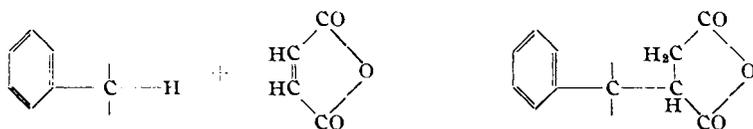


4. Kurt Alder, Franz Pascher und Andreas Schmitz: Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid und Azodicarbon- säure-ester an einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Zur Kenntnis von Substitutionsvorgängen in der Allyl-Stellung*).

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

(Eingegangen am 8. Oktober 1942.)

Die Frage nach dem Reaktionsvermögen einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegen α,β -ungesättigte Verbindungen, insbesondere gegen Maleinsäure-anhydrid, ist noch nicht systematisch untersucht worden, obwohl ihre Bearbeitung nach mehreren Richtungen hin wertvolle Aufschlüsse verspricht. Wohl liegen aus neuerer Zeit eine Reihe von Patentanmeldungen¹⁾ vor, in denen die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen mit isolierten Doppelbindungen an Maleinsäure-anhydrid und andere α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren beansprucht wird. Die Addukte entstehen beim Erhitzen der Komponenten auf Temperaturen von 180—250° und enthalten die Bestandteile im Verhältnis 1 Mol.:1 Mol. Soweit sich in den zitierten Patentschriften auf ihre Konstitution überhaupt Hinweise finden, werden diese Addukte allgemein als „substituierte Bernsteinsäuren“ angesprochen. Beweise für eine solche Auffassung liegen indes nicht vor. Lediglich die Parallele zu den Anlagerungen des Maleinsäure-anhydrids an Benzol-Homologe, die nach den Untersuchungen von Binapfl²⁾ vielfach zu Verbindungen mit gesicherter Konstitution führen und die durchweg nach dem folgenden Schema verlaufen, deuten auf einen



analogen Reaktionsverlauf auch bei einfachen Olefin-Kohlenwasserstoffen.

*) Über substituierende Additionen, I. Mitteilung. Für die unter Verlagerung von Wasserstoff verlaufenden Additionen des Maleinsäure-anhydrids und anderer α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen wurde die Bezeichnung „substituierende Additionen“ vorgeschlagen, um sie von den „Diensynthesen“ zu unterscheiden, bei denen lediglich Doppelbindungen aufgerichtet oder verlagert werden, ohne daß es zu einer Verschiebung von Wasserstoff- oder anderen Atomen aus dem Bereich der einen in den der anderen Komponenten kommt. (K. Alder, Die Methode der Diensynthese, Hdbch. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Bd. II, Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin und Wien 1933, S. 3171.)

¹⁾ N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappy, Franz. Pat. 743 302 (C. 1933 II, 1437), beschreibt die Addition technischer Alkene an Maleinsäure-anhydrid. Das Franz. Pat. 801 919 (C. 1937 I, 2456) der I. G. Farbenindustrie A.-G. beansprucht die Anlagerung α,β -ungesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren an die einfachen Polymerisate von Olefin-Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Di-amylen, Tri-isobutylen u. a. m. Auch die Anlagerungen von Maleinsäure-anhydrid an Terpen-Kohlenwasserstoffen mit isolierten Doppelbindungen, die den Gegenstand mehrerer Patentschriften bilden (E. G. Peterson, Amer. Pat. 1 993 031 (C. 1935 II, 446), übertragen an die Hercules Powder Comp. und spätere Patentschriften; s. auch K. Hultzsck, Angew. Chem. 51, 920 [1938]; B. 72, 1173 [1939]), sind hier zu nennen.

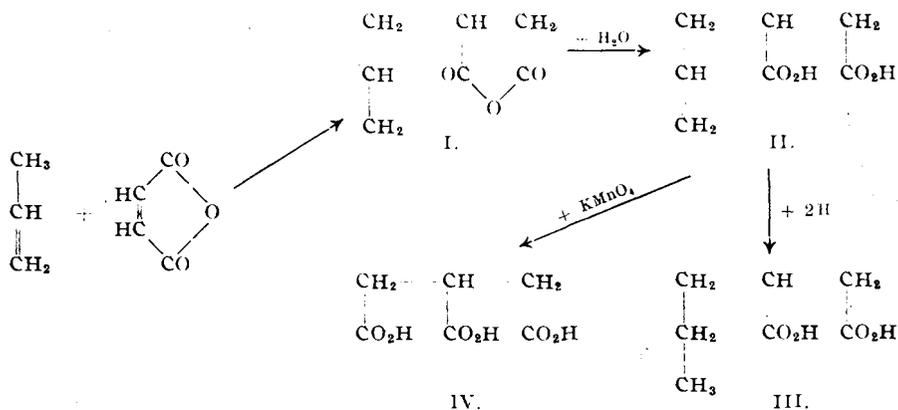
²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 607 380 (C. 1935 I, 2087); Dtsch. Reichs-Pat. 623 338 (C. 1936 I, 5551).

Der Anreiz zu einer Beschäftigung mit diesen Vorgängen lag für uns vor allem in dem Gesichtspunkt, daß sie nach dem Gesagten vermutlich zu den „substituierenden Additionen“ gehören, die am hiesigen Institut seit längerer Zeit untersucht werden. Auch die häufig aufgeworfene Frage nach der Brauchbarkeit der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid für den Nachweis konjugierter Doppelbindungen hat uns zur vorliegenden Untersuchung veranlaßt.

Wir haben zunächst das über die Reaktion bereits vorliegende Material dahin ergänzt, daß wir die Reihe der einfachsten Olefine auf ihr Reaktionsvermögen mit Maleinsäure-anhydrid hin prüften in der Erwartung, gerade bei diesen bislang nicht untersuchten Fällen eine Beweisführung am überzeugendsten durchführen zu können.

Es ist bezeichnend und für den Verlauf der Reaktion auch aufschlußreich, daß das Äthylen ein einfaches³⁾ Additionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid nicht gibt, jedenfalls nicht unter Bedingungen⁴⁾, bei denen alle anderen von uns untersuchten Olefin-Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger leicht reagieren.

Das Propylen reagiert zwar schwerer mit Maleinsäure-anhydrid als die höhermolekularen Olefine, zeigt aber im übrigen bereits das Verhalten, das für jene charakteristisch ist. Neben einem harzartigen Mischpolymerisat entsteht das einfache Addukt, das eine Vereinigung von je einem Mol. beider Komponenten vorstellt. Es ist das einzige definierte Reaktionsprodukt, das bei dieser Umsetzung entsteht. Seine Konstitution ist die eines Allyl-bernsteinsäure-anhydrids (I). Dies folgt mit Sicherheit aus dem Vergleich mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat von Allyl-bernsteinsäure (II), ferner durch Hydrierung zur *n*-Propyl-bernsteinsäure (III) sowie schließlich durch oxydativen Abbau zur Tricarballysäure (IV):

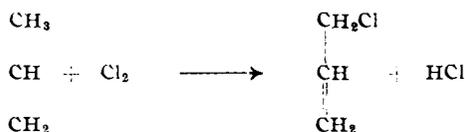


Aus diesen Ergebnissen sowie aus der Tatsache, daß das Äthylen unter gleichen Bedingungen nicht mit Maleinsäure-anhydrid reagiert, ist zu folgern, daß die Addition an dem der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom, an der CH₃-Gruppe, vor sich geht, wobei ein H-Atom dieser Gruppe abgelöst

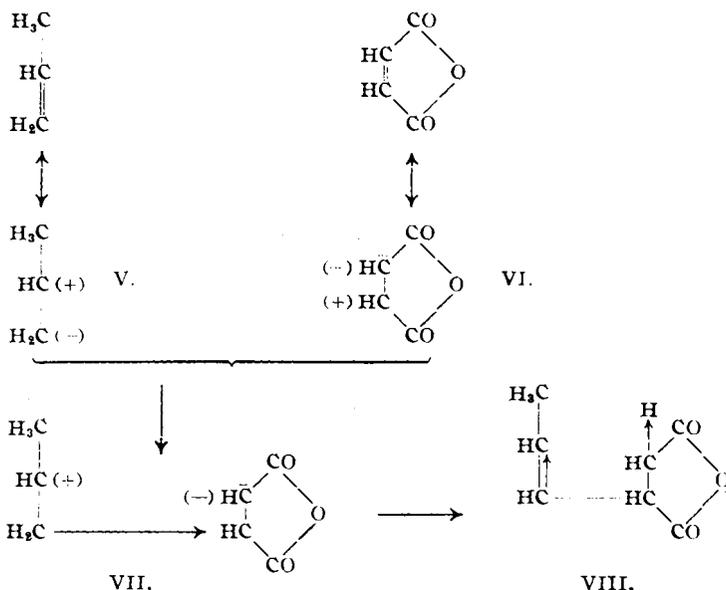
³⁾ Geringe Mengen eines amorphen Addukts, die sich bei der Umsetzung bilden, gehören offenbar zu den harzartigen Mischpolymerisaten, die als Nebenprodukte auch bei den Umsetzungen der anderen Olefine auftreten.

⁴⁾ Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 230° im Autoklaven mit einer Benzol-Lösung von Maleinsäure-anhydrid.

und in den Bereich des Maleinsäure-anhydrids verlagert wird. Diese „substituierende Addition“ des Maleinsäure-anhydrids ist eine typische „Substitution in der Allyl-Stellung“^{4a)} und erfolgt an der gleichen Stelle des Kohlenwasserstoffmoleküls, an der z. B. auch die Chlorierung bei höherer Temperatur vor sich geht, die zum Allylchlorid führt⁵⁾.



Durch die eindeutige Festlegung der Doppelbindung im Addukt Propylen+Maleinsäure-anhydrid ist mit Sicherheit die direkte Substitution an der CH_3 -Gruppe festgelegt und eine Interpretation des Vorganges ausgeschlossen, an die noch zu denken wäre. Ihr Wesen bestände in der primären Einwirkung der Doppelbindungen beider Komponenten aufeinander. Als polarisierte Grenzformen V und VI könnten sie ein Vorprodukt VII mit Zwitterion-Struktur bilden, das sich durch Wasserstoffwanderung sekundär zu VIII stabilisiert:



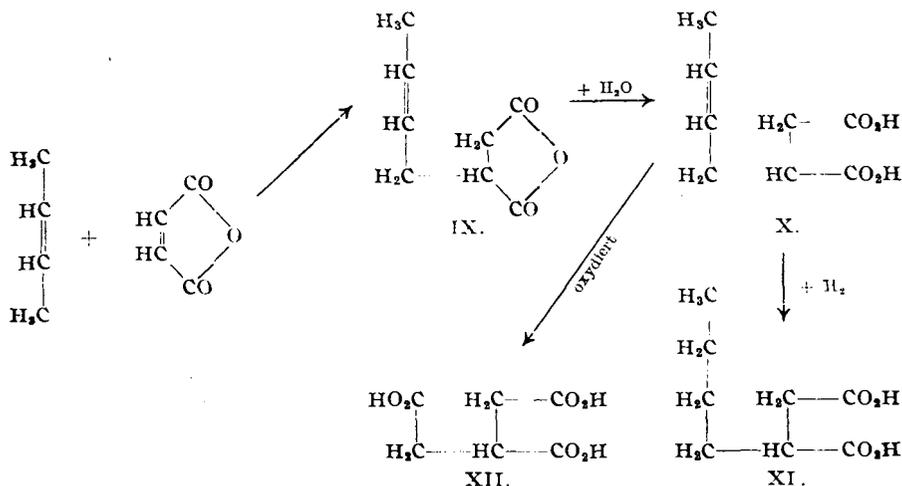
Das Ergebnis einer solchen Reaktionsfolge wäre das Anhydrid der Propenyl-bernsteinsäure (VIII), während, wie wir gezeigt haben, das Allyl-bernsteinsäure-anhydrid (I) — und nur dieses allein! — bei der Addition entsteht.

Um die beim Propylen erhaltenen Ergebnisse weiter zu stützen, haben wir eine Reihe von anderen Kohlenwasserstoffen der Olefinreihe mit Maleinsäure-anhydrid umgesetzt und z. Tl. auch auf ihre Struktur hin untersucht.

^{4a)} Ziegler u. Mitarbeiter, A. 551, 80 [1942].

⁵⁾ S. die Ausführungen im zweiten Teil dieser Arbeit.

Die Addition an die *n*-Butylene verläuft leichter als diejenige an das Propylen. Leider verfügten wir vorerst nur über Gemische der beiden *n*-Butylene, in denen die β -Form vorherrschte. Das Ergebnis ist das erwartete: neben einem harzartigen Mischpolymeren erhielten wir in guter Ausbeute das einfache Addukt, das als Anhydrid der (noch unbekannt) Crotyl-bernsteinsäure (IX) identifiziert werden konnte. Diese Struktur folgt aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung der IX entsprechenden freien Säure X, die zur *n*-Butyl-bernsteinsäure (XI) führt, und aus dem oxydativen Abbau, der Tricarallylsäure (XII) ergibt. Offenbar stellt also auch hier die Addition des Maleinsäure-anhydrids eine Substitution an einer der beiden (gleichwertigen) CH_3 -Gruppen des Kohlenwasserstoffs vor:

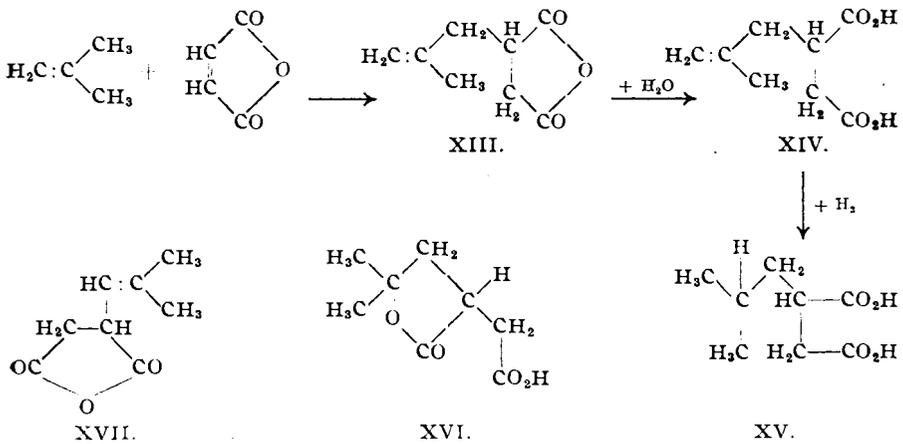


Die Frage nach dem Schicksal des α -Butylens, das in unseren Ausgangsmaterialien sicher enthalten war, bei dieser Umsetzung muß vorerst offenbleiben. Ein zweites Addukt entstand neben dem Crotyl-bernsteinsäure-anhydrid (IX) nicht, jedenfalls nicht in einer Menge, die seine Isolierung ermöglicht hätte. Nach den weiter unten (beim Allyl-benzol) dargestellten Ergebnissen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch das α -Butylen mit Maleinsäure-anhydrid — wie das β -Isomere — zum Crotyl-bernsteinsäure-anhydrid (IX) führt. Eine Untersuchung dieser Verhältnisse ist noch nicht abgeschlossen.

Auch die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Isobutylen nimmt den erwarteten Verlauf und führt zum [β -Methyl-allyl]-bernsteinsäure-anhydrid (XIII). Die Struktur dieser Verbindung haben wir durch Hydrierung der freien Säure (XIV) zur bekannten Isobutyl-bernsteinsäure (XV) und durch Lactonisierung zur ebenfalls bekannten Isopropyl-isoparaconsäure (XVI)⁶⁾ festgelegt.

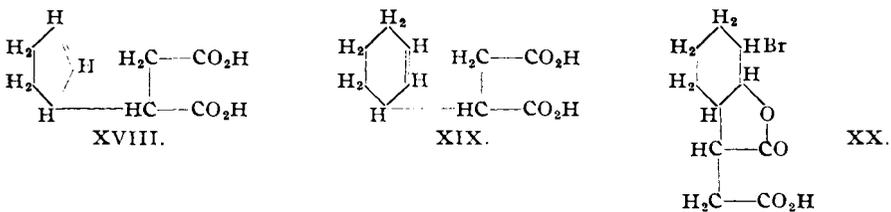
Mit diesen Beobachtungen wäre auch die Struktur eines [β -Methyl-propenyl]-bernsteinsäure-anhydrids (XVII) für das Addukt von Maleinsäure-anhydrid an Isobutylen vereinbar. Allerdings ist sie nach den beim Propylen und beim β -Butylen gemachten Erfahrungen sehr unwahrscheinlich. Mit Sicherheit wird sie sich durch den oxydativen Abbau des Addukts ausschließen lassen, der noch aussteht.

⁶⁾ R. Fittig u. A. W. Burwell, A. 304, 275 [1899].



Die im Versuchs-Teil beschriebene Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an *n*-Hexylen und *n*-Oxylen wurde mit Gemischen von Isomeren ausgeführt, die sich durch die Lage der Doppelbindung voneinander unterscheiden. Die Umsetzungen haben daher vorerst orientierenden Charakter. Als sicher darf jedoch hervorgehoben werden, daß die Ausbeute an einfachem Addukt in diesen Fällen besonders gut ist, so daß die Fähigkeit zu einer substituierenden Addition mit steigender Molekülgröße des ungesättigten Kohlenwasserstoffs offenbar zunimmt.

Das Verhalten cyclischer Olefine gegen Maleinsäure-anhydrid haben wir an den Beispielen des Cyclopentens und des Cyclohexens geprüft. Das Bild, das diese Reaktionen bieten, zeigt die gleichen charakteristischen Züge, welche ihre acyclischen Analoga bei der gleichen chemischen Umsetzung aufweisen. Neben harzartigen Mischpolymerisaten entstehen auch hier die einfachen Addukte, denen man — zunächst in Analogie zu den oben dargestellten Erfahrungen die Struktur von Anhydriden der Δ^2 -Cyclopentenyl-(1)-bernsteinsäure (XVIII) bzw. der Δ^2 -Cyclohexenyl-(1)-bernsteinsäure (XIX) zuerkennen muß.

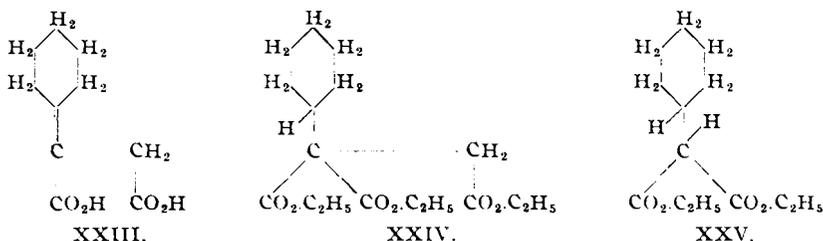


Beide Säuren erweisen sich als ungesättigt und gehen bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in die Cyclopentyl-(XXI)- bzw. Cyclohexyl-bernsteinsäure (XXII) über:



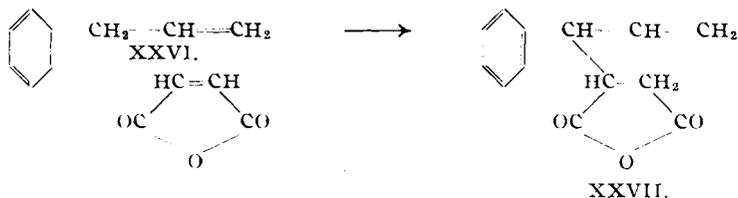
Als γ,δ -ungesättigte Säuren geben die Verbindungen XVIII und XIX mit Leichtigkeit Lactone, so z. B. bei der Anlagerung von H_2O , von H_2O_2 oder von $HOBr$ an die Doppelbindung. Aus XIX bildet sich z. B. glatt beim Bromieren in Gegenwart von Wasser ein Bromlacton (XX).

Da beide Säuren XXI und XXII in der Literatur⁷⁾ noch nicht beschrieben sind, haben wir die eine von ihnen, die Cyclohexyl-bernsteinsäure (XXII) auf zwei durchsichtigen Wegen synthetisiert. Die Kondensation von Cyclohexanon mit Bernsteinsäure-diäthylester führte zur Cyclohexyliden-bernsteinsäure (XXIII), die sich durch katalytische Hydrierung glatt in die Cyclohexyl-bernsteinsäure (XXII) überführen ließ. Zur gleichen Säure gelangten wir auch vom Cyclohexyl-malonsäure-diäthylester (XXV) aus, und zwar durch dessen Kondensation mit Chloressigsäure-äthylester über die Zwischenstufe des β -Cyclohexyl-äthan- α,β,β -tricarbonsäure-triäthylesters (XXIV):



Die auf beiden Wegen erhaltene Cyclohexyl-bernsteinsäure (XXIII) erwies sich als identisch mit der aus dem Addukt Cyclohexen+Maleinsäureanhydrid (XIX) dargestellten Säure.

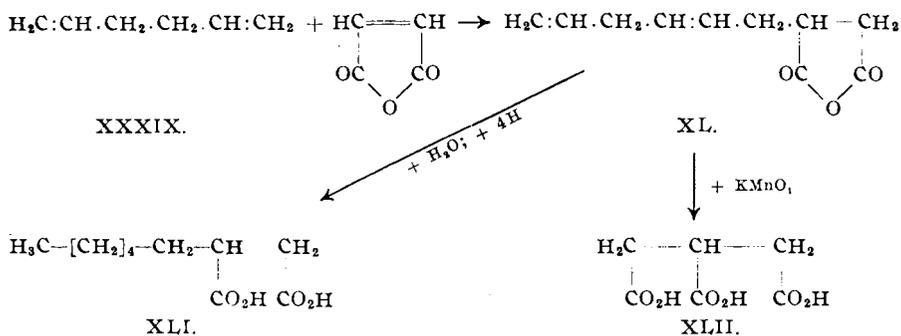
Ein überraschendes Ergebnis erhielten wir, als wir die Reaktion auf das Allyl-benzol (XXVI) übertrugen. Nach den Erfahrungen von Binapfl⁷⁾ bei den Benzol-Homologen und nach unseren Erfahrungen bei einfachen Olefin-Kohlenwasserstoffen war anzunehmen, daß die substituierende Addition des Maleinsäure-anhydrids an die vom Phenylkern und von der Vinylgruppe flankierten Methylengruppe einsetzen und zum Anhydrid (XXVII) einer [α -Phenyl-allyl]-bernsteinsäure führen werde:



Das ist jedoch, wie wir nachweisen konnten, sicher nicht der Fall. Vielmehr hat das aus Allyl-benzol und Maleinsäure-anhydrid in recht guter Ausbeute entstehende Addukt die Struktur eines [γ -Phenyl-allyl]-bernsteinsäure-anhydrids (XXVIII):

⁷⁾ J. Binapfl (s. den Schluß dieser Arbeit) spricht eine aus Cyclohexan und Maleinsäure-anhydrid erhaltene Säure als Cyclohexyl-bernsteinsäure an. Nach ihren Eigenschaften ist sie mit der von uns auf durchsichtige Weise erhaltenen Säure identisch.

Einen ersten Schritt in dieser Richtung haben wir beim Diallyl (XXXIX) getan, das sich unter den üblichen Bedingungen mit Maleinsäure-anhydrid umsetzt. Das Reaktionsprodukt besitzt die Konstitution eines Hexadien-(2,5)-yl-(1)-bernsteinsäure-anhydrids (XL). Diese Struktur für das Addukt folgt aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung, die mit der freien Säure ausgeführt, zur *n*-Hexyl-bernsteinsäure (XLI) führt. Die Lage der Doppelbindungen ergibt sich aus dem oxydativen Abbau zur Tricarbaldehydsäure (XLII):



Das nach der Abspaltung des Protons verbliebene Anion XLIIIa reagiert im Sinne der mesomeren Grenzformel (XLIIIb):



Während beim Allyl-benzol die Ausbildung der Konjugation von Doppelbindung und Benzolkern als eine der treibenden Kräfte für die elektromere Verschiebung „in Richtung auf“ die Grenzform XXXIIb anzusehen ist, fällt dieses Moment beim Diallyl fort. Die substituierende Addition erscheint so dazu berufen, unsere Kenntnisse der Abhängigkeit elektromerer Verschiebungen von konstitutiven Einflüssen auszubauen und zu vertiefen.

Darüber hinaus aber ist zu erwarten, daß sie uns auch über das Wesen der Mischpolymerisation, die, wie wiederholt hervorgehoben wurde, die substituierende Addition stets begleitet, wertvolle Aufschlüsse verspricht. Die Konstitutionsermittlung der Mischpolymerisate, die die unerläßliche Voraussetzung für eine Auswertung der hier angedeuteten Zusammenhänge bildet, ist in Angriff genommen.

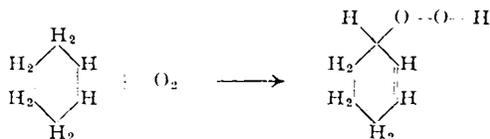
Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen ferner, daß das Maleinsäure-anhydrid als diagnostisches Hilfsmittel zum Nachweis von konjugierten Doppelbindungen dort mit Vorsicht anzuwenden ist, wo die Addition an die zu untersuchenden Verbindungen nur bei höheren Temperaturen vor sich geht. In Zweifelsfällen sind zusätzliche Maßnahmen erforderlich, die die Unterscheidung zwischen einer „Dien-Synthese“ und einer „substituierenden Addition“ gestatten. Im ersten Falle gehören die Addukte in die Reihe der hydrierten Phthalsäuren, im zweiten zum Typus monosubstituierter Bernsteinsäuren. Dort sind die Carboxylgruppen einer sterischen Umlagerung in die *trans*-Reihe fähig, hier dagegen nicht. Das Kriterium der sterischen Umlagerungs-

fähigkeit wird zweckmäßig auf die hydrierten Addukte angewendet, da anderenfalls nach den bekannten Erfahrungen von Fittig Wanderungen der Doppelbindung die Verhältnisse komplizieren können.

Verallgemeinerung und neue Fragestellungen.

Die Ester der Azodicarbonsäure als Acceptoren.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen lassen sich leicht in einen allgemeinen Zusammenhang hineinstellen, woraus sich neue Gesichtspunkte und Fragestellungen ergeben. Nach allen vorliegenden Erfahrungen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die bei höheren Temperaturen erfolgenden Anlagerungen von Maleinsäure-anhydrid an einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe als „Substitutionen in Allyl-Stellung“ anzusprechen sind. Sie nehmen also den gleichen Verlauf wie die Einwirkung von molekularem Sauerstoff¹¹⁾ und von geeigneten Chinonen¹²⁾ auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls an dem durch die Nachbarschaft der C=C-Doppelbindung aufgelockerten Wasserstoff einsetzen. So geht z. B. die Addition von Cyclohexen (als Donator)¹³⁾ an den molekularen Sauerstoff (als Acceptor) nach dem folgenden Schema vor sich:



Auch der Angriff von anderen Oxydationsmitteln wie CrO_3 ¹⁴⁾ und SeO_2 ¹⁵⁾ auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe erfolgt in gleicher Weise. Nur erleiden in diesen Fällen die einfachen, primär entstehenden Addukte Umwandlungen, die über den Ort der erfolgenden Anlagerung keinen Zweifel lassen, wie das Beispiel der Einwirkung von Selenioxyd auf das Dihydrodicyclopentadien (XLIV) zeigt¹⁶⁾:

¹¹⁾ S. die neuesten Mitteilungen: H. Hoek u. A. Neuwirth, B. **72**, 1562 [1939]; R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, B. **72**, 1799 [1939]; dortselbst ältere Literatur.

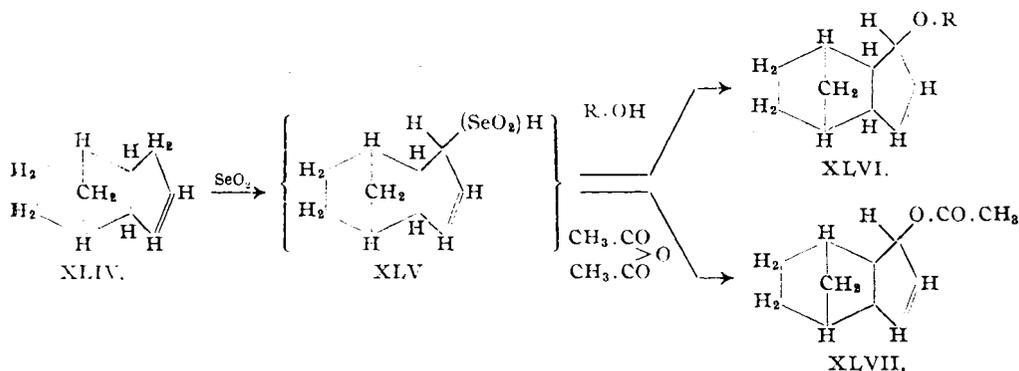
¹²⁾ R. Criegee, B. **69**, 2758 [1936].

¹³⁾ Bei substituierenden Additionen sei als Donator das den Wasserstoff abgebende, als Acceptor das den Wasserstoff aufnehmende Molekül bezeichnet.

¹⁴⁾ A. Windaus, B. **53**, 491 [1920]; dortselbst ältere Literatur.

¹⁵⁾ S. die neuesten Literaturübersichten bei G. Stein, Angew. Chem. **54**, 146 [1941]; F. Weygand u. K. Schröder, B. **74**, 1844 [1941].

¹⁶⁾ K. Alder u. G. Stein, A. **504**, 205 [1933]. Die in dieser Arbeit beschriebenen, sehr glatt verlaufenden Oxydationen haben die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Lösungsmittel erstmalig aufgezeigt. Die „acylierende Oxydation“ in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid ist inzwischen häufig bei präparativen Arbeiten angewendet worden. Die Bildung von Essigsäure-estern in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und von Äthern in Anwesenheit von Alkoholen deutet darauf hin, daß die primär aus Kohlenwasserstoffen und Selenioxyd gebildeten Produkte Ester einer (unbekannten) unter-selenigen Säure vorstellen. Ihre noch unbewiesene Konstitution ist oben durch den Strukturausdruck (XLIV) angedeutet. Die Bildung von elementarem Selen bei diesen Oxydationen dürfte durch eine Disproportionierung dieser Säure zu deuten sein.



Das nicht isolierte Primärprodukt XLV erleidet, je nachdem, ob in Gegenwart von Alkohol oder von Essigsäure-anhydrid gearbeitet wird, eine Abwandlung zum Äther (XLVI) oder zur Acetyl-Verbindung (XLVII). Beide Übergänge lassen erkennen, daß die Einwirkung von Seldioxyd auf das Dihydro-dicyclopentadien (XLIV) in Allyl-Stellung vor sich gegangen ist.

Schließlich findet die gesteigerte Beweglichkeit des Wasserstoffs in Allyl-Stellung auch in dem Verhalten der Olefine gegen Halogen ihren Ausdruck, und zwar dann, wenn die Addition des Halogens an die Doppelbindung zurückgedrängt wird. Diese Bedingung ist beim Arbeiten mit elementarem Halogen¹⁷⁾ in der Gasphase durch Anwendung von höheren Temperaturen (Propylen \rightarrow Allyl-chlorid) oder nach neuesten Erfahrungen in flüssiger Phase durch Einwirkung von locker gebundenem Halogen¹⁸⁾ auf Olefine erfüllt.

Die Erkenntnis, daß auch die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf Kohlenwasserstoffe mit isolierten Doppelbindungen in diesen Komplex von „Substitutionsvorgängen in der Allyl-Stellung“ hineingehört, hat uns veranlaßt, die Frage zu prüfen, ob auch noch andere ungesättigte Verbindungen bei der Einwirkung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe die Rolle des Maleinsäure-anhydrids (und der anderen oben genannten Acceptoren) übernehmen können. Für uns lag es nahe, diese Prüfung unter dem folgenden Gesichtspunkt vorzunehmen.

Bei „Diensynthesen“ läßt sich das Maleinsäure-anhydrid durch andere „Philodiene“ ersetzen und die Frage drängt sich auf, ob und inwieweit ein solcher Ersatz auch bei „substituierenden Additionen“ möglich ist, wo Philodiene als H-Acceptoren fungieren.

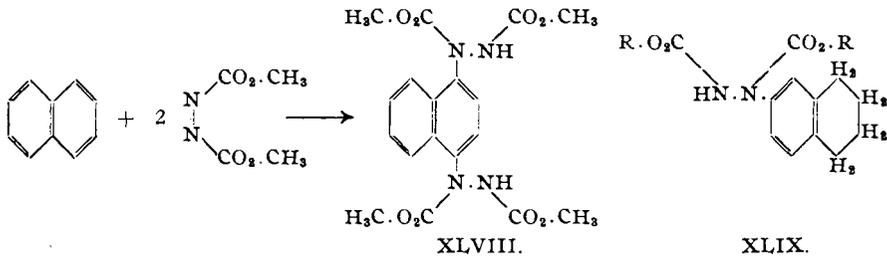
Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, erscheinen einige Beobachtungen an Kohlenwasserstoffen bedeutungsvoll, die schon vor längerer Zeit beschrieben wurden und die, richtig interpretiert, erkennen lassen, daß auch die Ester der Azodicarbonsäure $\text{ROOC.N:N.CO}_2\text{R}$ als weitere Gruppe ausgeprägter Acceptoren bei Additionen fungieren, die unter Verlagerung von Wasserstoff aus der Allylstellung verlaufen. Diese Verhältnisse seien zunächst am Beispiel des Tetralins erläutert. Stollé und Reichert¹⁹⁾ erhielten beim Kochen des Kohlenwasserstoffs mit Azodicarbonsäure-dimethylester und

¹⁷⁾ Groll u. Hearne, *Ind. engin. Ch. m.* **31**, 1530 [1939]; s. a. *Angew. Chem.* **54**, 77 [1941]; *A.* **551**, 82, Anm. 1 [1942].

¹⁸⁾ K. Ziegler u. Mitarb., *A.* **551**, 80 [1942].

¹⁹⁾ *Journ. prakt. Chem.* [2] **123**, 74 [1929].

-diäthylester Addukte, denen sie die Konstitution (XLIX) von Estern des *ar*-Tetrahydro-2-[dicarboxy-hydrazino]-naphthalins beilegen. Diese Annahme gründet sich auf die Analogie im Verhalten der Azodicarbonsäure-ester gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, wo die Anlagerungen unter dem Einfluß von Katalysatoren vor sich gehen und erwiesenermaßen Substitutionen am aromatischen Kern vorstellen. Aus Naphthalin und Azodicarbonsäure-dimethylester in Gegenwart von elementarem Jod und wasserfreiem Chlorwasserstoff entsteht beispielsweise der Naphthylen-1.4-dihydrazin-tetracarbonsäure-tetramethylester (XLVIII)²⁰⁾:



Auf diese Erfahrung gestützt, haben Stollé und Reichert¹⁹⁾ auch für die Addition von Azodicarbonsäure-dimethylester an Tetralin, die ohne Kondensationsmittel durchgeführt wurde, einen entsprechenden Reaktionsverlauf angenommen und dem Addukt ohne nähere Untersuchung die Konstitution eines *ar*-Tetrahydro-2-[dicarbomethoxy-hydrazino]-naphthalins (XLIX) beigelegt. Ein von uns²¹⁾ durchgeführter Abbau des Anlagerungsproduktes von Azodicarbonsäure-dimethylester an Tetralin hat ergeben, daß die Annahme nicht zutrifft, sondern daß der Ester unter Wasserstoffverschiebung in den alicyclischen Teil des Kohlenwasserstoffes eintritt. Das Addukt besitzt die Konstitution (L) eines *ac*-Tetrahydro-1-[dicarbomethoxy-hydrazino]-naphthalins²²⁾. Diese Schlußfolgerung ergibt sich bereits aus der Beobachtung, daß sich der Hydrazinrest als Hydrazo-dicarbonsäure-ester wieder abspalten läßt, wobei 1.2-Dihydro-naphthalin (LI) gebildet wird.

Aus diesem Abbau folgt, daß die „substituierende Addition“ des Azodicarbonsäure-dimethylesters am Tetralin nicht im aromatischen Kern, sondern „in der Seitenkette“ vor sich gegangen ist. Wie die Anlagerung des molekularen Sauerstoffs und des Maleinsäure-anhydrids an Tetralin, die zu den Verbindungen (LII)²³⁾ bzw. (LIII)²⁴⁾ führen, stellt auch sie eine „Substitution in Allyl-Stellung“ vor.

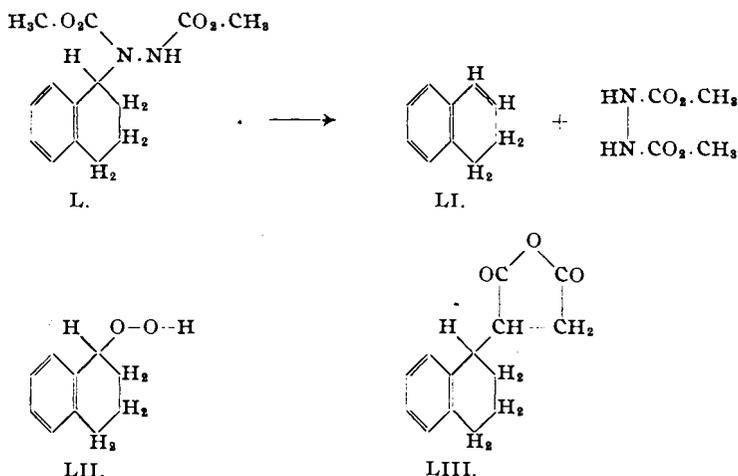
²⁰⁾ R. Stollé u. G. Adam, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 167 [1925].

²¹⁾ Unsere ersten Arbeiten über die Anlagerung von Estern der Azodicarbonsäure an Kohlenwasserstoffe liegen schon mehrere Jahre zurück. Sie wurden mit Hrn. Dr. R. Meyer durchgeführt und nach längerer Pause gemeinsam mit Hrn. H. Söll fortgesetzt. Da die Zeitverhältnisse zu einer erneuten Unterbrechung zwangen, sind oben nur die Hauptergebnisse dieser Arbeiten mitgeteilt. Die Veröffentlichung des gesamten Materials (einschließlich der experimentellen Belege) soll in Kürze erfolgen.

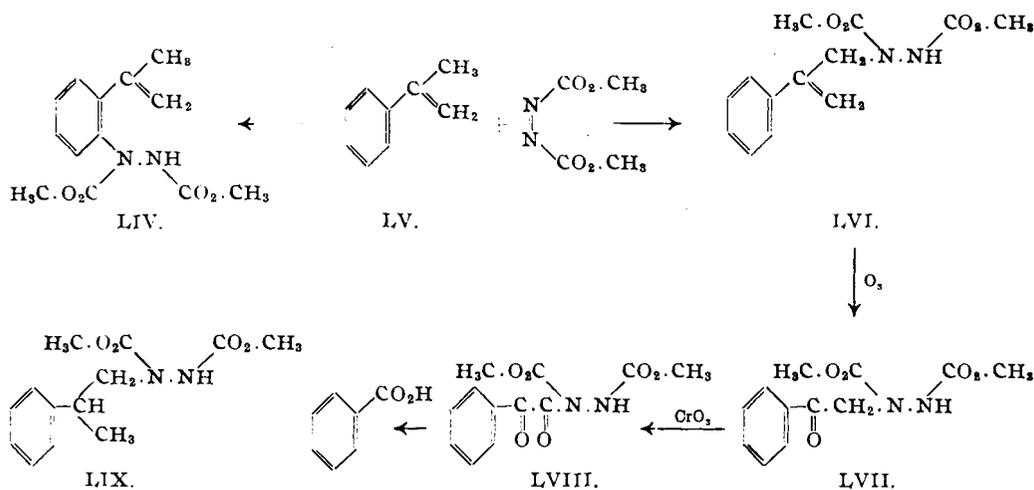
²²⁾ Der Beweis, daß der Azodicarbonsäure-ester in 1-Stellung des hydrierten Ringes eintritt, wird an anderer Stelle geführt werden.

²³⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933].

²⁴⁾ J. Binapfl, Dtsch. Reichs-Pat. 607 380 (C. **1935** I, 2087).



Das gleiche konnten wir in einem zweiten Fall für die Addition von Azodicarbonsäure-dimethylester an einen Kohlenwasserstoff nachweisen. Nach Diels und Alder²⁵⁾ entsteht aus α -Methyl-styrol (LV) und Azodicarbonsäure-dimethylester ein Addukt, dem seinerzeit die Konstitution (LIV) beigelegt wurde, die den Eintritt des Azoester-Moleküls in den aromatischen Kern voraussetzt. Auch diese Formulierung ist jetzt — wie diejenige des Tetralin-Adduktes — zu revidieren und durch den Strukturausdruck LVI zu ersetzen, nachdem es uns gelungen ist, den früher bereits begonnenen Abbau des Adduktes zu einem vollständigen Strukturbeweis auszubauen, den das folgende Schema wiedergibt:



Die Ozonisation des Adduktes LVI führt unter Abspaltung von Formylaldehyd zu einem Keton, dem die Konstitution LVII zukommen muß, da es

²⁵⁾ A. 450, 237 [1926].

bei der Oxydation mit Chromsäure in Benzoesäure übergeht. Bei diesem Abbau tritt die Verbindung LVIII als Zwischenprodukt auf. Sie entsteht nach bekannten Analogien durch Oxydation der $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$ zur $-\text{CO}\cdot\text{CO}-$ Gruppe und ist als substituiertes Hydrazid der Phenyl-glyoxylsäure anzuspochen.

Mit diesen Beobachtungen ist die alte Formel LIV für das Addukt von Azodicarbonsäure-dimethylester an α -Methyl-styrol unvereinbar. Sie muß durch den Ausdruck LVI ersetzt werden; d. h. auch diese Addition ist eindeutig als „Substitution in Allyl-Stellung“ erkannt²⁶⁾.

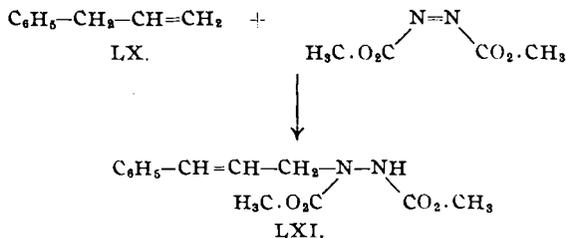
Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnis ist auch die früher gegebene Formel für das Hydrierungsprodukt des Adduktes zu berichtigen. Ihm kommt die Konstitution LIX zu.

Aus den beiden eben dargelegten Fällen darf gefolgert werden, daß sich die Ester der Azodicarbonsäure an Kohlenwasserstoffe mit besonderer Leichtigkeit nach dem Schema von „Substitutionen in Allyl-Stellung“ anlagern. Diese Folgerung hat sich in zahlreichen von uns weiterhin untersuchten Fällen bestätigen lassen. Aus der großen Zahl der studierten Umsetzungen heben wir die Additionen der Azodicarbonsäure-ester an Isobutylen, Di-isobutylen, Cyclopenten, Cyclohexen, Vinyl-cyclohexen, Dipenten und Hydrinden hervor, die alle — wenn auch teilweise nur langsam — ohne Kondensationsmittel bei Raumtemperatur mit guten Ausbeuten ablaufen. Daß auch hochpolymere Kohlenwasserstoffe mit doppelten Bindungen zur gleichen Umsetzung fähig sind, zeigen die Umsetzungen der natürlichen und künstlichen Kautschukarten, die alle mit Leichtigkeit auf den Azo-Ester ansprechen. Im Falle des Naturkautschuks konnten Produkte isoliert werden, die auf 1 Isoprenrest ziemlich genau 1 Molekül Azo-Ester aufnehmen.

Über die Konstitution und die Abwandlungsmöglichkeiten dieser zahlreichen Verbindungen wird in einer besonderen Untersuchung berichtet werden. Daß ihre Bildung nach dem Schema der „substituierenden Addition in Allyl-Stellung“ erfolgt, ist bereits nach den oben mitgeteilten Beobachtungen kaum zweifelhaft.

Das Studium dieses Additionsprinzips am Beispiel der Azodicarbonsäure-ester hat vor den analogen Additionen des Maleinsäure-anhydrids oder der Maleinsäure-ester den großen Vorzug, daß die Anlagerungen der Azodicarbonsäure-ester im allgemeinen viel leichter erfolgen, so daß die Anwendung von höheren Temperaturen fast immer vermieden werden kann. So haben wir den oben bei den Anlagerungen des Maleinsäure-anhydrids mitgeteilten, besonders interessanten Fall des Allyl-benzols (LX) auch auf den Azodicarbonsäure-dimethylester übertragen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Addition, die hier bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnte, den gleichen Verlauf nimmt wie beim Maleinsäure-anhydrid:

²⁶⁾ Bei dieser Anlagerung entsteht, worauf hier bereits hingewiesen sei, in geringer Menge noch ein zweites Addukt aus 2 Mol. Azoester und 1 Mol. Kohlenwasserstoff. Es verdankt seine Entstehung einer Konkurrenzreaktion und ist früher übersehen worden. Bei seiner Bildung spielt die 1.4-Addition eine ausschlaggebende Rolle. — Wie schon dieses Beispiel des α -Methyl-styrols zeigt, treten in der Reihe des Styrols und seiner Homologen die beiden Additionsprinzipien der „substituierenden Addition“ und der „Dien-synthese“ häufig in Wettbewerb. In anderen Fällen sind sie direkt miteinander kombiniert. Die Aufklärung dieser besonders interessanten Verhältnisse setzt eine exakte Konstitutionsermittlung für diese Addukte voraus, die in vielen Fällen noch aussteht.

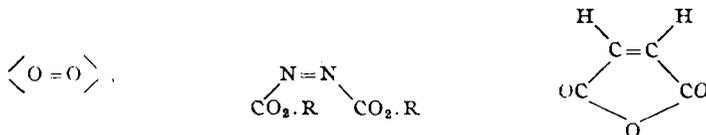


Der oxydative Abbau des Adduktes LXI ergibt Benzaldehyd bzw. Benzoesäure. Er zeigt, daß auch bei Vermeidung von höheren Temperaturen das Allyl-benzol unter „Allyl-Umlagerung“ am Ende der Seitenkette addiert.

Beim systematischen Studium der substituierenden Additionen stellen die Anlagerungen der Azodicarbonsäure-ester auch nach einer anderen Richtung hin eine sehr zweckmäßige Ergänzung der mit dem Maleinsäure-anhydrid gewonnenen Erfahrungen vor. Nach allen bereits vorliegenden Beobachtungen sprechen sie besonders leicht auf Katalysatoren an. Da dieses Moment — im Gegensatz zu den bei Dien-Synthesen gemachten Erfahrungen — bei den „substituierenden Additionen“ besonders ins Gewicht fällt, dürfte gerade den Anlagerungen der Azodicarbonsäure-ester für eine systematische Untersuchung dieses Reaktionstypus besonderes Interesse zukommen.

Die folgerichtige Weiterentwicklung der bisher mitgeteilten Ergebnisse führt zu der Frage, ob außer den Abkömmlingen der Malein- und der Azodicarbonsäure auch andere „Philodiene“ zu substituierenden Additionen befähigt sind. Das hierüber vorliegende Versuchsmaterial ist noch klein und beschränkt sich auf den Crotonsäure-methylester, den *trans*-Zimtsäure-methylester, das Anhydrid der Citraconsäure und den Methylester der Acetylen-dicarbonsäure. Diese Verbindungen zeigen unter den beim Maleinsäure-anhydrid angewandten Bedingungen (erhöhte Temperatur und Abwesenheit von Katalysatoren) nur eine geringe Neigung zu substituierenden Additionen.

Beim Acetylen-dicarbonsäure-ester kommt ein neues Moment²⁷⁾ ins Spiel, das uns veranlaßt hat, diesem Fall unsere besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. In der Reihe der für die substituierenden Additionen besonders bedeutungsvollen Acceptoren:



tritt uns als gemeinsames Merkmal die gleiche Elektronen-Konfiguration der addierenden, ungesättigten Gruppe entgegen. In jedem Fall sind 12 (anteilige und einsame) Elektronen um die beiden Atome versammelt, die den Donator aufnehmen. Im Fall der Acetylen-dicarbonsäure-ester sind hingegen nur 10 Elektronen am Aufbau der addierenden Gruppe beteiligt.

Eine Reihe von weiteren Fragestellungen ergibt sich aus der Parallele des molekularen Sauerstoffs mit dem Azodicarbonsäure-ester und mit dem Maleinsäure-anhydrid. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Studium der Addition von Abkömmlingen der Azodicarbonsäure und der Maleinsäure an

²⁷⁾ Auch die Entscheidung, ob die substituierende Addition sterisch eine „*cis*“- oder eine „*trans*“-Anlagerung vorstellt, wird sich fällen lassen, wenn man Acetylen-abkömmlinge als Acceptoren verwendet.

Aldehyde, Äther und organische Radikale in Angriff genommen worden. Über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen berichtet die nachfolgende Untersuchung.

Die Erfahrungen, die bisher über die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid und von den Estern der Malein- und der Azodicarbonsäure an Kohlenwasserstoffe mit isolierten Doppelbindungen und an aromatische Kohlenwasserstoffe mit gesättigten Seitenketten gewonnen wurden, lassen erkennen, daß „substituierende Additionen in der Allyl-Stellung“ vorliegen, jedenfalls dann, wenn es sich um rein thermische, d. h. katalytisch unbeeinflusste Additionen handelt. Dieser Gruppe von Vorgängen steht die Schar von „substituierenden Additionen direkt an der Doppelbindung bzw. am aromatischen Kern“ gegenüber, die — soweit sich bislang übersehen läßt — durch bestimmte Substituenten (wie $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) oder auch — insbesondere bei den Kohlenwasserstoffen — durch katalytische Einflüsse herbeigeführt werden. Hierhergehören z. B. die Additionen von Azodicarbonsäure-estern an gewisse aromatische Amine, an Phenole und Phenoläther, wie sie insbesondere von Diels²⁸⁾ studiert worden sind und die von Stollé²⁹⁾ aufgefundenen Anlagerungen der Azodicarbonsäure-ester an aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphthalin, Phenanthren u. a., die unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure oder von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Gegenwart von elementarem Jod vor sich gehen. Auch die von Diels und Alder³⁰⁾ aufgefundenen substituierenden Additionen des Maleinsäureanhydrids an *N*-haltige Heterocyklen wie Pyrrole, Indole, Pyrazole und Imidazole gehören sicher zu den „substituierenden Additionen an der Doppelbindung“. Die in einer späteren Abhandlung beschriebenen Additionen von α, β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen an das Furan und seine Homologen sind in die gleiche Gruppe einzureihen.

Substituierende Additionen sind bekanntlich auch zahlreiche Reaktionen von Olefin- (und Acetylen-) Kohlenwasserstoffen mit isolierten Doppel- (bzw. Dreifach-) bindungen untereinander. Unter ihnen sind die Spezialfälle der Bildung niedrigerer Polymerer, denen z. Tl. technische Bedeutung zukommt, genauer untersucht. Hier fungiert der Olefin- (oder Acetylen-) Kohlenwasserstoff als Donator und als Acceptor. Leider ist die Zahl der rein thermisch geführten Prozesse dieser Art, die bei dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen allein einen sicheren Vergleich mit den „substituierenden Additionen“ des Maleinsäureanhydrids oder der Azodicarbonsäure-ester zuließen, zu wenig untersucht, um eine Parallele erkennen zu lassen. Besser erforscht sind die durch Katalysatoren (wie z. B. Säuren, insbesondere Phosphorsäuren, Metall- und Metalloidalhalogenide, Oberflächenkontakte usw.) beeinflussten Vorgänge. Sie gehören grobenteils³¹⁾ zu den „Substitutionen an der Doppelbindung oder am aromatischen Kern“.

²⁸⁾ A. 429, 1 [1922]; Fuldner, Dissertat. Kiel 1922; Löhr, Dissertat. Kiel 1925; s. a. R. Stollé, Journ. prakt. Chem. [2] 123, 74 [1929].

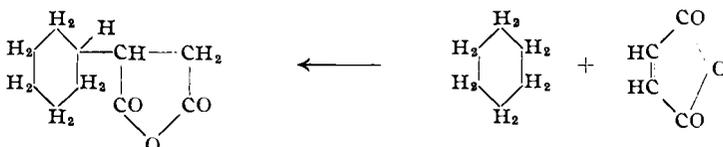
²⁹⁾ B. 57, 1061 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] 111, 167 [1925]; 123, 74 [1929].

³⁰⁾ A. 486, 211 [1931]; 490, 267, 277 [1931]; 498, 1 [1932].

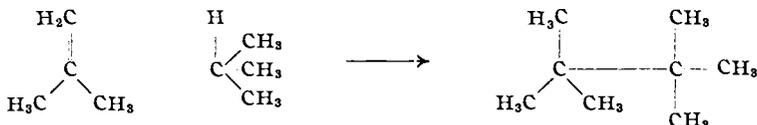
³¹⁾ Hierher gehören sicher die Fälle, bei denen die konstitutiven Voraussetzungen für eine „Substitution in Allyl-Stellung“ nicht gegeben ist (wie z. B. die bekannten Übergänge Äthylen \rightarrow α -Butylen, Acetylen \rightarrow Vinyl-acetylen, *asymm.* Diphenyl-äthylen \rightarrow \rightarrow 2.2.4.4-Tetraphenyl-buten-(3)), darüber hinaus zweifellos aber auch andere Vorgänge (wie z. B. die Dimerisation des α -Methyl-styrols; B. 64, 1493 [1931]). Vergl. die Zusammenstellung bei Bergmann, Trans. Faraday Soc. 35, 1025 [1939]. Über den Mechanismus s. F. C. Whitmore, Ind. engin. Chem. 26, 94 [1934] u. O. Schmitz-Dumont, B. 71, 205 [1937].

Aber auch „Substitutionen in Allyl-Stellung“ sind beobachtet worden³²⁾. Allerdings ist gerade bei den Additionen von Kohlenwasserstoffen untereinander zu berücksichtigen, daß die primär gebildeten Addukte vielfach und in nicht immer durchsichtiger Weise unter dem Einfluß der Katalysatoren sekundäre Veränderungen (Wanderungen der Doppelbindung, Umstellung des Kohlenstoffgerüsts) erleiden³³⁾. Bei ihrer Klassifikation ist daher große Vorsicht geboten.

Den substituierenden Additionen an ungesättigte und aromatische Verbindungen, von denen bisher die Rede war, reihen sich schließlich noch diejenigen an gesättigte Kohlenwasserstoffe an. Das vorliegende Material beschränkt sich auf wenige Fälle. Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Cyclohexan führt nach J. Binapfl³⁴⁾ zum Cyclohexyl-bernsteinsäure-anhydrid:



Sie verläuft — verglichen mit den analogen Additionen des Cyclohexens — wenig glatt, da die auflockernde Wirkung der Doppelbindung hier wegfällt. Dagegen besitzen die katalytisch bedingten „substituierenden Additionen“ ungesättigter Kohlenwasserstoffe an gesättigte der Isoparaffinreihe für die Synthese hochverzweigter Kohlenwasserstoffe³⁵⁾ technische Bedeutung. Der Aufbau des 1.1.3.3-Tetramethyl-butans aus Isobutylen und Isobutan stellt den bekanntesten Fall dieser Art vor:



Der im vorangehenden unternommene Versuch einer ordnenden Übersicht über die substituierenden Additionen — soweit ein solcher bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über diese wichtigen Prozesse überhaupt durchführbar ist — beschränkt sich auf den Sonderfall, daß die Addition des Donators an die ungesättigten Elemente des Acceptors (z. B. $>C=C<$, $-C=C-$, $-N=N-$, $O=O$) durch Aufhebung einer C—H-Bindung im Donator bedingt ist. Die große Schar von substituierenden Additionen, bei denen der Anlagerungsvorgang an die Lösung einer H—N-, H—O- oder

³²⁾ Bei der Bildung von Di- und Tri-isobutylen aus Isobutylen entstehen Kohlenwasserstoffgemische, deren Hauptanteile nach dem Schema einer „Substitution in Allyl-stellung“ gebildet wird. Für das Di-isobutylen s. Cubbin u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2547 [1930]; Whitmore u. Church, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3710 [1932], für das Triisobutylen F. C. Whitmore u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 2035 [1941].

³³⁾ S. die Übersicht bei Wachter, Ind. engin. Chem. **30**, 822 [1938]; vergl. auch die Dimerisation des Tetramethyl-äthylens Whitmore u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 2197, 2200 [1941].

³⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Anm. I. 48 416; Engl. Pat. 441 016 (C. 1936 II, 3948). Die Azodicarbonsäure-ester sind als Acceptoren, wie später im einzelnen dargelegt werden soll, auch in ihrem Verhalten gegen gesättigte Kohlenwasserstoffe dem Maleinsäure-anhydrid überlegen.

³⁵⁾ O. Bayer, Angew. Chem. **54**, 354 [1941].

H—S-Bindung im Molekül des Acceptors gebunden ist (z. B. Äthylierungen und Vinylierungen von Aminen, Alkoholen und Mercaptanen) ist noch nicht berücksichtigt.

Beschreibung der Versuche.

Äthylen und Maleinsäure-anhydrid.

Zu einem Gemisch von 100 g Maleinsäure-anhydrid und 100 g Benzol wird im Autoklaven so lange Äthylen aufgepreßt, bis der Druck 50 atü beträgt. Der Autoklav wird alsdann 18 Stdn. auf 220—230° erhitzt (höchster Druck 110 atü). Nach dem Ablassen des Äthylens wird der Inhalt des Autoklaven durch Destillation im Vak. aufgearbeitet. Dabei erhält man neben der unveränderten Maleinsäure³⁶⁾ nur geringe Mengen (etwa 10 g) einer krümligen Masse. Anzeichen für die Bildung eines einfachen Adduktes ergaben sich nicht.

Propylen und Maleinsäure-anhydrid.

Allyl-bernsteinsäure-anhydrid (I): 50 g Maleinsäure-anhydrid werden mit einer Lösung von 40 g Propylen in 50 g Benzol im Autoklaven 12 Stdn. auf 250° erhitzt (höchster Druck nach dem Anheizen 74 atü, Druck beim Abstellen der Heizung 64 atü, Druck nach dem Erkalten 13 atü).

Der Autoklaveneinhalt stellt eine braune Lösung vor, aus der sich etwas Polymerisat abgeschieden hat. 2 Ansätze werden miteinander vereinigt und nach dem Verdampfen des Benzols im Vak. destilliert. Dabei erhält man bei 16 mm die folgenden Fraktionen:

I. Bis 132° 44 g. II. 135—142° 26 g.

Der Destillationsrückstand bildet ein dunkles, sprödes Harz und stellt vermutlich ein Mischpolymerisat³⁷⁾ von Propylen mit Maleinsäure-anhydrid vor.

Frakt. I besteht zur Hauptsache aus Maleinsäure-anhydrid, dem nur geringe Anteile des im folgenden beschriebenen Anhydrids sowie Spuren eines neutralen Stoffes beigemischt sind.

Frakt. II, ein fast farbloses Öl, besteht aus dem Addukt von 1 Mol. Propylen mit 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid. Es stellt das Anhydrid der Allyl-bernsteinsäure (I) vor.

Freie Säure: Man löst das Anhydrid unter Turbinieren in warmer Soda-lösung, säuert die Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure an und äthert sie erschöpfend aus. Die über Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung hinterläßt ein farbloses Öl, das beim Anreiben vollständig durchkrystallisiert. Nach dem Umlösen aus wenig Essigester oder aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin (mittelsd.) bildet die Allyl-bernsteinsäure farblose Krystalle vom Schmp. 99—100°.

5.307 mg Sbst.: 10.430 mg CO₂, 3.130 mg H₂O.

C₇H₁₀O₄ (158). Ber. C 53.4, H 6.3. Gef. C 53.6, H 6.6.

Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge konnten noch zwei weitere Anteile an reiner Säure erhalten werden. Anzeichen für die Entstehung einer zweiten Verbindung liegen nicht vor.

Die so erhaltene Allyl-bernsteinsäure ergab bei der Mischprobe mit einem auf anderem Wege dargestellten Vergleichspräparat³⁸⁾ keine Schmelzpunkts-

³⁶⁾ Ein kleiner Teil des eingesetzten Maleinsäure-anhydrids wurde als Fumarsäure gefaßt. ³⁷⁾ Seine Untersuchung ist in Angriff genommen.

³⁸⁾ E. V. Hjelt, B. 16, 334 [1883]. Der in dieser Arbeit für die Allyl-bernsteinsäure angegebene Schmp. von 93—94° liegt um einige Grade zu tief.

erniedrigung. Die Schmelzpunkte der beiden anderen Isomeren der Allyl-bernsteinsäuren mit normaler Seitenkette³⁹⁾ liegen wesentlich höher und schließen eine Identität mit der aus Propylen und Maleinsäure-anhydrid erhaltenen Säure von vornherein aus.

Katalytische Hydrierung der Allyl-bernsteinsäure (II) zur *n*-Propyl-bernsteinsäure (III): $\frac{2}{100}$ Mol der aus Propylen und Maleinsäure-anhydrid erhaltenen Allyl-bernsteinsäure (II) werden in Methanol gelöst und nach Zusatz von etwas PtO_2 in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Hydrierung verläuft äußerst glatt und bereits nach kurzer Zeit ist die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Der nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Methanols hinterbliebene Rückstand erstarrt sofort zu einer farblosen Krystallmasse, die roh bei 94—95° und nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril bei 95° schmilzt.

5.023 mg Sbst.: 9.669 mg CO_2 , 3.232 mg H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (160). Ber. C 52.5, H 7.5. Gef. C 52.5, H 7.2.

Nach dem Ergebnis der Analyse und dem Schmelzpunkt liegt die *n*-Propyl-bernsteinsäure vor. Die Mischprobe mit einem gleich hoch schmelzenden Vergleichspräparat anderer Herkunft⁴⁰⁾ ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

Oxydativer Abbau der Allyl-bernsteinsäure zur Tricarballylsäure (IV): 4 g Allyl-bernsteinsäure vom Schmp. 99—100° werden unter Zusatz von 15 g wasserfreier Soda in 300 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur unter Rühren und Einleiten von CO_2 tropfenweise so lange mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die Rotfärbung 2 Stdn. bestehen bleibt. Durch Zugabe von einigen Tropfen Methanol und Erwärmen wird der Überschuß von Kaliumpermanganat entfernt. Dann filtriert man vom Mangandioxyd-hydrat ab, das man durch Kochen mit Wasser und Filtrieren noch einmal auszieht. Die vereinigten Filtrate werden hierauf mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion angesäuert und im Vak. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand extrahiert man nach dem Zerreiben im Soxhlet mit Essigester. Beim Einengen der Essigester-Lösung krystallisiert die Tricarballylsäure aus. Sie schmilzt roh bei 160° und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 162°, im Einklang mit den Angaben der Literatur⁴¹⁾. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat ergab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

25.85 mg Sbst.: 38.65 mg CO_2 , 10.98 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (176). Ber. C 40.9, H 4.6. Gef. C 40.8, H 4.6.

Die *n*-Butylene und Maleinsäure-anhydrid.

Crotyl-bernsteinsäure (X): 30 g Maleinsäure-anhydrid werden mit der Lösung von 40 g eines Gemisches von α - und β -Butylen⁴²⁾ in 40 g Benzol

³⁹⁾ Die Propylyden-bernsteinsäure (F. Fichter u. H. Probst, A. **372**, 76 [1910]), schmilzt bei 163—167° (unter Zers.), die Propenyl-bernsteinsäure (Fr. Fichter u. H. Probst, l. c., S. 77) bei 135°.

⁴⁰⁾ H. Scheibler u. M. Schmidt, B. **54**, 152 [1921]. Der Schmelzpunkt der *i*-Propyl-bernsteinsäure liegt bei 116°.

⁴¹⁾ E. Knoevenagel u. S. Mottek, B. **37**, 4464 [1904].

⁴²⁾ Zu diesen Versuchen wurden Gemische wechselnder Zusammensetzung verwendet. Das Hauptprodukt der Umsetzung war in allen Ansätzen das gleiche, nämlich das Crotyl-bernsteinsäure-anhydrid (IX).

8 Stdn. im Autoklaven auf 250° erhitzt (höchster Druck etwa 40 atü, nach dem Erkalten 1—2 atü). Der Autoklaveninhalt, eine braune Lösung, wird nach dem Abdampfen des Benzols im Vak. destilliert. Aus zwei Ansätzen wurden (4 mm Druck) die folgenden Fraktionen erhalten:

I) Bis 144° 10—15 g. II) 144—147° 40 g.

Der Rückstand, dessen Menge durchschnittlich 12 g beträgt, bildet ein Harz.

Frakt. I besteht zur Hauptsache aus zurückgewonnenem Maleinsäure-anhydrid, dem etwas von dem im folgenden beschriebenen Addukt beigemengt ist.

Frakt. II, ein farbloses Öl, stellt das Anhydrid der Crotyl-bernsteinsäure (IX) vor, das durch Anlagerung von 1 Mol. Butylen an 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid entstanden ist.

Freie Säure: Man löst die Fraktion II⁴³⁾ unter Turbinieren in warmer Sodalösung auf und fällt nach dem Erkalten die rohe Säure mit Salzsäure aus. Sie schmilzt noch unscharf bei 90—100°. Durch fraktionierte Krystallisation aus Acetonitril gelingt es jedoch mit geringer Mühe, daraus den weitest- aus größten Teil in Form von reiner Crotyl-bernsteinsäure abzutrennen. Zu diesem Zweck werden die am schwersten löslichen Spitzenfraktionen wiederholt aus Acetonitril umgelöst. Von einer Isolierung der nur in geringer Menge auftretenden in Acetonitril leichter löslichen Anteile wurde vorerst abgesehen. Die bislang unbekannte Crotyl-bernsteinsäure, die auf diesem Wege leicht zugänglich geworden ist, schmilzt bei 114—115°.

5.287 mg Sbst.: 10.799 mg CO₂, 3.260 mg H₂O.

C₈H₁₂O₄ (172). Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.7, H 6.9.

Die Säure erweist sich erwartungsgemäß gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung als ungesättigt.

Katalytische Hydrierung der Crotyl-bernsteinsäure (X) zur *n*-Butyl-bernsteinsäure (XI): Die katalytische Hydrierung der Crotyl-bernsteinsäure wurde nach der bei der Allyl-bernsteinsäure gegebenen Vorschrift durchgeführt und verläuft wie jene außerordentlich glatt. Die auf diese Weise leicht zu erhaltende *n*-Butyl-bernsteinsäure schmilzt bei 82—83° (aus Wasser).

4.983 mg Sbst.: 10.122 mg CO₂, 3.562 mg H₂O.

C₈H₁₄O₄ (174). Ber. C 55.2, H 8.0. Gef. C 55.4, H 8.0.

Mit einem Präparat anderer Herkunft⁴⁴⁾ (Schmp. 81°) gemischt, zeigte die aus Butylen und Maleinsäure-anhydrid gewonnene *n*-Butyl-bernsteinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxydation der Crotyl-bernsteinsäure (X) zur Tricarballälsäure: 4 g Crotyl-bernsteinsäure (X) werden, wie oben bei der Oxydation der Allyl-bernsteinsäure beschrieben, mit Kaliumpermanganat oxydiert. Das aus wenig Wasser umkrystallisierte Abbauprodukt zeigt den Schmp. 162° der Tricarballälsäure. Seine Identität mit dieser Säure wurde durch die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat festgestellt.

22.06 mg Sbst.: 33.36 mg CO₂, 9.27 mg H₂O.

C₈H₈O₆ (176). Ber. C 40.9, H 4.6. Gef. C 41.2, H 4.7.

⁴³⁾ Durch die gleiche Behandlung von Fraktion I kann eine kleine Menge von Crotyl-bernsteinsäure erhalten werden.

⁴⁴⁾ H. Scheibler u. F. Rettig, B. 59, 1194 [1926].

Isobutylen und Maleinsäure-anhydrid.

[β -Methyl-allyl]-bernsteinsäure-anhydrid (XIII): 30 g Maleinsäure-anhydrid, 40 g Isobutylen und 60 g Benzol werden im Autoklaven 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert man den Inhalt des Autoklaven im Vakuum. Dabei werden unter 14 mm die folgenden Fraktionen erhalten:

I) Bis 140° 10 g. II) 145–147° 15 g.

Der Destillationsrückstand (6–7 g) bildet ein weiches Harz.

Frakt. I besteht zum großen Teil aus unverbrauchtem Maleinsäure-anhydrid, enthält jedoch bereits etwas von dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Reaktionsprodukt.

Frakt. II besteht aus einem farblosen Öl, das nach kurzer Zeit zu einer wachsähnlichen Masse krystallinisch erstarrt. Diese stellt das Anhydrid der [β -Methyl-allyl]-bernsteinsäure (XIII) vor. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (mittelsd.) erhält man die Verbindung in Form von langen, glänzenden Nadeln, die bei 64° schmelzen.

5.239 mg Sbst.: 11.929 mg CO₂, 2.902 mg H₂O.

C₈H₁₀O₃ (154). Ber. C 62.3, H 6.5. Gef. C 62.1, H 6.2.

[β -Methyl-allyl]-bernsteinsäure: Die freie Säure schmilzt bei 127–128° (aus Acetonitril).

Katalytische Hydrierung zur Isobutyl-bernsteinsäure (XV): Die [β -Methyl-allyl]-bernsteinsäure (XIV) wird in Methanol-Lösung mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Dabei erfolgt die Aufnahme der für 1 Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff sehr glatt. Die Isobutyl-bernsteinsäure (XV) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril bei 109–110°. Sie erweist sich gegen eine sodaalkal. Lösung von Kaliumpermanganat als gesättigt.

4.897 mg Sbst.: 9.930 mg CO₂, 3.545 mg H₂O.

C₈H₁₄O₄ (174). Ber. C 55.2, H 8.0. Gef. C 55.3, H 8.1.

Die Mischprobe mit einem nach Bentley u. Perkin⁴⁵⁾ hergestellten Vergleichspräparat (Schmp. 109°) zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Lactonisierung zur Isopropyl-isoparaconsäure (XVI): 2 g [β -Methyl-allyl]-bernsteinsäure (XIV) werden mit 20 ccm Wasser und 20 ccm konz. Schwefelsäure auf der Maschine geschüttelt. Schon nach etwa 5 Stdn. ist alles in Lösung gegangen. Man verdünnt diese Lösung mit Wasser und äthert sie dann mehrfach aus. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Chlorcalcium und dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt die Lactonsäure XVI als farblose Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 143° schmilzt.

Die Mischprobe mit einem Präparat von Isopropyl-isoparaconsäure (XVI), das nach Fittig⁴⁶⁾ durch Oxydation von Isobutyl-bernsteinsäure erhalten wurde und den gleichen Schmelzpunkt besaß, ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

23.85, 23.55 mg Sbst.: 49.06, 48.12 mg CO₂, 15.15, 15.14 mg H₂O.

C₈H₁₂O₄ (172). Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 56.1, 55.7, H 7.2, 7.2.

⁴⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **73**, 63 [1898].

⁴⁶⁾ A. **304**, 285 [1898].

Additionen von Hexylen und Octylen an Maleinsäure-anhydrid.

Beim Erhitzen von Hexylen- bzw. Octylen-Isomeren⁴⁷⁾ mit Maleinsäure-anhydrid unter Bedingungen, wie sie oben für die entsprechenden Versuche mit Propylen und den Butylenen angegeben sind, erhält man die analogen Bernsteinsäuren in noch wesentlich besserer Ausbeute. Im Falle des Hexylens entstehen aus 60 g Maleinsäure-anhydrid 79 g Addukt, beim Octylen aus der gleichen Menge Maleinsäure-anhydrid 86 g Addukt. Die auch in diesen Fällen sich gleichzeitig bildenden Harze fallen in kleinerer Menge an.

Cyclopenten und Maleinsäure-anhydrid.

a) Darstellung des Cyclopentens: Sie geschieht in Anlehnung an eine von Brunel⁴⁸⁾ gegebene Vorschrift.

200 g Cyclopentanol (Sdp. 139—140°) werden an einer Kolonne mit 100 g frisch ausgeschmolzenem, pulverisiertem Kaliumbisulfat erst langsam und dann etwas kräftiger erhitzt. Die bis 70° übergelenden Dämpfe werden in einem Liebig-Kühler kondensiert. Hierbei scheidet sich im Kühler stets ein weißes voluminöses Nebenprodukt ab. Dieser Körper stellt vermutlich ein polymeres Cyclopenten vor, das — wie es scheint — noch nicht beschrieben ist. Er erweicht bei etwa 145—155° und ist in warmem Chloroform vollständig, in Benzol teilweise und in Methanol, Alkohol und Essigester kaum löslich. Seine Untersuchung ist in Angriff genommen.

Das Destillat wäscht man mit Sodalösung und Wasser, trocknet es über Calciumchlorid und destilliert es schließlich über Natrium. Die Hauptmenge des Cyclopentens geht dann bei 44—48° über.

b) Addition von Maleinsäure-anhydrid an Cyclopenten. Δ^2 -Cyclopentenyl-(1)-bernsteinsäure (XVIII): 25 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 25 g Cyclopenten und 50 g Benzol 5 Stdn. im Autoklaven auf 250° erhitzt. Am Boden des Autoklaven hat sich ein zähes Harz abgeschieden. Die darüberstehende Benzol-Lösung enthält das Addukt aus den Komponenten, das Δ^2 -Cyclopentenyl-(1)-bernsteinsäure-anhydrid. Man dampft das Benzol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Bei 158—166° gehen 12 g des Anhydrids als farbloses Öl über, das man in Sodalösung aufnimmt. Beim Ansäuern der Lösung erhält man die freie Cyclopentenyl-bernsteinsäure in Form von farblosen Krystallen, die je einmal aus Wasser und aus Essigester umkrystallisiert werden. Schmp. 137—138°.

5.666 mg Sbst.: 12.237 mg CO₂, 3.443 mg H₂O.

C₉H₁₂O₄ (184). Ber. C 58.7, H 6.5. Gef. C 58.9, H 6.8.

Die Säure erweist sich in sodaalkal. Lösung als ungesättigt gegen Kaliumpermanganat.

Katalytische Hydrierung, Cyclopentyl-bernsteinsäure (XXI): 5 g Cyclopentenyl-bernsteinsäure (XVIII) werden in 30 ccm Methanol und 5 ccm Wasser gelöst und mit Pd auf BaSO₄ als Katalysator hydriert. Nach 2 Stdn. ist die für 1 Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Man filtriert die Methanol-Lösung vom Katalysator ab, dampft sie auf dem Wasserbad zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Farblose Krystalle. Schmp. 116°.

5.445 mg Sbst.: 11.600 mg CO₂, 3.795 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄ (186). Ber. C 58.0, H 7.5. Gef. C 58.1, H 7.8.

⁴⁷⁾ Es handelt sich in beiden Fällen um Gemische von Kohlenwasserstoffen mit normaler Kohlenstoffkette, deren Anteile sich durch die Lage der Doppelbindung voneinander unterscheiden.

⁴⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 270 [1905].

Gegen eine sodaalkal. Kaliumpermanganatlösung erweist sich die Cyclohexenyl-bernsteinsäure erwartungsgemäß als gesättigt.

Cyclohexen und Maleinsäure-anhydrid.

Δ^2 -Cyclohexenyl-(1)-bernsteinsäure (XIX).

60 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 100 g Cyclohexen (über Natrium destilliert) und 100 g Benzol 8 Stdn. im Autoklaven auf 250° erhitzt. Die erhaltene hellbraune Reaktionsflüssigkeit wird eingedampft und im Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf von Benzol, Cyclohexen und sehr wenig Maleinsäure-anhydrid geht bei 173—178°/12 mm das Anhydrid der Cyclohexenyl-bernsteinsäure (etwa 50 g) als farbloses, schwach getrübbtes Öl über. Der Destillationsrückstand, dessen Menge durchschnittlich 20 g beträgt, bildet nach dem Erkalten ein hellbraunes sprödes Harz.

Um die freie Cyclohexenyl-bernsteinsäure (XIX) zu erhalten, trägt man das Anhydrid unter Rühren in warme Sodalösung ein, wobei allmählich alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht. Man entfernt das neutrale Nebenprodukt⁴⁹⁾ durch Ausäthern und versetzt die sodaalkal. Lösung mit Salzsäure, wobei die freie Cyclohexenyl-bernsteinsäure als farblose Krystallmasse ausfällt. Die so erhaltene Rohsäure schmilzt bei 135—136°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure steigt der Schmp. auf 149°.

4,893 mg Sbst.: 10,908 mg CO₂, 3,061 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₄ (198). Ber. C 60,6, H 7,1. Gef. C 60,8, H 7,0.

Eine Lösung des Natriumsalzes der Säure entfärbt eine sodaalkal. Kaliumpermanganatlösung augenblicklich.

Addition von HOBr; Brom-lactonsäure (XX): 5 g Addukt werden mit überschüss. Natriumbicarbonat in 200 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren Brom zutropfen, das sofort verbraucht wird. Nach Zugabe von 2 Äquiv. Brom bleibt die Gelbfärbung bestehen. Einen kleinen Überschuß von Brom entfernt man mit etwas Natriumbisulfid.

Die Lösung wird hierauf mit Salzsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Chlorcalcium und Abdampfen des Äthers erhält man die Brom-lactonsäure in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 145°.

Zur Analyse wird die rohe Brom-lactonsäure aus verd. Essigsäure umkrystallisiert und schmilzt dann bei 154°.

23,19 mg Sbst.: 36,90 mg CO₂, 9,74 mg H₂O. — 20,76 mg Sbst.: 14,15 mg AgBr.

C₁₀H₁₃O₄Br (277). Ber. C 43,3, H 4,7, Br 28,9. Gef. C 43,4, H 4,7, Br 29,0.

Methylester der Brom-lactonsäure: 2 g der Säure vom Schmp. 154° werden mit Äther übergossen und unter Rühren und Eiskühlung mit ätherischer Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man den Methylester in Form farbloser Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 87—88° schmelzen.

19,84 mg Sbst.: 32,88 mg CO₂, 9,57 mg H₂O.

C₁₁H₁₅O₄Br (291). Ber. C 45,4, H 5,2. Gef. C 45,2, H 5,4.

Katalytische Hydrierung zur Cyclohexenyl-bernsteinsäure (XXII): 4 g der Δ^2 -Cyclohexenyl-(1)-bernsteinsäure (XIX) werden in 30 ccm

⁴⁹⁾ Wahrscheinlich handelt es sich hier um das $\Delta^2,2'$ -Oktahydro-diphenyl.

Methanol gelöst und mit auf BaSO_4 niedergeschlagenem Pd als Katalysator hydriert. Nach 45 Min. sind 570 ccm Wasserstoff aufgenommen, d. h. etwa die für 1 Doppelbindung ber. Menge.

Man filtriert vom Katalysator ab, verdampft den größten Teil des Methanols und versetzt die konz. Lösung reichlich mit Wasser. Bald scheidet sich die Cyclohexyl-bernsteinsäure als farbloser Krystallbrei ab. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 145—146°.

5.038 mg Sbst.: 11.084 mg CO_2 , 3.692 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200). Ber. C 60.0, H 8.0. Gef. C 60.0, H 8.2.

Die Säure erweist sich gegen eine sodaalkal. Permanganatlösung als gesättigt. Ein Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft⁵⁰⁾ zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Vergleichssynthesen der Cyclohexyl-bernsteinsäure: 1) Aus Cyclohexyl-malonsäureester. 43 g Cyclohexyl-malonsäure-diäthylester (XXV), dargestellt nach einer Vorschrift von Hope und Perkin⁵¹⁾, werden zu 4 g Natrium hinzugefügt, die sich unter 50 ccm Toluol befinden.

Man läßt das Gemisch über Nacht stehen, wobei sich der größte Teil des Natriums auflöst. Dann erwärmt man noch etwa 20 Min. auf dem Wasserbad, versetzt mit 24 g Chloressigsäure-diäthylester und hält das Ganze noch 8—10 Stdn. im Sieden. Reagiert die Lösung dann neutral, so wäscht man sie mit Wasser, trocknet sie über Chlorcalcium und fraktioniert den nach dem Abdampfen des Toluols (im Vak.) verbliebenen Rückstand. Man erhält eine bei 180—184°/13 mm übergehende Fraktion (25 g), die den β -Cyclohexyl-äthan- α,β,β -tricarbonsäure-triäthylester (XXIV) darstellt.

3 g des eben beschriebenen Tricarbonsäureesters werden mit 10 ccm Salzsäure (d 1.17) 10 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt bildet eine hellbraune Flüssigkeit, aus der sich neben geringen Anteilen kohlgiger Zersetzungsprodukte bereits farblose Krystalle abgeschieden haben. Man bringt diese durch Zusatz von Wasser und Erwärmen in Lösung, filtriert von den Zersetzungsprodukten ab und engt erforderlichenfalls das Filtrat ein. Im Verlauf von 1—2 Tagen scheidet sich die Cyclohexyl-bernsteinsäure krystallinisch ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt sie bei 146°.

5.238 mg Sbst.: 11.485 mg CO_2 , 3.885 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200). Ber. C 60.0, H 8.0. Gef. C 59.8, H 8.3.

2) Aus Cyclohexanon und Bernsteinsäureester: Die Kondensation wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Hecht⁵²⁾ mit alkohol. Natriumäthylat vorgenommen.

23.5 g Natrium werden in 230 ccm absol. Alkohol gelöst. Unter Rühren und Rückflußkühlung gibt man dazu im Verlauf von 20 Min. ein Gemisch von 40 g Cyclohexanon und 71 g Bernsteinsäure-diäthylester. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung, so daß man zweckmäßig den Kolben zeitweise mit Wasser kühlt. Der Kolbeninhalt geht allmählich in einen gelben Brei über, den man zur Vervollständigung der Reaktion 2 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Darauf destilliert man den Alkohol unter allmählichem Ersatz durch

⁵⁰⁾ S. die folgenden Abschnitte.

⁵¹⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1363 [1909].

⁵²⁾ Monatsh. Chem. **24**, 367 [1903].

Wasser ab. Der Kolbeninhalt besteht jetzt aus einer gelbbraunen Lösung. Sie wird nach dem Erkalten zur Entfernung neutraler Produkte ausgeäthert und hierauf mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich das Kondensationsprodukt als Öl ab, das man in Äther aufnimmt. Die äther. Lösung hinterläßt nach dem Trocknen über Chlorcalcium und dem Abdampfen des Äthers das Kondensationsprodukt als farblose Krystallmasse. Ausb. über 40%.

Die Cyclohexyliden-bernsteinsäure (XXIII) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 146°.

21.44 mg Sbst.: 47.73 mg CO₂, 13.68 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₄ (198). Ber. C 60.6, H 7.1. Gef. C 60.7, H 7.1.

Hydrierung: $\frac{2}{100}$ Mol der oben erhaltenen Cyclohexyliden-bernsteinsäure vom Schmp. 146° werden in Eisessig gelöst und unter Zusatz von etwas Platinoxid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme verläuft glatt in der berechneten Menge. Man filtriert vom Katalysator und dampft das Lösungsmittel ab. Die zurückgebliebene ölige Säure wird beim Anreiben sofort fest. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure bei 146°.

Die Mischprobe mit Cyclohexyl-bernsteinsäure gibt keine Schmelzpunktniedrigung.

19.79 mg Sbst.: 43.59 mg CO₂, 14.54 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₄ (200). Ber. C 60.0; H 8.0. Gef. C 60.1, H 8.2.

Allyl-benzol und Maleinsäure-anhydrid.

[γ-Phenyl-allyl]-bernsteinsäure (XXVIII): 80g Allyl-benzol werden mit 45 g Maleinsäure-anhydrid und 50 ccm Benzol 24 Stdn. im Autoklaven auf 170—175° erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Inhalt eine braune, viskose Lösung, die der Destillation im Vak. unterworfen wird. Der Vorlauf besteht in der Hauptsache aus Benzol und Allyl-benzol. Bei 197°/0.25mm geht das Addukt in einer Menge von über 50 g über. Es erstarrt in der Vorlage sofort krystallinisch. Schmp. des Rohproduktes 103°.

Als Destillationsrückstand erhält man etwa 25 g eines Harzes.

Freie Säure: Das so gewonnene Addukt wird zerrieben und unter Rühren in überschüssige, heiße Sodalösung eingetragen, wo es bald in Lösung geht. Die Lösung ist, vermutlich durch Verunreinigungen, rot gefärbt. Sie wird zur Entfernung geringer ungelöster Reste nach dem Erkalten ausgeäthert und schließlich mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt die [γ-Phenyl-allyl]-bernsteinsäure zunächst ölig aus, wird aber bald krystallin. Nach einigem Stehenlassen saugt man die Krystalle ab und trocknet sie. Schmp. des Rohproduktes 140°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril zeigt die Säure den Schmp. 145°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr ändert.

22.77 mg Sbst.: 55.64 mg CO₂, 12.37 mg H₂O.

C₁₃H₁₄O₄ (234). Ber. C 66.7, H 6.0. Gef. C 66.7, H 6.1.

Hydrierung zur [γ-Phenyl-propyl]-bernsteinsäure (XXX): $\frac{1}{100}$ Mol der [γ-Phenyl-allyl]-bernsteinsäure (XXVIII) vom Schmp. 145° wird in Methanol gelöst und mit Palladium als Katalysator hydriert. Die für 1 Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff wird schnell aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator ab, verdampft das Methanol und erhält die hydrierte

Säure als Öl, das beim Anreiben fest wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril schmilzt die [γ -Phenyl-propyl]-bernsteinsäure (XXX) bei 112°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat⁵³⁾, das aus Zimtaldehyd und Bernsteinsäure-ester mit nachfolgender katalytischer Hydrierung des Kondensationsproduktes hergestellt wurde, ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

19.90 mg Sbst.: 48.20 mg CO₂, 12.01 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄ (236). Ber. C 66.1, H 6.8. Gef. C 66.1, H 6.8.

Oxydativer Abbau der [γ -Phenyl-allyl]-bernsteinsäure (XXVIII) zu Tricarballyl- und Benzoessäure: 8 g der rohen [γ -Phenyl-allyl]-bernsteinsäure vom Schmp. 140° werden unter Zusatz von 20 g wasserfreier Soda in 300 ccm Wasser gelöst und unter Rühren und Einleiten von CO₂ tropfenweise so lange mit einer 3-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Rotfärbung etwa 2 Stdn. bestehen bleibt⁵⁴⁾. Den Überschuß an Permanganat entfernt man durch Erwärmen der Lösung mit einigen Tropfen Methanol. Hierauf wird heiß vom Mangandioxydhydrat abfiltriert, das man noch einmal mit Wasser auskocht und erneut filtriert. Die vereinigten Filtrate säuert man mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion an und engt im Vak. bis auf 300 ccm ein. Nach mehrstündigem Stehenlassen filtriert man von der auskrystallisierten Säure (2.1 g) ab, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoesäure identifiziert werden konnte.

Hierauf wird das wäßrige Filtrat im Vak. eingedampft und der staubtrockne Rückstand einige Stunden im Soxhlet mit absol. Äther extrahiert. Aus dem Äther scheidet sich bald die Tricarballylsäure vom Schmp. 161° ab (3.5 g). Sie wurde zur Analyse noch einmal aus Acetonitril umgelöst.

22.41 mg Sbst.: 33.53 mg CO₂, 9.20 mg H₂O.

C₉H₈O₈ (176). Ber. C 40.9, H 4.6. Gef. C 40.8, H 4.6.

Die Mischprobe mit synthetischer Tricarballylsäure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Diallyl und Maleinsäure-anhydrid.

Hexadien-(2.5)-yl-(1)-bernsteinsäure (XI): 70 g Diallyl werden mit 40 g Maleinsäure-anhydrid und 40 ccm Benzol im Autoklaven 24 Stdn. auf 150—160° erhitzt (höchster Druck 10 atü). Der Autoklaveninhalt besteht aus einer trüben, hellbraunen Lösung und etwa 20 g festem Polymerisat, das fest am Boden haftet. Die Vakuumdestillation der Lösung ergibt nach einem aus Diallyl, Benzol und Maleinsäureanhydrid bestehenden Vorlauf eine bei 171—174°/13 mm übergehende Fraktion, die das Addukt aus den Komponenten vorstellt. Es bildet ein farbloses Öl (Ausb. 25 g).

⁵³⁾ Eine, wie es scheint, nicht ganz reine [γ -Phenyl-propyl]-bernsteinsäure erhielten Fr. Fichter u. S. Hirsch (B. 84, 2188 [1901]) durch Kondensation von Bernsteinsäure-ester mit Zimtaldehyd und nachfolgende stufenweise Reduktion des doppelt ungesättigten Kondensationsproduktes mit Na-Amalgam. Der Schmelzpunkt ihrer Präparate ist mit 83—95° angegeben. Die von uns ausgeführte katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes von Fr. Fichter und S. Hirsch ergab ein Präparat, das nach dem Umkrystallisieren bei 112° schmolz, genau wie die aus dem Addukt von Allyl-benzol und Maleinsäure-anhydrid erhaltene [γ -Phenyl-propyl]-bernsteinsäure.

⁵⁴⁾ Da die verbrauchte Kaliumpermanganatmenge die berechnete nicht unwesentlich übertrifft, ist anzunehmen, daß ein Teil der Ausgangssäure tieferegreifende Veränderungen erleidet.

Freie Säure: Man trägt das Addukt unter Rühren in überschüssige heiße Sodalösung ein, in der sich bald alles bis auf einen geringen Rest löst. Dieser ungelöste Anteil wird nach dem Erkalten durch Ausäthern entfernt. Darauf säuert man die Sodalösung mit Salzsäure an, wobei die dem Addukt entsprechende freie Säure zunächst ölig ausfällt. Man nimmt sie in Äther auf und trocknet die Ätherlösung mit Chlorcalcium. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt die Säure, die beim Anreiben krystallinisch erstarrt. Der Schmp. des Rohproduktes liegt bei 70°. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt die Hexadien-(2.5)-yl-(1)-bernsteinsäure (XL) bei 79°.

25.20 mg Sbst.: 55.86 mg CO₂, 16.56 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₄ (198). Ber. C 60.6, H 7.1. Gef. C 60.5, H 7.3.

Hydrierung zur *n*-Hexyl-bernsteinsäure (XLI): $\frac{1}{100}$ Mol der ungesättigten Säure vom Schmp. 79° wird in Essigester gelöst und nach Zugabe von etwas Platinoxid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme entspricht der für 2 Doppelbindungen ber. Menge. Nach dem Filtrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die *n*-Hexyl-bernsteinsäure (XLI) als Öl, das beim Anreiben fest wird. Man krystallisiert die rohe Säure aus Wasser um. Schmp. 84°.

23.50 mg Sbst.: 51.23 mg CO₂, 18.82 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₄ (202). Ber. C 59.4, H 8.9. Gef. C 59.5, H 9.0.

Die Säure zeigt im Gemisch mit einer *n*-Hexylbernsteinsäure anderer Herkunft⁶⁵⁾ (Schmp. 85°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxydativer Abbau der Hexadien-(2.5)-yl-(1)-bernsteinsäure zur Tricarallylsäure: 5 g der Säure vom Schmp. 79° werden unter Zusatz von 20 g wasserfreier Soda in 300 ccm Wasser gelöst und tropfenweise unter Einleiten von CO₂ und Rühren bei Zimmertemperatur mit 3-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach Zugabe von 1000 ccm Kaliumpermanganatlösung (ber. 900 ccm) ist die Rotfärbung eine Zeitlang beständig. Die Lösung wird dann vom Mangandioxydhydrat abfiltriert. Den Niederschlag kocht man kurz mit Wasser aus und filtriert ihn erneut ab. Die vereinigten Filtrate engt man dann bis auf ungefähr 300 ccm ein und oxydiert unter den gleichen Bedingungen wie oben nach. Es werden noch ungefähr 250 ccm Permanganatlösung verbraucht. Den Überschuß an Permanganat entfernt man durch Zugabe von einigen Tropfen Methanol und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Abfiltrieren des Mangandioxydhydrats säuert man die Lösung jetzt mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion an und dampft sie im Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird zerrieben und im Soxhlet einige Stunden mit absol. Äther extrahiert. Dabei erhält man das Abbauprodukt nach dem Verdampfen des Äthers zunächst als gelbes Öl. Es wird in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die Lösung engt man im Vakuum-exsiccator über Chlorcalcium in einer Schale fast vollkommen ein. Beim Anreiben krystallisiert die Tricarallylsäure in Form von farblosen Krystallen aus. Man preßt sie auf Ton ab und krystallisiert sie aus Acetonitril um. Schmp. 161°. Die Mischprobe mit synthetischer Tricarallylsäure gibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

19.51 mg Sbst.: 29.44 mg CO₂, 8.47 mg H₂O.

C₈H₈O₆ (176). Ber. C 40.9, H 4.6. Gef. C 41.2, H 4.9.

⁶⁵⁾ A. Higson u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 1906, 1469.