

215. Kurt Alder und Karl Heimbach: Die Addition der Anionen von Acrylsäure und Butadien-carbonsäure-(1)*)

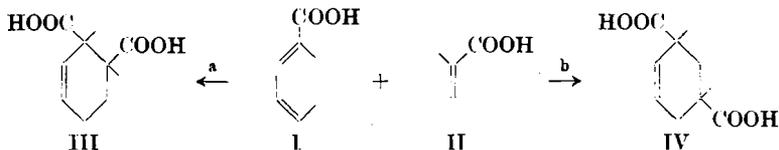
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 3. August 1953)

Während die Addition von Butadien-carbonsäure-(1) an Acrylsäure bei der Verwendung der freien Säuren, ihrer Chloride und ihrer Amide zu Addukten mit orthoständigen Substituenten führt, erhält man bei der Addition der Ionen die *ortho*- und *meta*-Form zu annähernd gleichen Teilen.

Die Anlagerung von Acrylsäure an Anthracen-carbonsäure-(9) in Form ihrer Ionen ergibt ein Addukt mit *meta*-ständigen Carboxygruppen als Hauptprodukt.

Vor einigen Jahren haben K. Alder, M. Schumacher und O. Wolff¹⁾ im Verlauf von Studien über Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden als typischen Fall die Addition von Acrylsäure (II) an Butadien-carbonsäure-(1) (I) untersucht und gefunden, daß von den beiden möglichen Reaktionswegen a und b der zuerst genannte vor dem zweiten so bevorzugt ist, daß sich nur die *ortho*-Form (III) als Reaktionsprodukt isolieren ließ, während das *meta*-Isomere (IV) – wenn überhaupt – in Mengen gebildet wurde, die sich dem Nachweis mit unseren Mitteln entzogen:



An diesem Ergebnis änderte sich, abgesehen von der sterischen Beschaffenheit der Additionsprodukte, nichts merklich, als die Additionen bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden. Auch die Verwendung der Chloride an Stelle der freien Säuren vermochte das Ergebnis nicht zu beeinflussen.

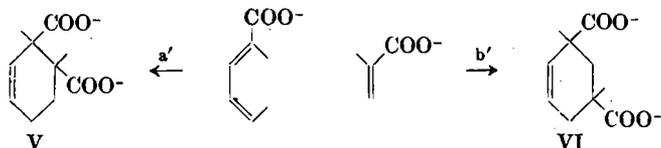
Unter diesen Umständen schien es von Interesse, ob die Addition der beiden Säuren in alkalisch-wässriger Lösung möglich ist und ob dabei eine nachweisbare Verschiebung des Geschwindigkeits-Verhältnisses $v_a : v_b$ zu Gunsten des Adduktes mit *meta*-ständigen Carboxygruppen zu erreichen ist. Wir gingen dabei von der Vorstellung aus, daß die Komponenten – wenigstens teilweise – in Form ihrer Ionen zur Addition gelangen und daß, wenn diese Vorstellung zutrifft, dabei zwei Faktoren die *meta*-Addition b' begünstigen werden: Die Abstoßung der gleichnamigen polaren Gruppen und die Verringerung des lenkenden Einflusses der Carbonylgruppe beim Übergang zum Carboxylat-Ion, soweit er auf Wechselwirkungen von π -Elektronen beruht. Im Anion wird durch Resonanz die CO-Doppelbindung derart in An-

* Zur Kenntnis der Dien-Synthese, XXXVII. Mittel.; XXXVI. Mittel.: Chem. Ber. 86, 1302 [1953].

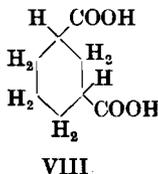
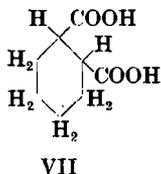
¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 564, 79 [1949].

spruch genommen²⁾, daß sie als orientierender Faktor bei der Addition ausgeschaltet oder zum mindesten geschwächt wird. Da die Carbonyl-Doppelbindung im Dien und noch mehr im Philodien zugleich als aktivierendes Moment anzusehen ist, war zu erwarten, daß die Anionen der Säuren energischere Bedingungen für die Addition verlangen als die freien Säuren oder ihre Chloride, Ester und Amide.

Der Versuch hat ergeben, daß die beiden Komponenten in soda-alkalischer Lösung bei Temperaturen oberhalb von 200° nach 36 Stdn. in einer Ausbeute von 50–60% d.Th. einander addieren und daß das Additionsprodukt etwa zu gleichen Teilen aus der *ortho*- und der *meta*-Form besteht:



Die Entstehung der *meta*-Form (VI), die bei Anwendung der freien Säuren nicht in nachweisbaren Mengen gebildet wird, läßt darauf schließen, daß hier zweifellos die Komponenten als Ionen reagiert haben. Das gleichzeitige Auftreten des *ortho*-Isomeren (V) kann auf die analoge Konkurrenz-Reaktion (a') zurückgeführt werden. Es ist indessen auch möglich, daß sie den durch Hydrolyse gebildeten freien Säuren ihre Entstehung verdankt. Auf alle Fälle haben wir dafür Sorge getragen, daß sie nicht nachträglich bei der Aufarbeitung entstehen kann. Zu diesem Zweck wurde die alkalische Reaktionsflüssigkeit vor dem Ansäuern katalytisch hydriert, wobei die unveränderten Komponenten abgesättigt und dadurch ihre Addition nach dem Ansäuern ausgeschaltet wurde, während die Reaktionsprodukte in Hexahydro-phthal- (VII) und Hexahydro-isophthalsäure (VIII) übergingen.

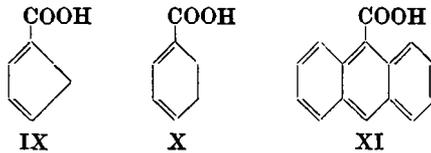


Gegen die Annahme, die Entstehung des *ortho*-Adduktes (III) sei eine Folge der Salzhydrolyse, spricht die Feststellung, daß sich das Verhältnis der Mengen von *ortho*- und *meta*-Isomeren – bei im übrigen herabgesetzter Gesamtausbeute – nicht wesentlich ändert, wenn man das p_H auf 14 erhöht.

Wir haben damit begonnen, die erhaltenen Ergebnisse auf ein anderes System zu übertragen. Säuren vom Typus der Butadien-carbonsäure-(1) (I)

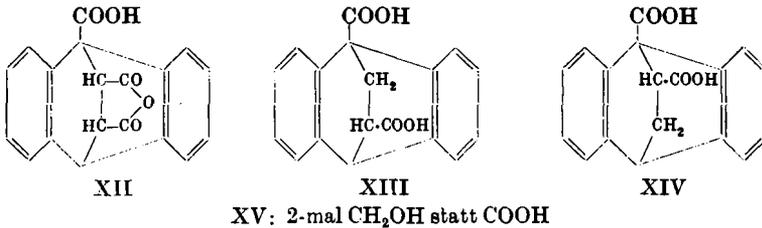
²⁾ Edsall, J. chem. Physics. 4, 1 [1936], 5, 225 [1937], findet, daß die freien Carbonsäuren wie auch deren Abkömmlinge eine für die Carbonylgruppe charakteristische Raman-Linie zeigen, welche beim Übergang zum Ion verschwindet.

sind wenige bekannt: die Cyclopentadien-carbonsäure-(1) (IX)³⁾, die $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien-carbonsäure-(1) (X)⁴⁾ und die Anthracen-carbonsäure-(9) (XI)⁵⁾:



Wir haben die Addition der zuletzt Genannten an Acrylsäure unter den oben entwickelten Gesichtspunkten untersucht.

Mit Maleinsäure-anhydrid bildet die Anthracen-carbonsäure-(9) (XI) in guter Ausbeute ein Addukt, dem wir in Analogie zu fast⁶⁾ allen Additionen von Anthracen-Derivaten die Konstitution eines 9.10-Endoäthylen-9.10-dihydro-anthracen-tricarbonsäure-(9.11.12)-anhydrids-(11.12) (XII) zuschreiben.



Wir haben auch bei diesem Dien die Anlagerung an Acrylsäure in wäßrig-alkalischer Lösung durchgeführt und dabei in guter Ausbeute ein Addukt XIII erhalten, das dem *meta*-Typus entspricht. Hier gelang es nicht, den entsprechenden Vertreter der *ortho*-Reihe (XIV) unter den Reaktionsprodukten nachzuweisen.

Den Beweis für die *meta*-Stellung der beiden Carboxygruppen im Addukt XIII konnten wir auf dem folgenden Wege erbringen:

Der Dimethylester des Adduktes liefert bei der Reduktion mit LiAlH₄ ein Diol (XV), das sich als verschieden erweist von einem isomeren Diol, dessen HOCH₂-Gruppen sicher benachbart zueinander sind, und dem zweifellos die Konstitution XX zukommt.

Man erhält das zuletzt Genannte dadurch, daß man entweder an den Anthracen-aldehyd-(9) (XVI)⁷⁾ Acrylsäure addiert⁸⁾ und die Aldehyd-carbonsäure (XVII) zum Lac-

³⁾ Die nach J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 68 [1906], erhaltene, Cyclopentadien-carbonsäure hat nicht die bisher angenommene Struktur einer Cyclopentadien-carbonsäure-(5), sondern stellt die Cyclopentadien-carbonsäure-(1) (IX) vor; siehe Dipl.-Arbeit F. H. Flock, Köln 1952.

⁴⁾ K. Alder u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **565**, 148 [1949].

⁵⁾ C. Liebermann u. M. Zuffa, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 204 [1911].

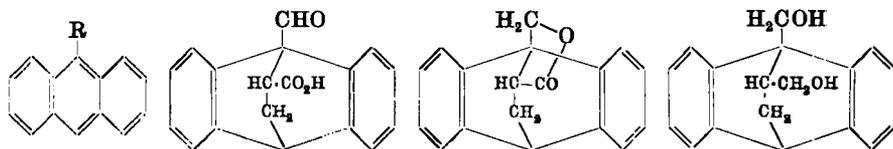
⁶⁾ Vergl. z. B. die Zusammenstellung bei K. Alder, Die Methode der Dien-Synthese in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Verlag Chemie, Berlin 1942.

Die einzige Ausnahme, die Addition von Maleinsäure-anhydrid an 9.10-Diphenyl-anthracen, s. J. Gillet, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **227**, 853 [1948].

⁷⁾ L. F. Fieser u. J. S. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2555 [1938].

⁸⁾ J. S. Meek, B. T. Poon u. J. S. Cristol, J. Amer. chem. Soc. **74**, 761 [1952].

ton XVIII reduziert⁹⁾ oder — einfacher — indem man das Lacton XVIII direkt durch Anlagerung von Acrylsäure an 9-Oxymethyl-anthracen (XIX) bereitet. Die Reduktion des Lactons XVIII mit LiAlH_4 ergibt das Diol XX.



XVI: R = CHO

XVII

XVIII

XX

XIX: R = CH_2OH

Da das durch Addition der Anionen von Acrylsäure und Anthracen-carbonsäure-(9) mit nachfolgender Reduktion des (veresterten) Adduktes XIII erhaltene Diol mit XX nicht identisch ist, kommt jenem die Konstitution XV mit „*meta*“-ständigen Substituenten zu. Die Carboxygruppen in XIII müssen die gleiche relative Lage zueinander einnehmen.

Die Addition von Acrylsäure an Anthracen-carbonsäure-(9) bietet bei der Verwendung der freien Säuren ein durch unübersichtliche Polymerisationsvorgänge noch stark getrübbtes Bild. Es gelingt zwar, aus den Reaktionsprodukten ein definiertes Addukt zu isolieren, das bemerkenswerterweise dem *meta*-Typus (XIII) angehört. Aber seine Menge ist zu gering, um weitergehende Schlußfolgerungen daraus abzuleiten. Wir möchten sie zurückstellen, bis für diese Addition — etwa durch Auffinden wirksamer Inhibitoren, die eine Polymerisation zugunsten des Additionsvorganges unterdrücken — die optimalen Bedingungen gefunden sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung unserer Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Butadien-1-carbonsaures Natrium und Natriumacrylat: Die Darstellung der Butadien-carbonsäure-(1) erfolgt durch Kondensation von Acrolein mit Malonsäure⁹⁾; Schmp. 72°, Ausb. 55% d.Theorie.

Addition: 14 g Butadien-carbonsäure-(1) (I), 15 g Acrylsäure und 20 g Natriumcarbonat werden in 300 ccm Wasser gelöst und die Lösung 34 Stdn. auf 215–225° erhitzt. Nach zweimaliger Behandlung mit Tierkohle hydriert man unter Druck mit Raney-Nickel als Katalysator. Bei 150 atü und 150° ist die Hydrierung meist in wenigen Stunden beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und säuert mit Salzsäure an. Dabei scheidet sich ein braunes Öl aus, das man in Äther aufnimmt. Die wäßrige Lösung wird längere Zeit in einem Flüssigkeits-Extraktor mit Äther und Essigester extrahiert. Nach dem Eindampfen der vereinigten getrockneten Lösungen hinterbleiben 19 g eines braunen zähen Öles, aus dem nach Zugabe von wenig Essigester und längerem Stehenlassen im Eisschrank 5.2 g (21.5% d.Th.) *trans*-Hexahydro-*o*-phthalsäure (entspr. VII) auskristallisieren; Schmp. 215–217°. Mit einer Probe anderer Herkunft¹⁰⁾ gemischt, tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Die Destillation der eingedampften Mutterlauge im Hochvakuum liefert nach einem beträchtlichen Vorlauf 4.8 g (20% d.Th.) eines zähflüssigen, fast farblosen Öles, das nach

⁹⁾ Vergl. die Vorschrift von K. Alder, M. Schumacher u. O. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 564, 79 [1949].

¹⁰⁾ O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 115 [1928].

Zugabe einiger Tropfen Essigester zu farblosen Kristallen vom Schmp. 120—122° erstarrt. Man erhitzt dieses Gemisch von *cis*- und *trans*-Hexahydro-isophthalsäure (VIII) im geschlossenen Rohr mit einem Überschuß von Acetylchlorid zunächst 1 Stde. auf 100° und anschließend 2 Stdn. auf 150°. Dabei bildet sich in fast quantitativer Ausbeute das Anhydrid¹¹⁾ der *cis*-Hexahydro-isophthalsäure; Schmp. 188—189° (aus Benzol-Ligroin).

$C_8H_{10}O_3$ (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.23 H 6.76

Beim Lösen des *cis*-Hexahydro-isophthalsäure-anhydrides in heißem Wasser scheidet sich nach dem Abkühlen aus der eingeeengten Lösung die freie *cis*-Hexahydro-isophthalsäure vom Schmp. 161—162° ab.

Addition bei p_H 14: Man löst 5 g Butadien-carbonsäure-(1) (I), 6 g Acrylsäure und 30 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser und führt mit dieser Mischung die oben beschriebenen Operationen durch. Die Gesamtausbeute beträgt in diesem Falle nur 20—25% d.Th. an definiertem Produkt. Nach der oben beschriebenen Methode lassen sich daraus annähernd gleiche Teile Hexahydro-*o*-phthalsäure (VII) und Hexahydro-isophthalsäure (VIII) isolieren.

Anthracen-carbonsäure-(9) und Maleinsäure-anhydrid: Zur Darstellung der Anthracen-carbonsäure-(9) (XI) werden nach C. Liebermann und M. Zsuffa⁵⁾ 2—3 g Anthracen im Bombenrohr mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Oxalylchlorid 10 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Das Öffnen des Rohres hat wegen des darin herrschenden Druckes und den dabei entweichenden giftigen Gasen mit Vorsicht zu geschehen. Man nimmt den dunkelbraunen Rohrinhalt in warmer Sodälösung auf und filtriert. Nach dem Ansäuern scheidet sich die Anthracen-carbonsäure-(9) (XI) als gelbgefärbter kristalliner Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wird. Schmp. 213—214° (aus Benzol); Ausb. 68% d. Theorie.

9.10-Endoäthylen-9.10-dihydro-anthracen-tricarbonsäure-(9.11.12)-anhydrid-(11.12) (XII): 1 g Anthracen-carbonsäure-(9) (XI), 0.5 g Maleinsäure-anhydrid und 10 ccm Xylol werden 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Xylollösung farblose Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester-Ligroin bei 268° (Zers.) schmelzen; Ausb. 91% d. Theorie.

$C_{18}H_{12}O_3$ (320.3) Ber. C 71.25 H 3.78 Gef. C 71.56, 71.43 H 4.01, 4.02

Anthracen-9-carbonsäures Natrium und Natriumacrylat: 3.5 g Anthracen-carbonsäure-(9) (XI), 14 g Acrylsäure und 30 g Natriumcarbonat werden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von Hydrochinon 36 Stdn. auf 230° erhitzt. Nach zweimaligem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Tierkohle erhält man das Addukt XIII nach dem Ansäuern mit Salzsäure als braunes, zähes Öl, das alsbald kristallinisch erstarrt. Schmp. 266—268° (aus Essigester-Ligroin); Ausb. 75% d. Theorie.

Beim Verestern mit Diazomethan gewinnt man den Dimethylester vom Schmp. 130° (aus Essigester-Ligroin).

$C_{20}H_{18}O_4$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.62, 74.61 H 5.64, 5.66

9.11-Dioxyethyl-9.10-endoäthylen-9.10-dihydro-anthracen (XV): Man löst 1 g $LiAlH_4$ in trockenem Äther und gibt dazu langsam eine Lösung von 2 g Ester vom Schmp. 130° in trockenem Äther. Anschließend erhitzt man die Mischung noch 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden, zersetzt mit Essigester und anschließend mit verd. Salzsäure und dampft den Äther ab. Das Diol XV hinterbleibt als farbloser kristalliner Rückstand, der sich durch Absaugen leicht von der wäßrigen Salzlösung trennen läßt. Schmp. 132° (aus Essigester-Ligroin); Ausb. 93% d. Theorie.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.25, 81.16 H 6.86, 6.80

9-Oxymethyl-anthracen (XIX). a) *N*-Methyl-formanilid: Man erhitzt eine Mischung aus 321 g Methylanilin, 300 g 85—90-proz. Ameisensäure und 1800 ccm Toluol zu gelindem Sieden und entfernt das gebildete Wasser durch azeotrope Destillation. Nachdem 1500 ccm Toluol abdestilliert sind, wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp_{12} 123—124°; Ausb. 95% d. Theorie.

¹¹⁾ W. Goodwin u. W. H. Perkin, J. chem. Soc. London 87, 849 [1905].

b) Anthracen-aldehyd-(9) (XVI)⁷⁾: Man gibt 130 g Phosphoroxychlorid langsam zu einer Mischung von 135 g Methyl-formanilid und 100 ccm trockenem o-Dichlor-benzol hinzu, wobei man durch Kühlen Sorge trägt, daß die Temperatur nicht über 20° steigt. In diese Lösung trägt man 89.1 g Anthracen ein. Die Mischung wird mechanisch gerührt und auf dem Wasserbad langsam erhitzt. Der Kohlenwasserstoff geht allmählich in Lösung, wobei diese sich dunkelrot färbt. Nach der ersten lebhaften Reaktion setzt man das Erhitzen noch 2 Stdn. fort und gießt das Reaktionsprodukt auf eine Lösung von 480 g krist. Natriumacetat in 1 l Wasser. Das Lösungsmittel wird mit Wasserdampf vertrieben. Aus der wäbr. Lösung scheidet sich nach dem Erkalten der Aldehyd XVI als feste Masse ab. Schmp. 104–105° (aus Eisessig); Ausb. 92 g (91% d.Th.).

c) Reduktion von XVI zu XIX: Wegen der geringen Löslichkeit des Anthracen-aldehyds-(9) (XVI) in Äther nimmt man die Reduktion mit LiAlH₄ in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur vor. In den Kolben gibt man das Doppelte der berechneten Menge an LiAlH₄ und den als Lösungsmittel dienenden Äther, in die Extraktionshülse den Aldehyd XVI. Wenn aller Aldehyd extrahiert ist, kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Man zersetzt vorsichtig mit Essigester und anschließend mit verd. Salzsäure und dampft den Äther über der wäßrigen Schicht ab. Es hinterbleibt das 9-Oxymethyl-anthracen (XIX) als schwach gelblicher Rückstand, der sich durch Absaugen leicht von der wäßrigen Lösung trennen läßt. Schmp. 151–152° (aus Essigester); Ausb. 93% d.Theorie.

C₁₆H₁₂O (208.3) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.38, 86.29 H 5.76, 5.93

Lacton der 9-Oxymethyl-9.10-endoäthylen-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(12) (XVIII): 3 g 9-Oxymethyl-anthracen (XIX), 5 g Acrylsäure und 20 ccm Benzol werden unter Zusatz von etwas Hydrochinon im Bombenrohr 7 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, der nach dem Verreiben mit Essigester bald durchkristallisiert. Schmp. 192–193° (Essigester-Ligroin⁸⁾); Ausb. 75% d.Theorie.

C₁₈H₁₄O₂ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38 Gef. C 82.38, 82.42 H 5.44, 5.42

9.12-Dioxymethyl-9.10-endoäthylen-9.10-dihydro-anthracen (XX): 3 g des Lactons XVIII werden mit 2 g LiAlH₄ in ätherischer Lösung reduziert und nach der üblichen Methode durch Zugabe von Essigester, Zersetzen mit Salzsäure, Abdampfen des Äthers und Absaugen des Reduktionsproduktes aufgearbeitet. Schmp. 166° (Essigester-Ligroin).

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.12 H 6.99

Das so gewonnene Diol XX erweist sich durch Mischprobe als verschieden von dem Diol XV (Schmp. 132°).

Anthracen-carbonsäure-(9) (XI) und Acrylsäure: 2.4 g Anthracen-carbonsäure-(9) (XI), 2 g Acrylsäure, 10 ccm Xylol und eine Spatelspitze Hydrochinon werden im Bombenrohr 9 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein zäher, öliger Rückstand, aus dem sich beim Verreiben mit Essigester und längerem Aufbewahren im Eisschrank ein mikrokristallines, farbloses Pulver vom Schmp. 265° abscheidet. Es wird abgesaugt, in Äther aufgenommen und mit Diazomethan verestert. Schmp. 130°; Ausb. 20% d.Theorie.

Die Misch-Schmelzpunkte sowohl der Säure als auch des Esters mit der Säure bzw. dem Ester, wie sie aus der Addition der Ionen von Anthracen-carbonsäure-(9) (XI) und Acrylsäure hervorgehen, ergaben keine Erniedrigung.