

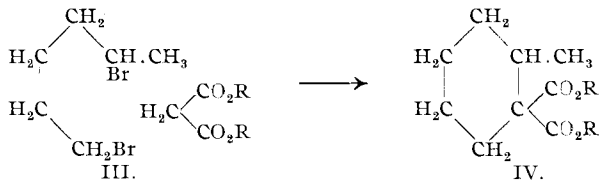
336. Kurt Alder und Hans Ferdinand Rickert: Zur Kenntnis der Dien-Synthese, XIV. Mitteil.¹⁾: Über die Darstellung von alicyclischen Malon-, Cyanessig- und Acetessig-säureestern.

[Aus d. wiss. Hauptlaborat. der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1939.)

Durch die Dien-Synthese der Maleinsäure und ihrer Homologen ist eine große Schar von partiell hydrierten, hexacyclischen 1,2-Dicarbonsäuren (I) mit und ohne Brücken leicht zugänglich geworden. Während diese Reaktionen im Laufe der letzten Jahre unter den verschiedensten präparativen, analytischen und stereochemischen Gesichtspunkten eingehend studiert worden sind, steht eine Untersuchung über die Aufbaumöglichkeiten alicyclischer Malonsäuren vom Typus II mit zwei Carbonylgruppen in 1.1-Stellung noch aus:

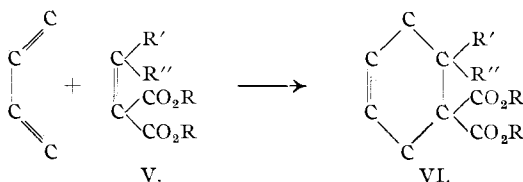


Für die Darstellung dieser Verbindungen standen bisher nur die Methoden der Esterkondensation zur Verfügung. So erhielten Freer und Perkin²⁾ bei der Umsetzung von Na-malonsäureester mit dem Methyl-pentamethylen-dibromid (III) den 2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-ester (IV):



Da die Darstellung der für diese Synthesen benötigten Dihalogenide nicht immer einfach ist und da überdies ihre Umsetzung mit Na-malonsäureester keineswegs immer befriedigt, so sind die partiell und total hydrierten alicyclischen Malonsäureester vom Typus II, die der Synthese mannigfache Anregungen bieten, noch nicht näher untersucht worden. Es schien uns daher von Interesse, einen einfachen Aufbau dieser Verbindungen mit Hilfe der Dien-Synthese zu versuchen.

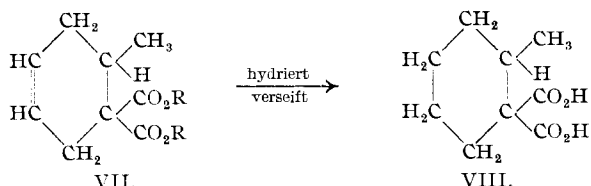
Als Olefin-Komponente für solche Dien-Synthesen kamen der Methylene-malonsäureester sowie dessen Homologe und Derivate (V) in Betracht, Verbindungen, die durch Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Malonsäureestern in den verschiedensten Varianten leicht zugänglich sind. Durch Dien-Synthese dieser α , β -ungesättigten Dicarbonsäureester mußten die gesuchten Malonsäureester (VI) — zunächst in ungesättigter Form — entstehen:



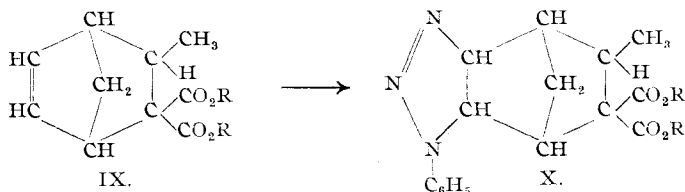
¹⁾ X. Mitteil. s. B **71**, 2451 (1938), XI., XII. u. XIII. Mitteil. s. Liebigs Annalen, im Druck. ²⁾ Journ. chem. Soc. London **53**, 202 [1888].

Die einfachste Verbindung vom Typus V, der Methylen-malonsäureester (R' u. $R'' = H$), ist zwar durch Kondensation von Formaldehyd mit Malonsäureester leicht zu erhalten, zeigt aber eine so große Tendenz zur Polymerisation, daß er kein geeignetes Ausgangsmaterial für Synthesen der geplanten Art vorstellt. Wir haben daher unsere Versuche mit dem wesentlich stabileren Äthyliden-malonsäureester ($R' = H$, $R'' = CH_3$), dem Kondensationsprodukt von Acetaldehyd mit Malonsäureester, durchgeführt.

Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Verbindung bei erhöhter Temperatur trotz hoher Substitution der Olefinkomponente (V) überraschend glatt und mit größtenteils vorzüglichen Ausbeuten die verschiedensten Diene, wie z. B. Butadien, 2,3-Dimethyl-butadien, Cyclopentadien, $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien u. a. m., addiert. Daß diese Additionen Dien-Synthesen sind, d. h. unter Sechsringbildung verlaufen, konnten wir auf mehrfache Weise zeigen. So nimmt z. B. das Addukt aus Äthyliden-malonsäureester und Butadien (VII) bei der katalytischen Hydrierung glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt liefert bei der Verseifung die bereits oben erwähnte, von Freer und Perkin²⁾ beschriebene 2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) (VIII):

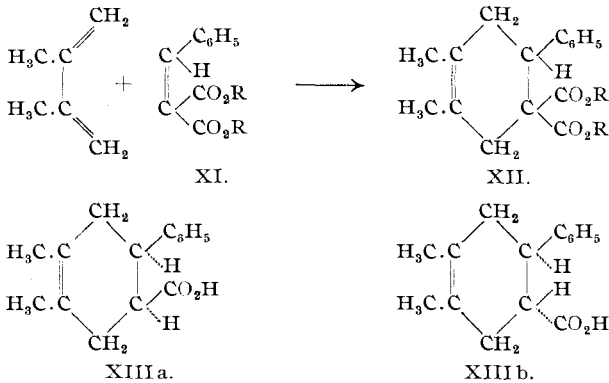


Einen zweiten Beweis dafür, daß hier Dien-Synthesen vorliegen, bietet das Verhalten des Anlagerungsproduktes von Cyclopentadien an den Äthyliden-malonsäureester (IX), das mit größter Leichtigkeit Phenylazid unter Bildung des Hydrotriazols X addiert. Da diese glatte Hydrotriazolbildung, wie das immer größer werdende Versuchsmaterial zeigt, ein ausgesprochenes Charakteristikum für die Verbindungen mit Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Struktur vorstellt, so muß auch das Addukt IX eine solche besitzen, was wiederum die 1.4-Addition des Cyclopentadiens an den Äthyliden-malonsäureester voraussetzt:

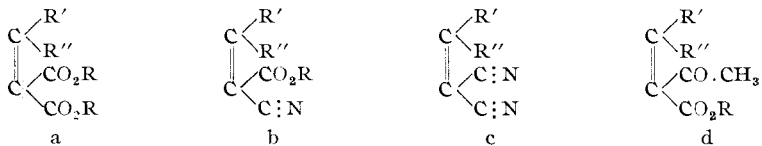


Es bedarf kaum eines besonderen Hinweises, daß bei der Variationsfähigkeit der beiden Komponenten zahlreiche — gesättigte und ungesättigte — alicyclische Malonsäureester vom Typus II durch Dien-Synthese leicht zugänglich sind. Außer den bereits dargestellten beschreiben wir im Versuchsteil die Anlagerung verschiedener Diene an die Kondensationsprodukte von Malonsäureester mit Propion- (V : $R' = H$, $R'' = C_2H_5$), Isobutyryl- (V : $R' = H$, $R'' = CH(CH_3)_2$) und Benzaldehyd (V : $R' = H$, $R'' = C_6H_5$).

Das Additionsprodukt XII von 2,3-Dimethyl-butadien an den zuletzt genannten Benzyliden-malonsäureester (XI) wurde zur freien Säure verseift, die bei der Abspaltung von 1 Mol. CO₂ zwei miteinander isomere Monocarbonsäuren (XIIIa und XIIIb) lieferte. Sie stehen offenbar im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander. Die eine von ihnen erwies sich als identisch mit dem Additionsprodukt von 2,3-Dimethyl-butadien an *trans*-Zimtsäure, eine Beobachtung, die als weiterer Beweis dafür gewertet werden darf, daß die in dieser Untersuchung beschriebenen Additionen Dien-Synthesen vorstellen.

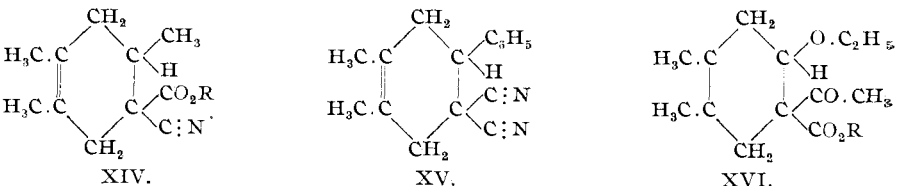


Es lag nahe, die an den Alkyliden- und Aryliden-malonsäureestern untersuchten Additionen auch auf andere verwandte Typen auszudehnen. Hierbei hat sich gezeigt, daß die Doppelbindungen in den α , β -ungesättigten Abkömmlingen des Cyanessigesters (b), des Malodinitrils (c) sowie vor allem des Acetessigesters (d) in ihrer Fähigkeit zu Dien-Synthesen hinter den analog gebauten Malonsäureestern (a) nicht zurückstehen:

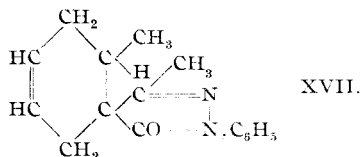


Alle diese Verbindungstypen addieren Verbindungen mit einem System von konjugierten Doppelbindungen nach dem Schema der Dien-Synthese.

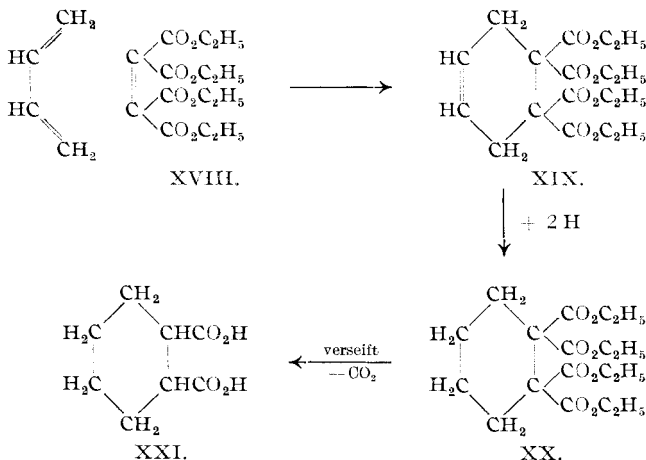
Aus der Schar der dargestellten Verbindungen nennen wir drei Beispiele, die die Variationsfähigkeit des Verfahrens erkennen lassen. Die Anlagerung von 2,3-Dimethyl-butadien an den Äthyliden-cyanessigester, an das Benzyliden-malodinitril und an den Äthoxymethylen-acetessigester führt zu den drei Addukten XIV, XV und XVI. Andere Beispiele sind im Versuchsteil näher beschrieben.



Die in dieser Untersuchung beschriebenen neuen Verbindungen entsprechen in ihrem Aufbau den α, α -substituierten Malon- und Acetessigestern und wie jene können sie nach bekannten Methoden in Heterocyclen überführt werden. Diese heterocyclischen Systeme sind in unseren Fällen dadurch bemerkenswert, daß ein carbocyclischer Ring spirocyclisch an sie angegliedert ist. Die Überführung des Adduktes aus Äthyliden-acetessigestern und Butadien mit Phenylhydrazin in das spirocyclische Pyrazolon XVII ist nur ein Beispiel unter zahlreichen anderen Übergängen ähnlicher Art:



Der überraschend glatte Verlauf von Dien-Synthesen mit Alkyliden und Aryliden-malonsäureestern hat uns dazu angeregt, den Äthylentetracarbonsäureester XVIII in den Kreis dieser Untersuchungen mit einzubeziehen. Dabei hat sich herausgestellt, daß auch dieses total substituierte Olefin Diene unter Bildung von Sechsringen addiert. Dieser Verlauf der Anlagerung geht aus den folgenden Beobachtungen hervor: Im einfachsten Falle, bei der Anlagerung von Butadien an den Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester entsteht der Cyclohexen-(4)-tetracarbonsäure-(1.1, 2.2)-tetraäthylester (XIX), der uns bei der katalytischen Hydrierung das entsprechende Cyclohexanderivat (XX) lieferte. Die bei der Verseifung dieses gesättigten Esters zu erwartende Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.1, 2.2) geht unter Abspaltung von 2 Mol. CO_2 in die Hexahydro-*o*-phthalsäure (XXI) über:



Die Verseifung von XX in alkalischer Lösung lieferte die *cis*-Form, diejenige in saurer Lösung das *trans*-Isomere der Hexahydro-*o*-phthalsäure (XXI).

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, insbesondere Hrn. Direktor Dr. Otto Bayer, sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

A) Dien-Synthesen mit Alkyliden- und Aryliden-malonsäureestern.

1) Äthyliden-malonsäureester und Butadien.

6-Methyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (VII).

56 g Äthyliden-malonsäure-diäthylester werden im Autoklaven mit 50 g Butadien 14 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nachdem man bei 220 mm das dimere Butadien (bis 120°) abdestilliert hat, setzt man die Destillation im Wasserstrahlvakuum fort und erhält bis etwa 120° (11 mm) noch einen Vorlauf von unverändertem Äthyliden-malonsäure-diäthylester und von 125—135° das Addukt aus den Komponenten (VII) (39 g)³⁾.

Die gesamte Menge wird ohne weitere Fraktionierung in Essigester mit Platin-dioxyd als Katalysator hydriert, wobei die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff sehr rasch aufgenommen wird. Nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes siedet die Hauptmenge des Hydrierungsproduktes bei 131—133° (11 mm).

2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) (VIII).

Wird der hydrierte Ester mit starkem alkohol. Kali erwärmt, so scheidet sich das Kaliumsalz der Säure im Verlaufe der Verseifung in fester Form ab. Man saugt es scharf ab und gewinnt daraus die freie 2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) (VIII) durch Ansäuern und Ausäthern. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in Übereinstimmung mit den Angaben von Freer und Perkin²⁾ bei 155—156°.

5.301 mg Sbst.: 11.312 mg CO₂, 3.553 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄ (186). Ber. C 58.0, H 7.5. Gef. C 58.2, H 7.5.

2) Äthyliden-malonsäure-diäthylester und 2.3-Dimethyl-butadien.

3.4.6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester.

200 g Äthyliden-malonsäure-diäthylester werden im Autoklaven mit 95 g 2.3-Dimethyl-butadien 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Bei der Destillation der wasserklaren Reaktionsflüssigkeit im Vak. (11 mm) erhält man bis 135° einen kleinen Vorlauf (25 g), der aus unverändertem Ausgangsester und dimerem 2.3-Dimethyl-butadien besteht. Das Addukt aus den Komponenten (230 g) siedet in einem Intervall von 136—150°. In dem Kolben bleibt ein Rückstand von 32 g Wärmekautschuk zurück. Bei einer erneuten Destillation im Vak. siedet das Addukt nach der Abtrennung eines kleinen Vorlaufes bei 147—149° (11 mm).

5.309 mg Sbst.: 13.062 mg CO₂, 4.222 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O₄ (268). Ber. C 67.1, H 8.9. Gef. C 67.1, H 8.9.

3) Äthyliden-malonsäure-diäthylester und Cyclopentadien.

2.5-Endomethylen-(6)-methyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (IX).

220 g Äthyliden-malonsäure-diäthylester werden mit 78 g frisch destilliertem Cyclopentadien 12 Stdn. im Autoklaven auf 170—180° er-

³⁾ Wahrscheinlich ist die Umsetzung durch einen größeren Butadienüberschuß und durch Anwendung etwas höherer Temperaturen noch vollständiger durchzuführen.

hitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. (12 mm) erhält man die folgenden Fraktionen:

I: Sdp. ₁₂ 65—120°	48 g.
II: „ 120—145°	210 g.
III: „ 145—200°	26 g.

Fraktion I besteht aus Dicyclopentadien und unverändertem Äthyliden-malonester, Fraktion III aus höheren Polymeren des Cyclopentadiens und dem Addukt von 2 Mol. Cyclopentadien an 1 Mol. Äthyliden-malonester.

Die Hauptfraktion II stellt das Addukt aus den Komponenten (IX) vor, das bei nochmaliger Destillation nach Abtrennen eines kleinen Vorlaufes bei 138—139° (11 mm) siedet.

4.958 mg Sbst.: 12.126 mg CO₂, 3.544 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄ (252). Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.7, H 8.0.

Hydrotriazol (X): Vermischt man eine Probe des eben beschriebenen Adduktes mit der molaren Menge Phenylazid, so hat sich nach einem Tag das Hydrotriazol (X) als farblose Krystallmasse abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 158—159° schmilzt.

4.972 mg Sbst.: 11.849 mg CO₂, 3.022 mg H₂O. — 3.202 mg Sbst.: 0.324 ccm N (23°, 750 mm).

C₂₀H₂₅O₄N₃ (371). Ber. C 64.7, H 6.7, N 11.3. Gef. C 65.0, H 6.8, N 11.5.

4) Benzyliden-malonsäure-diäthylester und 2.3-Dimethyl-butadien.

3.4-Dimethyl-6-phenyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (XII).

38 g Benzyliden-malonsäure-diäthylester⁴⁾ werden mit 14 g techn. 2.3-Dimethyl-butadien im Autoklaven 14 Stdn. auf 180° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Hochvakuum erhält man nach einem Vorlauf von unverändertem Ausgangsester das Addukt aus den Komponenten (XII) als stark lichtbrechendes, dickflüssiges Öl (Sdp._{0.1} 156 bis 158°), das nach längerem Stehen größtenteils zu wundervoll ausgebildeten Krystallen (Schmp. 52°) erstarrt.

4.443 mg Sbst.: 11.844 mg CO₂, 3.057 mg H₂O.

C₂₀H₂₆O₄ (330). Ber. C 72.7, H 7.9. Gef. C 72.7, H 7.7.

Das Addukt wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die freie 3.4-Dimethyl-6-phenyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1) bildet farblose Krystalle, die bei 190° schmelzen.

5.013 mg Sbst.: 12.940 mg CO₂, 2.957 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₄ (274). Ber. C 70.1, H 6.5. Gef. C 70.4, H 6.5.

Decarboxylierung zu den *cis*- und *trans*-3.4-Dimethyl-6-phenyl-Δ³-tetrahydro-benzoensäuren (XIIIa und XIIIb): Die freie Säure XII wird in einem Ölbad solange auf 210° erwärmt, bis sich kein CO₂ mehr entwickelt. Man nimmt alsdann den Kolbenrückstand in heißem Acetonitril auf

⁴⁾ Claisen u. Crismer, A. 218, 131 [1883].

und läßt die Lösung langsam erkalten. Hierbei scheiden sich zwei Krystallarten ab, die sich leicht mechanisch voneinander trennen lassen. Der in derben Brocken abgeschiedene Stoff wird noch einmal aus Acetonitril umkrystallisiert. Er schmilzt dann bei 157—158° und erweist sich als identisch mit der *trans*-3.4-Dimethyl-6-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoessäure (XIII b), wie sie auch durch Anlagerung von 2.3-Dimethyl-butadien an *trans*-Zimtsäure erhalten wird.

3.911 mg Sbst.: 11.228 mg CO₂, 2.761 mg H₂O.
C₁₅H₁₈O₂ (230). Ber. C 78.3, H 7.8. Gef. C 78.3, H 7.9.

Den 2. Anteil des Decarboxylierungsgemisches erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril in Form von langen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 151° schmelzen und im Gemisch mit der oben beschriebenen Säure vom Schmp. 157—158° eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigen. Die neue Säure stellt das *cis*-Isomere (XIII a) der 3.4-Dimethyl-6-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoessäure vor.

4.005 mg Sbst.: 11.498 mg CO₂, 2.899 mg H₂O.
C₁₅H₁₈O₂ (230). Ber. C 78.3, H 7.8. Gef. C 78.3, H 8.1.

5) Isobutyliden-malonsäure-diäthylester und 2.3-Dimethyl-butadien.

3.4-Dimethyl-6-isopropyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure- (1.1)-diäthylester.

Der bislang noch unbekannte Isobutyliden-malonsäure-diäthylester wurde aus 54 g Isobutyraldehyd, 120 g Malonsäurediäthylester und 120 g Essigsäureanhydrid durch 24-stdg. Erhitzen auf 125 bis 130° in einer Ausbeute von 90 g erhalten. Sdp.₁₂ 115—116°.

150 g dieses Esters werden mit 100 g techn. 2.3-Dimethyl-butadien 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise, wie dies für die voranstehenden Beispiele angegeben worden ist. Das in guter Ausbeute entstandene Addukt siedet bei 155—157° (11 mm).

4.616 mg Sbst.: 11.713 mg CO₂, 3.960 mg H₂O. — 3.519 mg Sbst.: 5.556 mg AgJ.
C₁₇H₂₈O₄ (296). Ber. C 68.9, H 9.5, 2OC₂H₅ 30.4.
Gef. „ 69.2, „ 9.6, „ 30.3.

6) Propyliden-malonsäure-diäthylester und 2.3-Dimethyl-butadien.

3.4-Dimethyl-6-äthyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure- (1.1)-diäthylester.

Die Dien-Synthese der beiden oben genannten Komponenten vollzieht sich bei 12-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 180°. Das Addukt, des 3.4-Dimethyl-6-äthyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylesters stellt eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 149—150° vor.

4.963 mg Sbst.: 12.356 mg CO₂, 4.080 mg H₂O.
C₁₆H₂₆O₄ (282). Ber. C 68.1, H 9.2. Gef. C 67.9, H 9.2.

7) Äthyliden-malonsäure-diäthylester und Cyclohexadien-(1,3).
6-Methyl-2,5-endoäthylen-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester.

Dieser Ester entsteht bei 12-stdg. Erhitzen der beiden Komponenten im Autoklaven auf 190—200°. Er stellt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 155—156° vor.

4.573 mg Sbst.: 11.318 mg CO₂, 3.474 mg H₂O. — 4.619 mg Sbst.: 7.992 mg AgJ.
C₁₃H₂₂O₄ (266). Ber. C 67,7, H 8,3, 2OC₂H₅ 33,8.
Gef. „ 67,5, „ 8,5, „ 33,2.

B. Dien-synthesen mit Alkyliden- und Aryliden-cyanessigestern und -malodinitrilen.

1) Äthyliden-cyanessigsäure-äthylester und 2,3-Dimethylbutadien.
3,4,6-Trimethyl-1-cyan-1-carbomethoxy-cyclohexen-(3) (XIV).

29 g Äthyliden-cyanessigsäure-äthylester werden mit 24 g techn. 2,3-Dimethylbutadien 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. geht nach einem Vorlauf (130—155°, 11 mm) eine Fraktion (32 g) über, die zur Hauptsache aus dem Addukt der Komponenten besteht. Nach nochmaliger Fraktionierung siedet die neue Verbindung bei 146—149°/11 mm.

5.303 mg Sbst.: 13.708 mg CO₂, 3.981 mg H₂O. — 3.952 mg Sbst.: 0.215 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₃H₁₈O₂N (221). Ber. C 70,6, H 8,6, N 6,3. Gef. C 70,5, H 8,4, N 6,2.

2) Benzyliden-malodinitril und 2,3-Dimethyl-butadien.

3,4-Dimethyl-6-phenyl-1,1-dicyan-cyclohexen-(3) (XV).

30 g Benzyliden-malodinitril werden im Autoklaven mit 18 g techn. 2,3-Dimethyl-butadien und 20—30 Gewichtsteilen Benzol als Lösungsmittel rasch auf 185—195° erhitzt. Man läßt die Komponenten 10 Stdn. bei dieser Temperatur miteinander reagieren. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Autoklaveninhalt im Vak. destilliert. Er siedet ohne Vorlauf von 155—156°/2 mm. Ausb. 42 g.

Das Destillat erstarrt beim Verreiben mit wenig Methanol sofort zu einer farblosen Krystallmasse, die das Addukt (XV) vorstellt und die nach dem Umlösen aus Methanol kompakte, derbe Krystalle vom Schmp. 81—82° bildet.

4.333 mg Sbst.: 12.917 mg CO₂, 2.594 mg H₂O. — 3.519 mg Sbst.: 0.359 ccm N (22°, 748 mm).

C₁₆H₁₆N₂ (236). Ber. C 81,3, H 6,8, N 11,9. Gef. C 81,3, H 6,7, N 11,6.

C. Dien-Synthesen mit Alkyliden-acetessigestern.

1) Äthyliden-acetessigester und Butadien.

6-Methyl-1-acetyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester.

60 g Äthyliden-acetessigester werden im Autoklaven mit 70 ccm Butadien 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. geht nach einem Vorlauf von dimerem Butadien das Addukt aus den Komponenten von 124—130° (70 g) über. Als Destillationsrückstand bleiben

etwa 18 g eines gummiartigen Polymerisates im Kolben zurück. Der 6-Methyl-1-acetyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester bildet ein schwach esterartig riechendes wasserhelles Öl vom Sdp.₁₁ 126—128°.

Hydrierung zum 6-Methyl-1-acetyl-cyclohexen-carbonsäure-(1)-äthylester.

Bei der katalytischen Hydrierung des Adduktes in Essigester nimmt es die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff rasch auf. Der hydrierte Ester siedet im Vak. bei 127—129°/11 mm.

2) Äthyliden-acetessigester und 2.3-Dimethyl-butadien.

3.4.6-Trimethyl-1-acetyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester.

60 g Äthyliden-acetessigester werden mit 40 g 2.3-Dimethyl-butadien 12 Stdn. im Autoklaven auf 170—180° erhitzt. Bei der Destillation der Reaktionsflüssigkeit im Vak. erhält man als Hauptfraktion (135—142°/12 mm) 76 g eines farblosen Öles, das bei wiederholter Destillation im Vak. nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufs bei 139—141°/12 mm übergeht und das Addukt aus den Komponenten vorstellt.

4.414 mg Sbst.: 11.459 mg CO₂, 3.668 mg H₂O. — 3.813 mg Sbst.: 3.816 mg AgJ. C₁₄H₂₂O₃ (238). Ber. C 70.6, H 9.2, 1OC₂H₅ 19.0. Gef. C 70.8, H 9.3, 1OC₂H₅ 19.2.

3) Äthoxymethylen-acetessigester und 2.3-Dimethyl-butadien.

3.4-Dimethyl-6-äthoxy-1-acetyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester (XVI).

62 g Äthoxymethylen-acetessigester⁵⁾ (Sdp.₁₂ 142—143°) werden im Autoklaven mit 40 g techn. 2.3-Dimethyl-butadien 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Das dickflüssige, dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wird zur Entfernung von etwas gebildetem Methylkautschuk im Vak. destilliert. Dabei wird nach einem etwa 8 g betragenden Vorlauf eine Hauptfraktion (55 g, Sdp.₁₂ 120—160°) abgetrennt, die nach nochmaliger Fraktionierung im Vak. das Addukt aus den Komponenten als farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 153—155° liefert.

4.555 mg Sbst.: 11.221 mg CO₂, 3.582 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O₄ (268). Ber. C 67.1, H 8.9. Gef. C 67.2, H 8.8.

Bei längerem Stehen des Adduktes im verschlossenen Gefäß erstarrt es allmählich zu einer farblosen Krystallmasse.

D. Dien-Synthesen mit dem Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester.

1) Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester und 2.3-Dimethyl-butadien.

4.5-Dimethyl-cyclohexen-(4)-tetracarbonsäure-(1.1, 2.2)-tetraäthylester.

57 g Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Schmp. 57°) werden in konz. Benzol-Lösung mit 20 g 2.3-Dimethyl-butadien 6 Stdn. im Autoklaven auf 170—180° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels fraktioniert

⁵⁾ Claisen, A. 297, 16 [1897].

man das Reaktionsprodukt 2-mal im Hochvakuum. Das Addukt aus den Komponenten bildet ein farbloses dickflüssiges Öl, das bei 151—153°/0.1 mm siedet. Ausb. 65 g.

4.002 mg Sbst.: 8.876 mg CO₂, 2.682 mg H₂O. — 3.723 mg Sbst.: 8.713 mg AgJ. C₂₀H₃₀O₈ (398). Ber. C 60.2, H 7.5, 4OC₂H₅ 45.2. Gef. C 60.5, H 7.5, 4OC₂H₅ 44.9.

2) Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester und Butadien.
Cyclohexen-(4)-tetracarbonsäure-(1.1, 2.2)-tetraäthylester (XIX).

40 g Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester werden mit 40 ccm Butadien 8 Stdn. im Autoklaven auf 170—180° erhitzt. Bei wiederholter Fraktionierung im Hochvakuum erhält man den Cyclohexen-(4)-tetracarbonsäure-(1.1, 2.2)-tetraäthylester (XIX) als dickflüssiges, wasserhelles Öl vom Sdp._{0,1} 149—151°. Ausb. 35 g.

Katalytische Hydrierung zum Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.1, 2.2)-tetraäthylester (XX).

Bei der Hydrierung des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen ungesättigten Esters in Eisessiglösung mit Platindioxyd als Katalysator wird die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff glatt aufgenommen. Der Cyclohexan-1.1, 2.2-tetracarbonsäure-tetraäthylester (XX) bildet ein farbloses dickflüssiges Öl vom Sdp.₁₁ 190—192°.

Verseifung und Übergang in Hexahydro-phthalsäure (XXI).

a) Alkalische Verseifung: 9 g des hydrierten Esters werden mit 30 ccm 30-proz. äthylalkoholischer Kalilauge übergossen. Die Verseifung setzt sofort unter Erwärmung und Abscheidung eines farblosen Salzes ein. Man kocht die Reaktionsflüssigkeit 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und dampft im Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird wiederholt mit Essigester ausgekocht.

Beim Abdampfen des Essigesters hinterbleibt eine stark mit Öl durchsetzte farblose Krystallmasse, die man mit etwas Acetonitril verreibt und absaugt. Beim Umkrystallisieren aus Acetonitril erhält man sie in Form von farblosen wohlausgebildeten Krystallen, die den Schmp. 190—191° (u. Aufschäumen) der *cis*-Hexahydro-phthalsäure (XXI) besitzen und im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft keine Depression zeigen.

4.721 mg Sbst.: 9.676 mg CO₂, 3.037 mg H₂O.

C₈H₁₂O₄ (172). Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.9, H 7.2.

b) Saure Verseifung: 2 g des hydrierten Tetraäthylesters (XX) werden mit 6 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt zu einer schwachgefärbten Krystallmasse erstarrt. Man saugt sie scharf ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisiert sie aus Acetonitril um.

Die so erhaltene Säure erweist sich durch Analyse, Schmelzpunkt (222°) und Mischprobe als identisch mit *trans*-Hexahydro-*o*-phthalsäure.

4.709, 3.931 mg Sbst.: 9.652, 8.043 mg CO₂, 2.946, 2.529 mg H₂O.

C₈H₁₂O₄ (172). Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.9, 55.8, H 7.0, 7.2.