

schmolzen bei 167° (korr.); Ausb. etwa 0.02 g. Die Substanz löste sich in konz. Schwefelsäure mit blavioletter Farbe. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Diacetat des 2.3-Dibenzoyl-hydrochinons zeigte keine Erniedrigung.

$C_{24}H_{16}O_6$ (402.4) Ber. C 71.63 H 4.51 $COCH_3$ 21.39 Gef. C 71.69 H 4.55 $COCH_3$ 21.18

0.1 g von dieser Substanz (Schmp. 167°) wurde in 5 ccm 5-proz. methanol. Alkalilauge gelöst; die kirschrote Lösung mit 5 ccm Wasser versetzt und der Alkohol im Wasserbade möglichst abdestilliert. Nach Ausfällen mit verd. Salzsäure wurde die Verbindung aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 187° (korr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit 2.3-Dibenzoyl-hydrochinon³⁾ zeigte keine Erniedrigung.

$C_{20}H_{14}O_4$ (318.3) Ber. C 75.45 H 4.43 Gef. C 75.42 H 4.50

224. Kurt Alder, Karl Heimbach und Engelbert Kühle: *tert.*-Butylbutadien und Acrylsäure (Ein Beitrag zur Kenntnis der Dien-Synthese mit unsymmetrischen Addenden*)

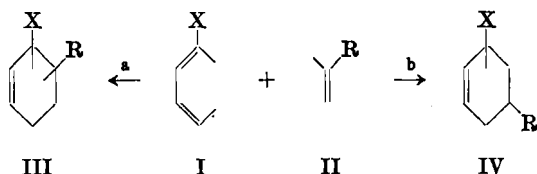
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 10. August 1953)

Während bei den bisher untersuchten 1-substituierten Butadienen die Addition von Acrylsäure praktisch ausschließlich zu Addukten mit *ortho*-ständigen Substituenten führt, ergibt das 1-*tert.*-Butylbutadien neben dem normalen *ortho*-Addukt auch die *meta*-Form in präparativ nachweisbaren Mengen.

Das 2-*tert.*-Butylbutadien verhält sich bei der Dien-Synthese mit Acrylsäure normal und liefert neben der *para*-Form als Hauptprodukt wenig des *meta*-Isomeren.

In der vorangehenden Mitteilung*) wurde gezeigt, daß die für Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden gültige Regel, wonach einfach in der 1-Stellung substituierte Diene (I) mit Philodienen vom Typus II *ortho*-Addukte (III) liefern, eine charakteristische Gültigkeitsgrenze findet, wenn man die Säuren (I, X = -COOH und II, R = -COOH) in Form ihrer Anionen addiert:



Durch diese Maßnahme ist es möglich, den Vorgang b und die Entstehung des „anormalen“ *meta*-Adduktes IV auf Kosten der üblicherweise praktisch allein gebildeten *ortho*-Form III zu fördern.

Wir versuchten, noch auf einem zweiten Wege durch Variation der Faktoren, von denen die Orientierung der Substituenten X und R abhängt, den Geltungsbereich der eingangs formulierten Regel zu prüfen. Dabei haben wir zunächst R konstant gehalten und uns auf Additionen der Acrylsäure beschränkt. Wenn man die bisher vorliegenden Fälle miteinander vergleicht,

*) Zur Kenntnis der Dien-Synthese, XXXVIII. Mittel.; XXXVII. Mittel.: Chem. Ber. 86, 1312.

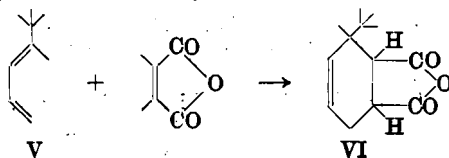
so erkennt man unschwer, daß die Substituenten entweder Träger von Mehrfachbindungen (π -Elektronen) sind ($X = -\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(p)$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p)$) oder daß sie über einsame Elektronenpaare verfügen ($X = -\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{Cl}$). Beide Bindungselemente können mit dem Diensystem in Resonanz treten, beide vermögen einen elektromeren Effekt auszuüben. Auch die orientierende Wirkung der Methylgruppe ($X = -\text{CH}_3$) kann, obgleich sie graduell zwar schwächer als diejenige der beiden obengenannten Kategorien ist, prinzipiell auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden, wenn die Vorstellung einer „Hyperkonjugation“¹⁾ zutrifft.

Diese Überlegung ist einer Prüfung durch das Experiment zugänglich, wenn man berücksichtigt, daß im Sinne der qualitativen Elektronenlehre die Hyperkonjugation vom Methyl über das Äthyl und das Isopropyl absinkt und beim tert.-Butyl ein Minimum erreicht:



Trägt die Hyperkonjugation also zur Orientierung der Substituenten bei, so wird ihr Einfluß beim tert.-Butyl absinken und eine Zunahme der *meta*-Form zur Folge haben.

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß nicht andere Effekte, die einer Hyperkonjugation entgegenwirken, diese Abnahme kompensieren. Hier kommen in Betracht ein sterischer und ein induktiver Einfluß. Der zuerst Genannte wird sich, wenn er überhaupt ins Gewicht fällt, in gleichem Sinne wie die Verminderung der Hyperkonjugation auswirken, d. h. im Vergleich zum Methyl die Entstehung der *meta*-Form begünstigen. Er dürfte im übrigen nicht entscheidend sein, denn die Addition von Maleinsäure-anhydrid an das 1-tert.-Butyl-butadien (V) geht mit einer Leichtigkeit vor sich, die der beim Piperylen beobachteten nicht nachsteht.



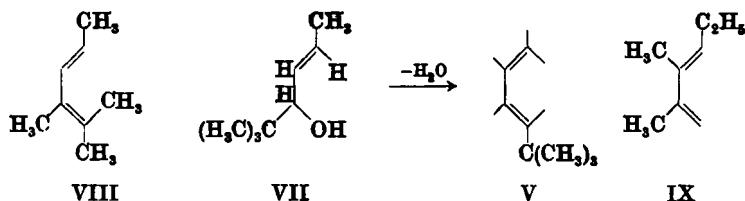
Ein induktiver Effekt freilich würde — nach geltender Auffassung — beim Übergang vom Methyl zum tert.-Butyl ansteigen und der abfallenden Hyperkonjugation entgegenwirken. Da über die Stärke beider Einflüsse etwas Sicheres nicht auszusagen ist, kann mit Hilfe dieser Vorstellungen natürlich eine Prognose über die Richtung der Addition nicht aus anderen Erfahrungen abgeleitet werden. Wir haben einer Darstellung unserer experimentellen Ergebnisse diese Erörterungen vorausgeschickt, weil sie als Arbeitshypothese es gewesen sind, die uns zur Wahl des 1-tert.-Butyl-butadiens als Objekt für die folgende Studie bestimmt haben.

Die Darstellung des 1-tert.-Butyl-butadiens erfolgt durch Wasserabspaltung aus dem tert.-Butyl-propenyl-carbinol (VII), das seinerseits nach bekannter Vorschrift²⁾ aus Crotonaldehyd und tert.-Butylechlorid gewonnen wurde.

¹⁾ Vergl. bei F. Becker, Angew. Chem. 65, 97 [1953].

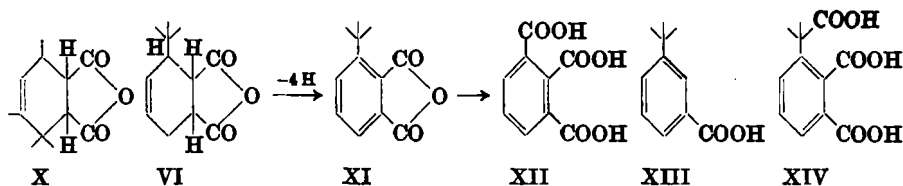
²⁾ P. G. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 57, 1114 [1935].

Die Wasserabspaltung aus dem Carbinol VII kann unter Retropinakolin-Umlagerung auch zum 1.1.2.4-Tetramethyl-butadion (VIII) führen. Wir haben



uns indessen davon überzeugt, daß diese Komplikation unter den von uns eingehaltenen Bedingungen ausbleibt.

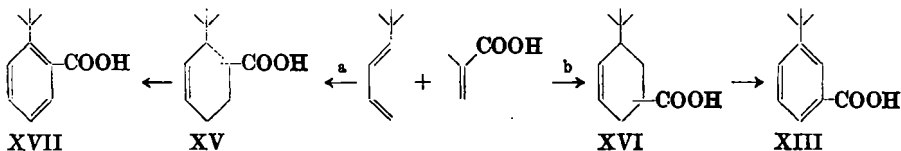
Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an den Kohlenwasserstoff führt zu einem Addukt, dem die Konstitution eines 3-*tert.*-Butyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-anhydrides (VI) zukommen muß, da es bei seiner Dehydrierung unter Verlust von 4H-Atomen und Erhaltung aller C-Atome in eine substituierte Phthalsäure (XI) übergeht. Es bedarf keiner näheren Erläuterung, daß dieses Verhalten unvereinbar ist mit einem Addukt X, das sich von dem Dien VIII ableitet:



Die Konstitution der noch unbekanntenen 3-*tert.*-Butyl-phthalsäure (XI) ergibt sich aus ihrer Oxydation mit Salpetersäure, die Hemimellitsäure (XII) liefert. Der Versuch, sie mit Kaliumpermanganat abzubauen, ergibt dagegen neben der durch partielle Decarboxylierung entstandenen, bereits beschriebenen³⁾ *m-tert.*-Butyl-benzoessäure (XIII), eine Tricarbonsäure, für die wir, vorbehaltlich einer näheren Begründung, vorerst die Struktur XIV in Vorschlag bringen.

Anzeichen für das Auftreten des Diens VIII haben sich, wie auch diese Beobachtungen erkennen lassen, nicht ergeben, ebensowenig für das Auftreten eines isomeren 1-Äthyl-2.3-dimethyl-butadiens (IX), das durch Wanderung der Doppelbindung aus VIII hervorgehen könnte.

Nachdem wir uns der Einheitlichkeit des 1-*tert.*-Butyl-butadiens (V) versichert hatten, konnten wir das Studium seiner Dien-Synthese mit Acrylsäure in Angriff nehmen. Die Eigenschaften des dabei erhaltenen Produktes ließen eine Auftrennung in die beiden möglicherweise zu erwartenden Bestandteile XV und XVI wenig erfolgversprechend erscheinen:



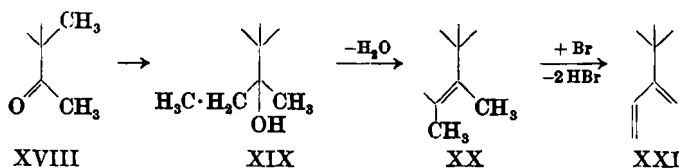
³⁾ W. Kelbe u. G. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1726 [1886]; K. T. Serijan, H. F. Hipsher u. L. C. Gibbon, J. Amer. chem. Soc. 71, 873 [1949].

Deshalb erwies es sich als zweckmäßig, die Addukte in Form ihrer Ester zu dehydrieren und die beiden *tert.*-Butyl-benzoesäuren XVII⁴⁾ und XIII⁵⁾ zu isolieren. Die Veresterung war auch deshalb notwendig, weil – wie wir fanden – bei der Dehydrierung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen die *o*-Form XVII leicht eine Decarboxylierung erleidet. Sie brachte überdies den Vorteil einer bequemen Trennung der beiden *tert.*-Butyl-benzoesäuren XVII und XIII. In Analogie zu bekannten Erfahrungen ist der Ester der zuerst Genannten sehr viel schwerer zu verseifen als sein Isomeres.

Auf diese Weise haben wir gefunden, daß bei der Anlagerung von Acrylsäure an 1-*tert.*-Butyl-butadien die beiden Vorgänge a und b nebeneinander herlaufen, und zwar in einem Geschwindigkeitsverhältnis $v_a:v_b = 3:1$ ⁵⁾. Auch hier überwiegt also die Bildung der *ortho*-Form (XV), aber die Entstehung des *meta*-Isomeren (XVI) nimmt bereits einen Umfang an, der es in den Bereich der Nachweisbarkeit mit präparativen Mitteln rückt.

Aus diesem Befund möchten wir noch keine weitergehenden Schlüsse auf die allgemeine Gültigkeit der oben angestellten Überlegungen, die vorerst nur den Charakter einer Arbeitshypothese besitzen, ziehen, bevor ein breiteres Beobachtungsmaterial über die Wirkungen vorliegt, die von der *tert.*-Butyl-Gruppe auf den Verlauf von Dien-Synthesen ausgehen. Es hat den Anschein, als ob diese Einflüsse unter den bisher untersuchten ein Extrem vorstellen.

Unter diesem Gesichtspunkt haben wir damit begonnen, auch die Addition des 2-*tert.*-Butyl-butadiens (XXI) zu studieren, das in Anlehnung an eine von H. J. Backer⁶⁾ gegebenen Vorschrift aus Äthyl-Mg-bromid und Pinakolin dargestellt wurde. Das erhaltene *tert.*-Butyl-äthyl-methyl-carbinol (XIX) wird der Wasserabspaltung unterworfen und der Kohlenwasserstoff XX durch Bromierung und Eliminierung von Bromwasserstoff schließlich in das 2-*tert.*-Butyl-butadien (XXI) übergeführt:



Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an den Kohlenwasserstoff XXI führt in glatter Reaktion zum Anhydrid der 4-*tert.*-Butyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (XXII), die mit Schwefel dehydriert, die bekannte 4-*tert.*-Butyl-phthalsäure⁷⁾ (XXIII) ergibt. Ihre Oxydation mit Salpetersäure liefert Trimellitsäure (XXIV).

Bei der katalytischen Hydrierung der Säure (XXII) gelangt man zur 4-*tert.*-Butyl-hexahydro-*o*-phthalsäure (XXV).

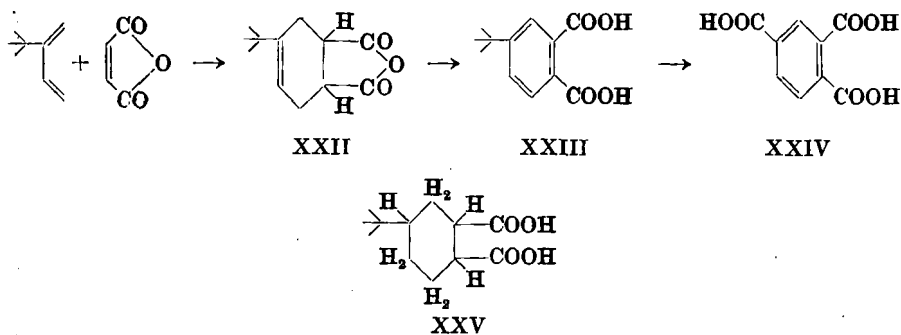
Diese Umsetzungsfolge läßt erkennen, daß der auf dem oben skizzierten Wege dargestellte Kohlenwasserstoff das 2-*tert.*-Butyl-butadien (XXI) vorstellt.

⁴⁾ J. B. Shoemith u. A. Mackie, J. chem. Soc. [London] 1928, 2339.

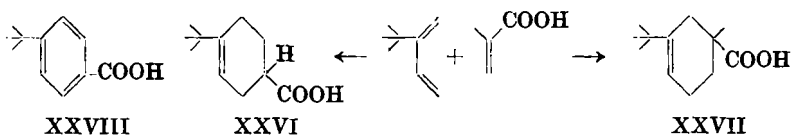
⁵⁾ Wir sind uns dessen bewußt, daß dieses Verhältnis nur annähernd richtig sein kann. Die Dehydrierung führt zu unbekanntenen Nebenprodukten, und es ist ungewiß, ob beide Formen gemäß ihren Konzentrationen an ihrer Bildung teilhaben.

⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 525 [1934].

⁷⁾ B. W. Larner u. A. T. Peters, J. chem. Soc. [London] 1952, 680.



Seine Addition an Acrylsäure nimmt den normalen Verlauf einer Dien-Synthese mit einem β -substituierten Dien als unsymmetrischem Addenden. Sie ergibt als Hauptprodukt die „*para*“-Form XXVI und daneben das „*meta*“-Isomere XXVII.



Die Addukte XXVI und XXVII ließen sich durch Dehydrierung mit Schwefel auf die bekannten *p*- und *m*-*tert.*-Butyl-benzoesäuren⁸⁾ zurückführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Förderung dieser Untersuchung unseren besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche

1-*tert.*-Butyl-butadien

tert.-Butyl-propenyl-carbinol (VII)²⁾: Die besten Ausbeuten bei der Darstellung des Carbinols VII erhält man, wenn man das *tert.*-Butyl-magnesiumchlorid nach einer in Org. Synthesen⁸⁾ erwähnten Vorschrift darstellt.

In einen 3-l-Dreihalskolben mit gut wirkendem Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gibt man 61 g Mg-Späne oder noch besser Mg-Pulver. Dieses bedeckt man mit 200 ccm trockenem Äther und bringt die Reaktion durch Zugabe von 5 ccm reinem *tert.*-Butylchlorid und einigen Jodkristallen in Gang. Unter lebhaftem Rühren läßt man nach Beginn der Reaktion innerhalb von 6–8 Stdn. eine Lösung von 227 g reinem *tert.*-Butylchlorid in 1100 ccm wasserfreiem Äther eintropfen. Es darf unter keinen Umständen gekühlt werden, da dann die Konzentration des nicht umgesetzten *tert.*-Butylchlorids in der Lösung steigt und dadurch eine Reaktion des gebildeten *tert.*-Butyl-magnesiumchlorids mit diesem sehr begünstigt wird. Nach Beendigung der Zugabe wird das Rühren noch $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt, der Ansatz mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und anschließend tropfenweise mit 180 g frisch destilliertem Crotonaldehyd in 250 ccm Äther versetzt. Man erhitzt noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden, kühlt erneut mit Eis-Kochsalz-Mischung, zersetzt mit eiskalter verd. Salzsäure, trennt die ätherische Schicht ab, äthert den wäßrigen Anteil noch mehrmals mit je 100 ccm Äther aus und wäscht die

⁸⁾ Org. Synthesen, Coll. Vol. I, 510 [1932].

vereinigten Ätherauszüge mit Soda-Lösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat dampft man das Lösungsmittel i. Vak. ab und fraktioniert den Rückstand. Sdp.₁₂ 62–65°; Ausb. 30% d. Theorie.

1-tert.-Butyl-butadien (V): Zur Wasserabspaltung aus dem Carbinol VII wird es mit Kaliumhydrogensulfat unter Normaldruck erhitzt. Bei 100–110° destilliert der Kohlenwasserstoff im Gemisch mit Wasser und etwas Carbinol über. Man nimmt das Destillat in Äther auf, entsäuert die ätherische Lösung durch Schütteln mit Sodalösung und trocknet sie. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Kohlenwasserstoff-Carbinol-Gemisch bei Normaldruck unter Verwendung einer kleinen Kolonne fraktioniert. Die zwischen 100 und 115° übergelenden Anteile werden gesondert aufgefangen, in Äther gelöst und die ätherische Lösung zur Entfernung aldehydischer Bestandteile mit Natriumhydrogensulfat-Lösung geschüttelt. Nach abermaligem Entsäuern mit Soda-Lösung, Waschen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Äthers wird der Kohlenwasserstoff erneut über eine Kolonne destilliert. Sdp.₇₆₀ 106–107°; Ausb. 40% d. Theorie.

Addition an Maleinsäure-anhydrid

3-tert.-Butyl- Δ^4 -tetrahydro-o-phthalsäure (VI): Die Addition des 1-tert.-Butyl-butadiens (V) an Maleinsäure-anhydrid verläuft glatt beim Erhitzen der Komponenten in ätherischer oder benzolischer Lösung. Ausb. 65% d. Th.; Schmp. 137–138° (aus Essigester-Ligroin).

Durch Erhitzen mit Sodalösung und Ansäuern mit Salzsäure kann aus diesem Addukt leicht die freie 3-tert.-Butyl- Δ^4 -tetrahydro-o-phthalsäure (entspr. VI) gewonnen werden. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Ligroin bei 178°.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.59, 63.52 H 8.05, 8.02

Dehydrierung: 2 g 3-tert.-Butyl- Δ^4 -tetrahydro-o-phthalsäure (VI) werden mit 600 mg Schwefel innig vermengt und 1.5 Stdn. in einem Ölbad auf 230–240° erhitzt. Anschließend destilliert man das dehydrierte Säureanhydrid i. Vakuum. Nach Umkristallisieren aus Äther schmilzt das Anhydrid der 3-tert.-Butyl-phthalsäure (XI) bei 113–114°.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.61, 70.64 H 5.90, 5.92

Oxydation. a) mit Salpetersäure: 500 mg des tert.-Butyl-phthalsäure-anhydrids XI werden mit 8 cm konz. Salpetersäure übergossen und 1 Stde. im Wasserbad bei 60° erhitzt, wobei die Substanz in Lösung geht. Beim Erkalten kristallisiert das Ausgangsmaterial z. Tl. wieder aus; die eingeengte Mutterlauge hinterläßt eine bei 189° (Zers.) schmelzende Substanz, die sich mit Hemimellitsäure (XII) als identisch erweist. Die Veresterung mit Diazomethan liefert den zugehörigen Trimethylester vom Schmp. 100° (aus Äther-Petroläther).

$C_{12}H_{12}O_6$ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 56.98, 57.22 H 4.83, 4.79

b) mit Kaliumpermanganat: 500 mg des tert.-Butyl-phthalsäureanhydrids XI werden in konz. Soda-Lösung gelöst, in der Siedehitze mit einer konz. Kaliumpermanganat-Lösung behandelt, das überschüssige Oxydationsmittel mit Methanol reduziert und die Lösung wie üblich aufgearbeitet. Beim Ansäuern gewinnt man zunächst eine Fraktion vom Schmp. 119°, die nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 124–125° schmilzt und sich durch ihren Schmelzpunkt und die Mischprobe als identisch erweist mit *m*-tert.-Butyl-benzoesäure (XIII)³).

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.91 H 7.86

Beim weiteren Einengen der Lösung erhält man als zweite Fraktion eine Tricarbonsäure (XIV) vom Schmp. 253° (aus Äther-Petroläther).

$C_{12}H_{12}O_6$ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.18, 57.29 H 5.01, 5.04

Als letzte Fraktion erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther die noch unbekannt 3-tert.-Butyl-phthalsäure (entspr. XI) vom Schmp. 148–149°.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 65.55 H 6.29

1-tert.-Butyl-butadien und Acrylsäure

2-tert.-Butyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure (XV) und 3-tert.-Butyl- Δ^4 -tetrahydrobenzoesäure (XVI): Man erhitzt 10 g 1-tert.-Butyl-butadien (V) mit 15 g

Acrylsäure in 25 ccm Benzol im geschlossenen Rohr 5 Stdn. auf 150–160°. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Sodalösung auf, äthert die alkalische Lösung aus, behandelt sie mit Tierkohle, filtriert und säuert sie mit Salzsäure an. Das ausfallende hellbraune Öl wird in Äther aufgenommen und mit Diazomethan verestert. Sdp.₁₃ 120–123°; Ausb. 60% d. Theorie.

Das Anilid wird nach der Methode von D. V. N. Hardy⁹⁾ dargestellt. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser bei 161–162°.

C₁₇H₂₃ON (257.4) Ber. C 79.33 H 9.01 N 5.44 Gef. C 79.72, 79.66 H 9.00, 9.04 N 5.8

Dehydrierung

2-*tert.*-Butyl-benzoessäure (XVII) und 3-*tert.*-Butyl-benzoessäure (XIII): Die Dehydrierung des oben beschriebenen Addukt-Esters wird in Anteilen von 1–1.5 g durch 2stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge Schwefel auf 220–230° durchgeführt. Nach dieser Zeit steigert man die Temperatur kurz auf 250°. Die vereinigten Anteile werden anschließend i. Vak. destilliert; Sdp.₁₂ 100–120°.

Es hinterbleibt ein verhältnismäßig großer Destillations-Rückstand, der auch im Hochvakuum unter 200° nicht destillierbar ist und daher verworfen wurde. Ausbeute an dehydriertem Ester: 28–30% d. Theorie.

Die Trennung der beiden isomeren Säuren XVII und XIII gelingt durch fraktionierte Verseifung der Ester. Man erhitzt das Estergemisch 5 Stdn. mit einem Überschuß an methanolischer Kalilauge auf dem Wasserbade zum Sieden, verdampft das Methanol, fügt Wasser zu und äthert die alkalische Lösung mehrmals aus. Die wäßrige Lösung wird dann bis zur Beständigkeit mit Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, das ausgeschiedene Mangandioxyd-hydrat mit Schwefeldioxyd reduziert und die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die *m-tert.*-Butyl-benzoessäure als farbloses Öl ab, das nach kurzem Stehenlassen kristallisiert. Schmp. 125°³⁾ (aus Petroläther); Ausb. 25% d. Th.

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.00, 74.02 H 7.87, 7.91

Die ätherische Lösung des unverseiften Esters wird eingedampft, der Rückstand mit einem Überschuß amyalkoholischer Kalilauge versetzt und in einem Ölbad 6 Stdn. auf 170–180° erwärmt. Nach dem Verdampfen des Amylalkohols i. Vak. versetzt man den Ansatz mit Wasser, äthert die wäßrig-alkalische Lösung aus und oxydiert sie mit Kaliumpermanganat-Lösung. Nach der Reduktion des Mangandioxyd-hydrats und eines Permanganat-Überschusses wird die *o-tert.*-Butyl-benzoessäure durch Ansäuern mit konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Sie bildet zunächst ein farbloses Öl, das nach mehreren Tagen im Eisschrank durchkristallisiert. Ausb. 69% d. Th.; Schmp. 70°⁴⁾ (aus Petroläther).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.85, 73.89 H 7.86, 7.82

2-*tert.*-Butyl-butadien

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes verfährt man in Anlehnung an die von H. J. Backer⁶⁾ gegebene Vorschrift. Das aus 1 mol Ansatz aus Äthyl-magnesiumbromid und Pinakolin erhaltene *tert.*-Butyl-äthyl-methyl-carbinol (XIX) (Sdp. 145–155°, Ausb. 70 g) liefert bei der Dehydratisierung mit 2–3 Tropfen Schwefelsäure etwa 50 g eines Kohlenwasserstoff-Gemisches, das bei 110–112° siedet und direkt in Chloroform-Lösung mit Brom behandelt wird. Die HBr-Abspaltung wird, abweichend von Backer⁶⁾, durch Zugabe eines Überschusses an Chinolin zum Dibromid und nachfolgende Destillation vorgenommen. Hierbei erhält man nach der Reinigung etwa 34 g des 2-*tert.*-Butyl-butadiens (XXI) vom Sdp. 100–106°.

Addition von Maleinsäure-anhydrid: 4 g 2-*tert.*-Butyl-butadien (XXI) werden mit 2.5 g Maleinsäure-anhydrid 3 Stdn. in benzolischer Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Addukt XXII zum größten Teil aus. Nach dem Umkristallisieren aus Äther erhält man durchsichtige Blättchen vom Schmp. 122°^{8, 10)}.

C₁₂H₁₆O₃ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 68.87 H 7.54

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1936, 398. ¹⁰⁾ J. A. Faworskaja, C. A. 42, 4905 [1948]

Die freie 4-tert.-Butyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (entspr. XXII) schmilzt, aus Essigester umkristallisiert, bei 159°¹¹⁾.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.71, 63.69 H 8.14, 7.99

Bei der Dehydrierung mit Schwefel erhält man in guter Ausbeute die bekannte 4-tert.-Butyl-phthalsäure (XXIII)⁷⁾ vom Schmp. 157° (aus Acetonitril bzw. Äther-Petroläther).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.74, 64.69 H 6.27, 6.42

Die Oxydation von XXIII mit Salpetersäure liefert Trimellitsäure (XXIV) vom Schmp. 216–218°.

Bei der katalyt. Hydrierung der Adduktsäure (entspr. XXII) mit Platindioxyd in Eisessig entsteht die 4-tert.-Butyl-hexahydrophthalsäure (XXV) vom Schmp. 186–187° (aus Essigester).

$C_{12}H_{20}O_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.40, 63.28 H 8.78, 8.84

2-tert.-Butyl-butadien und Acrylsäure: 15 g 2-tert.-Butyl-butadien (XXI) werden mit 8 g Acrylsäure unter Hydrochinon-Zusatz 10 Stdn. in benzolischer Lösung im Rohr auf 140–150° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Ausgangs-Komponenten gehen bei 160–170°/18 Torr 9 g des Adduktes über, von dem ein Teil in der Vorlage kristallinisch erstarrt. Man erhält hierbei zur Hälfte einen kristallinen Anteil, der Rest ist ein vermutlich mit dimerer Acrylsäure verunreinigtes Addukt.

Die kristalline Säure, die die 4-tert.-Butyl- Δ^4 -tetrahydrobenzoesäure (XXVI) vorstellt, läßt sich bequem aus wäßrigem Methanol umkristallisieren und schmilzt dann bei 145°.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.35 H 9.90

Das zugehörige Anilid schmilzt bei 145° (aus Methanol).

$C_{17}H_{23}ON$ (257.4) Ber. C 79.33 H 9.01 Gef. C 79.34 H 9.22

Das Anilid der öligen Säure (3-tert.-Butyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure, XXVII), das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser in kleinen Nadelbüscheln kristallisiert, schmilzt bei 117° und gibt mit dem Anilid vom Schmp. 145° eine Schmp.-Erniedrigung.

Hydrierung: Die Säure (XXVI) liefert bei der katalytischen Hydrierung die 4-tert.-Butyl-hexahydrobenzoesäure vom Schmp. 111° (aus Methanol-Wasser).

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.63 H 10.84

Die Dehydrierung der kristallinen Addukt-Säure XXVI mit Schwefel führt in 70-proz. Ausbeute zur p-tert.-Butyl-benzoesäure (XXVIII)⁸⁾ vom Schmp. 165° (aus Methanol-Wasser).

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.33 H 7.63

Aus dem öligen Anteil erhält man bei der Dehydrierung mit Schwefel die m-tert.-Butyl-benzoesäure (XIII) vom Schmp. 124°, die mit einem Vergleichspräparat⁹⁾ anderer Herkunft keine Schmp.-Erniedrigung zeigt.

¹¹⁾ H. J. Backer⁹⁾ findet für diese Säure den Schmp. 133°.