmaterial eine rohe Acetylendicarbonsäure, wie sie bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Dibrombernsteinsäure anfällt. Wir fanden, daß diese Säure in Dioxanlösung bei 170–180° glatt Butadien addierte und dabei in befriedigender Ausbeute das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure (IV) lieferte. Es kann sehr leicht von zwei gleichzeitig entstandenen

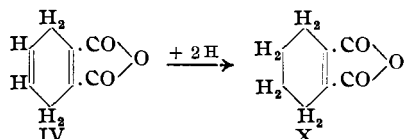
⁵⁾ A. 513, 145 [1934].

⁶⁾ Die Angabe der HHrn. Diels u. Thiele in den einleitenden Sätzen ihrer Abhandlung B. 71, 1173 [1938] über die Bildung der Dihydrophthalsäure bei dieser Reaktion beruht offensichtlich auf einer Verwechslung mit der in analoger Weise erfolgten Darstellung einer Dimethyl-dihydro-phthalsäure. Bei dieser Reaktion hatten Diels u. Friedrichsen ein Gemisch von 1.1- und 1.3-Dimethyl-butadien angewandt und die Struktur des Adduktes IX nicht bestimmt (vergl. A. 513, 146, Anm. 1 [1934]); die Stellung der Methylgruppen in den Formeln VIII und IX ist daher willkürlich angenommen.

und in den Abschnitten II und III näher beschriebenen Reaktionsprodukten abgetrennt und so in hervorragender Reinheit erhalten werden.

Das auf diesem Wege gewonnene $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV) zeigt einen wesentlich höheren Schmelzpunkt (147⁰) als das Präparat A. v. Baeyers (134⁰), während die auf beiden Wegen gewonnenen freien Säuren in ihren Schmelzpunkten übereinstimmen (153⁰).

Da wir für unsere Arbeiten auch die einfach ungesättigte Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure benötigten, haben wir die katalytische Hydrierung des $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrids (IV) durchgeführt. Unter gewöhnlichem Druck verläuft die Hydrierung selektiv und kommt zum Stillstand, wenn die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen ist. Das Reduktionsprodukt ist das Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (X), das v. Baeyer⁷⁾ seinerzeit durch Destillation der Hydropropyromellitsäure erhalten hatte, und das jetzt gleichfalls bequem zugänglich ist:



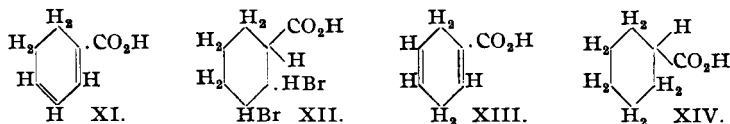
II. $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure.

Bei der Addition von Butadien an die (rohe) Acetylendicarbonsäure gelang es uns, in geringer Ausbeute eine zweite Verbindung rein darzustellen. Sie ist eine Mono-carbonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ und liefert mit Diazomethan einen Methylester, der den unverkennbaren Geruch hydrierter Benzoesäureester besitzt.

Es sind bislang zwei Dihydrobenzoesäuren vom Schmp. 94⁰ und vom Schmp. 73⁰ in der Literatur beschrieben.

Die erste von ihnen steht in ihrer Konstitution fest. Es ist die $\Delta^{1,3}$ -Dihydro-benzoesäure (XI), die Eichengrün und Einhorn⁸⁾ aus dem Anhydroekgonin-dibromid erhalten haben.

Die Struktur der zweiten Dihydrobenzoesäure ist unsicher. Sie entsteht nach Aschan⁹⁾ aus dem Dibromid der Δ^2 -Tetrahydro-benzoesäure (XII) durch Abspaltung von HBr unter Wanderung der Doppelbindungen in unbekannte Stellungen:



Die von uns dargestellte Dihydrobenzoesäure vom Schmp. 123⁰ ist sicher mit keiner der beiden bereits beschriebenen identisch, und es unterliegt kaum einem Zweifel, daß sie die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure (XIII) vorstellt. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt sie mit großer Leichtigkeit 4 Atome Wasserstoff auf und geht dabei in die Hexahydro-benzoesäure (XIV) über.

⁷⁾ A. **166**, 346 [1873]; **258**, 206 [1890].

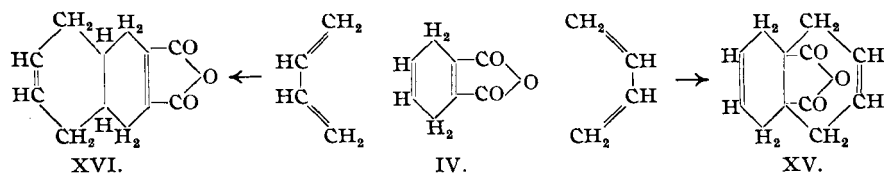
B. **23**, 2886 [1890]; **26**, 454 [1893].

⁹⁾ B. **24**, 2622 [1891].

Die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoessäure tritt unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nur als Nebenprodukt in untergeordneter Menge auf und verdankt ihre Entstehung wahrscheinlich einer geringfügigen Verunreinigung der benutzten Acetylendicarbonsäure mit Propiolsäure oder einer teilweisen Decarboxylierung der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

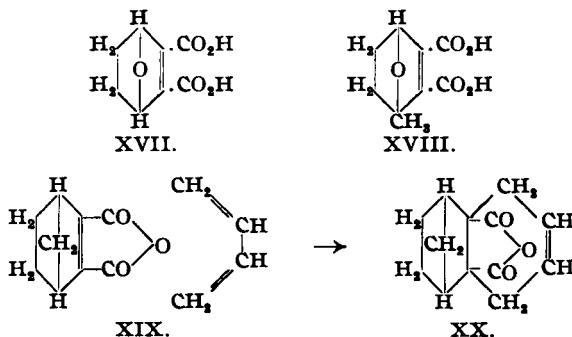
III. $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-, Δ^2 -Oktalin- und Dekalin-dicarbon-säure-(9.10).

Als zweiter Begleiter der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure tritt bei der Diensynthese der Acetylendicarbonsäure mit Butadien eine Verbindung auf, die sich dank ihrer Löslichkeitsverhältnisse leicht abtrennen und rein darstellen läßt. Die Analyse ergibt, daß sie 2 Mol. Butadien auf 1 Mol. Acetylendicarbonsäure enthält. Die Bildung eines Anhydrids und eines Dimethylesters beweist ihren Charakter als Dicarbonsäure, und die katalytische Hydrierung ergibt eindeutig die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen. Zusammensetzung und Eigenschaften der neuen Verbindung legen die Vermutung nahe, daß sie sekundär durch eine zweite Diensynthese des primär gebildeten $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrids (IV) mit überschüssig angewandtem Butadien entstanden ist. Die Richtigkeit dieser Annahme ließ sich leicht bestätigen. Unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei der Addition von Butadien an Acetylendicarbonsäure angewandt werden, addiert auch das $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV) ein Mol. Butadien unter Bildung des gleichen Dicarbonsäure-anhydrids, das dort als zweites Hauptprodukt gefaßt wurde. Für die Formulierung kommen demnach zwei Möglichkeiten in Betracht:



Im ersten Fall ist die Verbindung als $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-säure-(9.10)-anhydrid (XV), im zweiten als $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid (XVI) aufzufassen. Von diesen beiden Möglichkeiten hat die erste von vornherein den größeren Grad von Wahrscheinlichkeit. In diesem Fall addiert das $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV) als substituierte Maleinsäure, im anderen als einfaches Cyclohexen. Während diese zweite Möglichkeit bislang noch nicht nachgewiesen worden ist, liegen für den ersten Fall schon eine Reihe von Beispielen vor. So haben kürzlich Alder und Backendorf¹⁰⁾ die Addition von Butadien an die 3.6-Endoxo- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure (XVII) und an die 3-Methyl-3.6-endoxo- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure (XVIII) ausgeführt, zwei Beobachtungen, die wir inzwischen durch die Diensynthese des 3.6-Endomethylen- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure-anhydrids (XIX) mit Butadien, die zu dem Anhydrid (XX) der 5.8-Endomethylen- Δ^2 -oktalin-dicarbon-säure führt, ergänzen konnten:

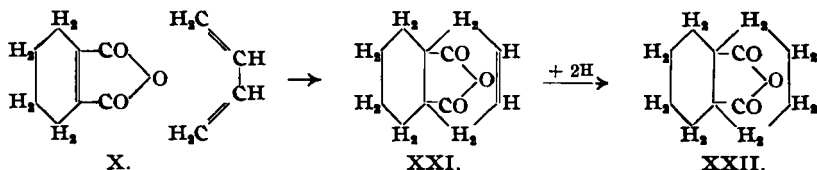
¹⁰⁾ A. 535, 106 [1933].



Machen bereits diese Erfahrungen die Formel (XV) eines $\Delta^{2,6}$ -Hexalindicarbonsäure-(9.10)-anhydrids für das Addukt von $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure und Butadien sehr wahrscheinlich, so erheben die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen diese Auffassung zur Gewißheit.

Bei der katalytischen Reduktion des Dicarbonsäure-anhydrids werden ohne Unterschied in der Geschwindigkeit glatt beide Doppelbindungen reduziert. Nach den oben in Absatz I dargestellten Erfahrungen bei der Hydrierung der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure, wo unter gleichen Bedingungen nur die Doppelbindung in Δ^4 -Stellung erfaßt wird, müßte ein solches Verhalten dann unverstänlich bleiben, wenn dem Anhydrid die Formel XVI zukäme. Die perhydrierte Verbindung ist mithin als Dekalindicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (XXII) anzusprechen.

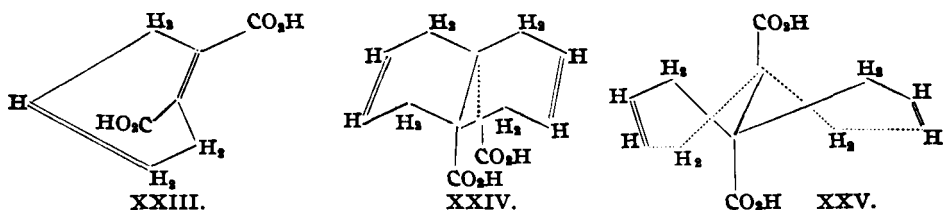
Noch eindeutiger geht die 9.10-Stellung der Carboxylgruppen in den Anhydriden der zweifach ungesättigten Dicarbonsäure XV und der perhydrierten Säure XXII aus der folgenden Beobachtung hervor: Es ist uns gelungen, auch an das Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (X) 1 Mol. Butadien anzulagern und auf diese Weise zu dem Anhydrid der Δ^2 -Oktalindicarbonsäure (XXI) zu gelangen, für das die 9.10-Stellung der Carboxylgruppen feststeht. Die katalytische Hydrierung dieses Anhydrids führt zu dem gleichen Anhydrid (XXII), das auch durch totale Hydrierung des Anhydrids XV der Hexalinreihe erhalten wird. Aus dieser Identität folgt die 9.10-Stellung der Carboxylgruppen in beiden Verbindungen.



Schließlich bestätigen auch die Ergebnisse der Dehydrierung des Adduktes aus 2 Mol. Butadien und 1 Mol. Acetylen-dicarbonsäure mit Selen die Formulierung (XV) eines $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrids. Dabei entsteht Phthalsäure-anhydrid. Es findet also offenbar bei der Dehydrierungstemperatur eine reversible Diensynthese statt, bei der 1 Mol. Butadien wieder abgespalten und die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure regeneriert wird, die der Dehydrierung zur Phthalsäure anheimfällt. Nach den für die Dehydrierung und die Pyrolyse von mehrkernigen Verbindungen vorliegenden Erfahrungen ist dieser Übergang für eine Verbindung mit der Struktur XV verständlich, während er für ein Dicarbonsäureanhydrid von der Formel XVI etwas Ungewöhnliches vorstellen würde.

Sterisch leiten sich die drei Säuren (XV), (XXI) und (XXII) vom *cis*-Dekalin-Typus ab, da sie alle glatt wohldefinierte, monomolekulare Anhydride geben. Die Anlagerungen von 1 und 2 Mol. Butadien an die Acetylen-dicarbonssäure sind reine *cis*-Additionen und stellen somit weitere Belege für das sterische Grundprinzip vor, das die Diensynthese beherrscht¹¹⁾.

Dieser Additionsverlauf hat für die Anlagerung des ersten Moleküls Butadien an die Acetylen-dicarbonssäure nichts Auffälliges, da eine *trans*-Form (XXIII) der $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadien-dicarbonssäure bisher nicht bekannt geworden und wohl auch kaum existenzfähig ist. Dagegen ist die Bildung einer reinen *cis*-Form (XXIV) bei der Addition des zweiten Moleküls Butadien an die Acetylen-dicarbonssäure, genauer also die Addition von Butadien an die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure, keine Selbstverständlichkeit mehr, da hier nach Modellbetrachtungen die Existenz einer *trans*-Form (XXV) zu erwarten ist:



Es ist vorauszusehen, daß diese *trans*-Form mit Hilfe der üblichen Methoden aus dem *cis*-Isomeren nicht zu erhalten ist, da bei Verbindungen vom Strukturtypus XXIV die konstitutiven Voraussetzungen für die Umlagerungsfähigkeit einer Carboxylgruppe nicht mehr erfüllt sind. Beide Carboxylgruppen sind an tertiäre C-Atome gebunden und besitzen kein H-Atom in α -Stellung zur Carboxylgruppe, wodurch die Möglichkeit einer intermediären Enolisierung und damit auch diejenige einer sterischen Umlagerung entfällt.

Das Experiment hat diese Voraussage bestätigt. Der Dimethylester der Dicarbonssäure (XXIV) liefert auch nach stundenlanger Behandlung mit Natriummethylat die unveränderte *cis*-Form zurück.

Durch die Synthese der Dicarbonssäuren des $\Delta^{2,6}$ -Hexalins, des Δ^2 -Oktalins und schließlich des Dekalins mit 9.10-ständigen Carboxylgruppen ist eine Reihe von anderen Derivaten der genannten Kohlenwasserstoffe mit gleicher Stellung der Substituenten zugänglich geworden, die für die Erforschung dieser Ringsysteme in mehrfacher Hinsicht von Interesse sind. Wir beabsichtigen auf diese Anwendungen später zurückzukommen.

Auch den Ausbau des vereinfachten Verfahrens zur Darstellung von $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthal- und $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoessäuren, insbesondere nach der Seite substituierter Typen, möchten wir uns vorbehalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

¹¹⁾ Alder u. Stein, Angew. Chem. 50, 511 [1937].

Beschreibung der Versuche.

Acetylendicarbonsäure und Butadien.

60 g Acetylendicarbonsäure, wie sie bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus Dibrombernsteinsäure anfällt, werden in 170 ccm heißem Dioxan aufgenommen. Man füllt diese heiße Lösung in einen Autoklaven ein, scheidet durch starkes Abkühlen in einer Kältemischung die Acetylendicarbonsäure in feinkristalliner Form wieder ab und trägt in diesen Brei einen Überschuß (100 ccm) Butadien ein. Nach kräftigem Umrühren wird der Autoklav 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt das Manometer keinen oder nur einen geringen Druck an.

Der Inhalt des Autoklaven, ein dunkelgefärbtes, nach dimerem Butadien riechendes Öl, wird zunächst unter Normaldruck destilliert, bis das Dioxan und das dimere Butadien übergegangen sind. Alsdann destilliert man unter 12 mm weiter und erhält in einem Intervall von etwa 80—150° (Hauptanteil 142—145°) 45—50 g eines Destillates, das in der Vorlage sofort zu einer harten Krystallmasse erstarrt.

Man nimmt diese in heißem Essigester auf. Beim Erkalten krystallisieren 20—25 g des Anhydrids der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure (IV) in Form von großen, farblosen Tafeln (Schmp. 147°) aus. Durch schrittweises Einengen der Mutterlauge lassen sich noch 5—10 g der gleichen Verbindung in reiner Form isolieren. Ihre nähere Charakterisierung erfolgt weiter unten.

Die konzentrierten Essigester-Mutterlauge enthalten zur Hauptsache als zweites, in diesem Ester leichter lösliches Umsetzungsprodukt, das Anhydrid der *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbonsäure-(9.10) (XV). Diese Verbindung wird zweckmäßig über die freie Säure rein dargestellt. Zu diesem Zwecke dampft man die Essigestermutterlauge im Vak. zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in heißer Sodalösung auf, wozu längeres Kochen erforderlich ist. Beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung scheidet sich die freie *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbonsäure-(9.10) als farblose Krystallmasse ab (Rohprodukt 15—20 g), die nach dem Umkrystallisieren aus viel Acetonitril in Form von glasharten farblosen Prismen erhalten wird. Schmp. 225° unter Aufschäumen.

Aus den Destillationsrückständen der ersten Destillation der Reaktionsprodukte läßt sich, am besten ebenfalls über das Natriumsalz, noch ein kleinerer Anteil an *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbonsäure isolieren.

Das dritte bei der Umsetzung von Acetylen-dicarbonsäure mit Butadien auftretende Reaktionsprodukt, die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure (XIII), ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und reichert sich daher in den Mutterlauge der beiden ersten an. Man gewinnt es aus den letzten Abdampfungsrückständen durch häufiges Fraktionieren aus wenig Essigester als farblose Krystallmasse vom Schmp. 123°. Ausbeute gering.

I. $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure und Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure.

Das im ersten Teil des eben dargestellten Hauptversuches beschriebene $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV) schmilzt bei 147°, während A. v. Baeyer¹²⁾ für seine Verbindung 134—135° angibt.

5.450 mg Sbst.: 12.830 mg CO₂, 1.888 mg H₂O.

C₈H₆O₃ (150). Ber. C 64.0, H 4.0. Gef. C 64.2, H 3.9.

¹²⁾ A. 269, 205 [1892].

Freie Säure: Man erwärmt eine Suspension des Anhydrids in Wasser unter Rühren so lange auf dem Wasserbade, bis Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen in Eis scheidet sich die freie $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure als farblose Krystallmasse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril harte Prismen vom Schmp. 152° (Zers.) bildet¹³⁾.

Versuch einer Anlagerung von Maleinsäureanhydrid: 0.3 g $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV) werden mit der für 1 Mol. berechneten Menge Maleinsäureanhydrid im Reagensglas etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf 190° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das unveränderte Maleinsäureanhydrid mit Wasser aus der Reaktionsmasse heraus und erhält als Rückstand das unveränderte Anhydrid der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure (IV). Schmp. und Mischprobe 147°.

Hydrierung zum Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (X).

6 g des Anhydrids der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure werden in Essigesterlösung nach Zusatz von etwas palladiniertem Calciumcarbonat in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. In etwa 1 Stde. ist etwas mehr als die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, und die Hydrierung kommt zum Stillstand. Man dampft nach dem Abfiltrieren vom Katalysator den Essigester ab und nimmt den farblosen krystallinen Rückstand in Ligroin (mittelsiedend) auf. Aus dieser Lösung scheidet sich das Anhydrid der Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure (X) als farblose Krystallmasse ab, die den in der Literatur¹³⁾ für diese Verbindung angegebenen Schmp. von 74° besitzt.

Zur Überführung in die freie Säure wird das Anhydrid in der Wärme in einer wäßrigen Sodalösung aufgenommen. Beim Ansäuern scheidet sich die freie Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure nicht ab, da sie in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur¹³⁾ in Wasser leicht löslich ist. Man gewinnt sie durch Ausäthern in Form von farblosen Tafeln vom Schmp. 126°. Die nach A. v. Baeyer dargestellte Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure schmilzt etwas niedriger bei 120°¹⁴⁾.

II. $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure (XIII).

Die oben am Schluß des Hauptversuches kurz beschriebene $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure (XIII) wurde zur Analyse nochmals aus einem Gemisch von Essigester und mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 123°.

6.318 mg Sbst.: 15.700 mg CO₂, 3.556 mg H₂O.

C₇H₆O₂ (124). Ber. C 67.8, H 6.4. Gef. C 67.8, H 6.3.

Im Gemisch mit Benzoesäure, die fast den gleichen Schmelzpunkt besitzt, zeigt die $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure eine starke Depression.

Eine sodaalkalische Lösung der Säure erweist sich gegen eine Kaliumpermanganatlösung erwartungsgemäß als stark ungesättigt.

Hydrierung zur Hexahydro-benzoesäure (XIV).

Eine Probe der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-benzoesäure nimmt in Eisessiglösung nach Zusatz von etwas Pt-Oxyd in kurzer Zeit die für beide Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vak. hinterbleibt die Hexahydrobenzoesäure (XIV) als farbloses Öl, das den charakteristischen, an Valeriansäure erinnernden Geruch besitzt

¹³⁾ A. 258, 203 [1890].

¹⁴⁾ A. 258, 204 [1890].

und in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur unter Normaldruck bei 231° siedet¹⁵⁾.

Durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid entsteht ihr Chlorid, das beim Versetzen mit konz. wäßrigen Ammoniak in das Amid vom Schmp. 184° übergeht¹⁵⁾.

III. *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin, *cis*- Δ^2 -Oktalin- und *cis*-Dekalin-dicarbon-säure-(9.10).

Die oben kurz beschriebene *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-säure-(9.10) vom Schmp. 226° wurde zur Analyse noch einmal aus Acetonitril umkrystallisiert.

4.221 mg Subst.: 10.030 mg CO₂, 2.451 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₄ (222). Ber. C 64.9, H 6.3. Gef. C 64.8, H 6.5.

Die Säure erweist sich gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-lösung als stark ungesättigt.

Anhydrid: Wird die freie Säure mit Acetylchlorid gekocht, so tritt nach einiger Zeit Lösung ein, und beim Abdampfen des Acetylchlorids im Vak. hinterbleibt das Anhydrid als farblose Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin große, wohlausgebildete Tafeln vom Schmp. 102—103° bildet.

5.387 mg Subst.: 13.924 mg CO₂, 2.792 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₃ (204). Ber. C 70.6, H 5.9. Gef. C 70.5, H 5.8.

Dimethylester: Eine Probe der freien Säure wird mit ätherischer Diazomethanlösung in den Dimethylester übergeführt, der nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin schön ausgebildete farblose Krystalle vom Schmp. 100° bildet.

Totale Hydrierung zum Anhydrid der *cis*-Dekalin-dicarbon-säure-(9.10) (XXII).

Das eben beschriebene Anhydrid wird mit Pt-Oxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei die für 2 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge spielend leicht aufgenommen wird. Beim Abdampfen des Eisessigs im Vak. hinterbleibt das hydrierte Anhydrid als krystalline Masse, die aus mittelsiedendem Ligroin farblose Blätter vom Schmp. 95—96° bildet.

4.385 mg Subst.: 11.141 mg CO₂, 3.096 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208). Ber. C 69.2, H 7.7. Gef. C 69.3, H 7.9.

Eine Auflösung des *cis*-Dekalin-dicarbon-säure-(9.10)-anhydrids in wäßriger Sodalösung erweist sich gegen eine Kaliumpermanganatlösung als gesättigt. Im Gemisch mit dem unhydrierten Anhydrid zeigt das gesättigte eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 20°.

cis-Dekalin-dicarbon-säure-(9.10).

Die freie Säure erhält man durch Auflösen des eben beschriebenen Anhydrids in heißer Sodalösung beim Ansäuern als farblose Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril schmilzt sie bei 202—203° unter Aufschäumen.

¹⁵⁾ Aschan, A. 271, 262 [1892].

Versuch einer Dehydrierung der *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-
säure-(9.10).

1 g freie Säure wird mit 3 g Selen verrieben und im Rohr 2 Tage auf 350° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres macht sich starker Druck bemerkbar. Der Inhalt ist teilweise zersetzt. Man kocht ihn wiederholt mit Essigester aus und sublimiert die beim Abdampfen des Essigesters hinterbleibenden Rückstände. Das farblose, nach Naphthalin riechende Sublimat wird aus mittelsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Dabei erhält man lange dünne Nadeln vom Schmp. 129°, die mit Phthalsäureanhydrid keine Schmp.-Erniedrigung geben. Die Ligroin-Mutterlaugen enthalten eine kleine Menge Naphthalin.

Versuch einer Umlagerung der *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-
säure-(9.10) in die *trans*-Form.

1 g freie Säure wird mit ätherischer Diazomethanolösung in den Dimethylester übergeführt, der nach dem Verdampfen des Äthers als farblose Krystallmasse (Schmp. 100°, s. o.) zurückbleibt. Man versetzt diesen Ester mit einem starken Überschuß an konz. Na-Methylat-Lösung und kocht ihn 5 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade.

Alsdann wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Methanol verdampft und der Ester verseift wird. Zur Entfernung von neutralen Bestandteilen äthert man die stark alkalische Flüssigkeit 2-mal aus und säuert sie mit Schwefelsäure an. Dabei scheidet sich eine krystalline Säure ab, die nach dem Umlösen aus Acetonitril wohlausgebildete farblose Krystalle bildet, die bei 225° unt. Zers. schmelzen und im Gemisch mit der *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-
säure-(9.10) keine Depression des Schmelzpunktes aufweisen.

Addition von Butadien an $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV).
cis- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-
säure-(9.10)-anhydrid (XV).

2 g $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-phthalsäure-anhydrid (IV) werden mit 3 ccm Dioxan und 4 ccm Butadien im Rohr 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt durch Erwärmen im Vak. vom Dioxan und vom dimeren Butadien befreit. Zur Entfernung von kautschukartigen Butadien-Polymeren kocht man den Rückstand wiederholt gründlich mit Sodalösung aus, behandelt die wäßrige Lösung mit Tierkohle und äthert sie schließlich des öfteren aus. Die so vorbehandelte wäßrige Lösung scheidet beim Ansäuern die *cis*- $\Delta^{2,6}$ -Hexalin-dicarbon-
säure-(9.10) als farblose Krystallmasse ab, die nach dem Umlösen aus viel Acetonitril farblose Krystalle bildet, die bei 226° unt. Zers. schmelzen und im Gemisch mit der oben beschriebenen Säure keine Depression des Schmelzpunktes ergeben.

Addition von Butadien an das Anhydrid der Δ^1 -Tetrahydro-phthal-
säure (X).

Δ^2 -Oktalin-dicarbon-
säure-(9.10) (XXI).

1 g Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (X) wird mit 0.1 g Hydrochinon, 3 ccm Benzol und 3 ccm Butadien 12 Stdn. im Rohr auf 170—180° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine dünnflüssige, wasserhelle Lösung, wird zunächst durch Destillation im Vak. vom Benzol und vom dimeren Butadien befreit. Alsdann kocht man den Rückstand 3-mal mit Sodalösung aus, wobei bis auf etwas kautschukartige Verunreinigungen der größte Teil

in Lösung geht. Diese Lösung wird einige Minuten mit Tierkohle gekocht, filtriert und schließlich 2—3-mal ausgeäthert.

Beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung scheidet sich die Δ^2 -Oktalin-dicarbonensäure-(9.10) als ölige Masse ab, die beim Anreiben krystallinisch erstarrt. Man nimmt sie in Äther auf, trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat und erhält die Säure beim Abdampfen des Äthers als krystallinen Rückstand. Zur Reinigung wird die Säure aus viel siedendem Acetonitril umgelöst und dann in Form von scharfkantigen, glasharten Krystallen erhalten, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 203° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Bei längerem Kochen mit Acetylchlorid geht die Säure in ihr Anhydrid (XXI) über, das nach dem Umlösen aus Ligroin (mittelsd.) farblose Krystalle vom Schmp. 67—68° bildet.

4.793 mg Sbst.: 12.261 mg CO₂, 2.955 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃ (206). Ber. C 69.9, H 6.8. Gef. C 69.8, H 6.9.

Hydrierung des Δ^2 -Oktalin-dicarbonensäure-(9.10)-anhydrids (XXI) zum Dekalin-dicarbonensäure-(9.10)-anhydrid (XXII).

Die katalytische Hydrierung des Δ^2 -Oktalin-dicarbonensäure-(9.10)-anhydrids (XXI) in Eisessiglösung mit Platinoxid verläuft sehr glatt und führt unter Aufnahme der für 1 Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge zu dem oben beschriebenen *cis*-Dekalin-dicarbonensäure-(9.10)-anhydrid (XXII). Schmp. und Misch-Schmp. 95—96°.

Addition von Butadien an das 3.6-Endomethylen- Δ^1 -phthalsäureanhydrid (XIX).

5.8-Endomethylen-*cis*- Δ^2 -oktalin-dicarbonensäure-(9.10)-anhydrid (XX).

2.5 g 3.6-Endomethylen- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XIX) werden im Rohr mit 7 ccm hochsiedendem Ligroin und 7 ccm reinem Butadien 42 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Der Rohrinhalt ist nach dem Erkalten fast vollständig durchkrystallisiert. Man fügt etwas Ligroin hinzu, erwärmt kurz auf dem Wasserbade und filtriert vom Anhydrid XX (2.4 g) ab, das, aus Ligroin umkrystallisiert, schöne Blättchen vom Schmp. 142° bildet.

5.300 mg Sbst.: 13.920 mg CO₂, 3.020 mg H₂O.

C₁₃H₁₄O₃ (218). Ber. C 71.6, H 6.4. Gef. C 71.6, H 6.4.

Das Reaktionsprodukt erweist sich gegen eine sodaalkalische Lösung von Kaliumpermanganat als stark ungesättigt.

Hydrierung des Anhydrids XX zum 5.8-Endomethylen-*cis*-dekalin-dicarbonensäure-(9.10)-anhydrid.

1 g des Adduktes XX wird in Essigester mit palladiertem Calciumcarbonat hydriert, wobei die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff (110 ccm) in kurzer Zeit aufgenommen wird.

Das Reaktionsprodukt, das Anhydrid der 5.8-Endomethylen-*cis*-dekalin-dicarbonensäure-(9.10), wird nach dem Verdampfen des Essigesters aus Ligroin umkrystallisiert und in großen Blättchen vom Schmp. 100—102° erhalten.

5.150 mg Sbst.: 13.450 mg CO₂, 3.430 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₃ (220). Ber. C 70.9, H 7.3. Gef. C 71.1, H 7.4.