

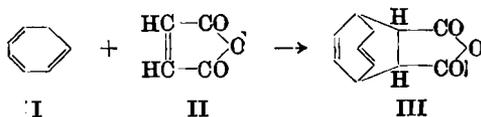
	Schmp.	$[\alpha]_D$	<i>d</i> -Alanin-Hydrochlorid	Temp.
2. Fraktion:	1. 122–126°	+11.1°	–9.0°	21°
	2. 129–134°	+11.0°	–4.6°	23°
	3. 125–131°	+ 8.0°	–3.2°	23°
	4. 121–126°	+10.1°	–9.6°	21°

254. Kurt Alder und Günter Jacobs: Über Dien-Synthesen mit Cyclohepta-trien-(1.3.5)*

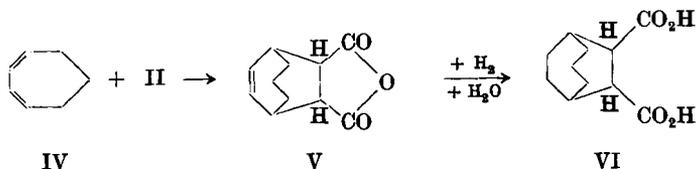
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein]
(Eingegangen am 14. September 1953)

Sowohl ein nach Willstätter-Kohler hergestelltes Cyclohepta-trien-(1.3.5) als auch ein nach Meerwein bereitetes Präparat verhalten sich bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid, mit Fumar-säure-dichlorid und mit Acetylen-dicarbon-säure-ester, als ob Nor-caradien vorläge. Ein Konstitutionsbeweis für die Addukte wird gegeben, ihre Konfiguration weitgehend festgelegt. Der Übergang von Cyclohepta-trien-(1.3.5) in Norcaradien bei der Dien-Synthese wird als eine „intracyclische Dien-Synthese“, der inverse Zerfall als „intracyclischer Retro-Dien-Zerfall“ aufgefaßt.

Für die Darstellung des Cyclohepta-triens-(1.3.5) (I) hat R. Willstätter¹⁾ eine Vorschrift gegeben, die später von E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter und H. T. Thomsen²⁾ vereinfacht werden konnte. Kohler und Mitarbb. haben ihr Präparat an Maleinsäure-anhydrid addiert und versucht, das Ad-dukt mit dem schon bekannten³⁾ Addukt V von Cyclohepta-dien-(1.3) an Maleinsäure-anhydrid zu verknüpfen. Da sich allgemein Triene bei Dien-Synthesen wie Diene verhalten⁴⁾, war für das Additionsprodukt die Konstitution III wahrscheinlich. Bei der katalytischen Hydrierung nahm die Verbindung je nach den Versuchsbedingungen zwei oder vier Atome Wasserstoff auf. Die



gesättigte Tetrahydro-Verbindung erwies sich als verschieden von der Säure VI, die durch Dien-Synthese von Cyclohepta-dien-(1.3) (IV) mit Maleinsäure-anhydrid und nachfolgender Hydrierung erhalten wird.



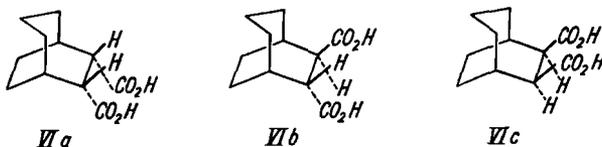
*) Zur Kenntnis der Dien-Synthese, XL. Mittel.; XXXIX. Mittel., Chem. Ber. 86, 1372 [1953].

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 81, 1544 [1898]. ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 1057 [1939].

³⁾ W. Koch, Dissertat. Kiel, 1932.

⁴⁾ K. Alder, Chemie 55, 55 [1942].

Diese Verschiedenheit könnte sterischer Natur sein, da bekanntlich von einer Säure der Struktur VI, einer 3.8-Endopropylen-hexahydro-phthalsäure, drei Stereoisomere, eine *endo-cis*-(VIa), eine *trans*-(VIb) und eine *exo-cis*-Form (VIc) möglich sind.



Für das Addukt V aus Cycloheptadien und mithin für die daraus hervorgehende gesättigte Verbindung VI stehen die beiden Konfigurationen VIa und VIc zur Diskussion, zwischen denen noch nicht durch eine direkte Beweisführung entschieden wurde, wenngleich auf Grund von Analogien⁵⁾ beim Cyclopentadien und beim Cyclohexadien der Konfigurationstyp VIa der weit-
aus wahrscheinlichere⁶⁾ ist. Für den sterischen Verlauf einer Dien-Synthese von Cyclohepta-trien-(1.3.5) (I → III) fehlen alle Anhaltspunkte.

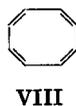
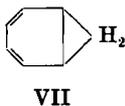
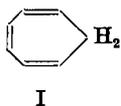
Trotz dieser Unsicherheit besteht kein Zweifel, daß die Säuren, die durch Dien-Synthese aus Cyclohepta-dien-(1.3) (IV) und Cyclohepta-trien-(1.3.5) (I) mit Maleinsäure-anhydrid und nachfolgender Hydrierung hervorgehen, nicht stereoisomer, sondern strukturverschieden sind. Das folgt aus der Nichtidentität der *trans*-Formen beider Reihen, die schon Kohler und Mitarbb. konstatiert haben.

Diese Lage hat uns veranlaßt, die Dien-Synthese des Cyclohepta-triens-(1.3.5) (I) erneut zu untersuchen.

Die Angaben von Kohler über die Addition des Kohlenwasserstoffes I an Maleinsäure-anhydrid und die Überführung des Adduktes in eine Di- und eine Tetrahydro-Verbindung können wir bestätigen. Uns fiel auf, daß die Dihydro-Verbindung gegenüber Brom und Kaliumpermanganat bemerkenswert beständig ist.

Das gleiche Verhalten zeigte auch ein *trans*-Addukt, das aus Cyclohepta-trien-(1.3.5) und Fumarsäure-chlorid mit nachfolgender Hydrolyse und katalytischer Hydrierung erhalten wurde.

Diese Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß die Dien-Synthese des Cyclohepta-triens-(1.3.5) (I) mit einer Umwandlung des Kohlenwasserstoffes verknüpft ist, und daß das Cycloheptatrien gar nicht als solches, sondern unter Übergang in „Norcaradien“ (VII) durch „intracyclische Dien-Synthese“ reagiert.



⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 512 [1937].

⁶⁾ Eine Untersuchung über diese Frage, die für die vorliegende Arbeit kaum Bedeutung hat, ist im Gange.

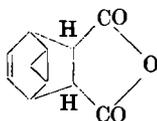
Dieser Übergang entspricht – jedenfalls formal – einer Dien-Synthese, bei der eine der neben der Methylengruppe stehenden Doppelbindungen die Funktion des Philodiens ausübt, während die beiden anderen als „Dien“-Komponente fungieren. Den neuerdings von W. Reppe⁷⁾ und seinen Mitarbeitern gefundenen Additionen des Cyclooctatetraens (VIII), bei denen der Kohlenwasserstoff als Bicyclo-[0.2.4]-octatrien (IX) reagiert, liegt der gleiche Vorgang zugrunde.

Der inverse Prozeß, wie er erstmalig von E. Buchner⁸⁾ beim Übergang von Pseudo-phenyl-essigester in Cycloheptatrien-carbonsäure-ester (XXVII → XXVI) beobachtet wurde, entspricht formal einem „intracyclischen“ Retro-Dien-Zerfall.

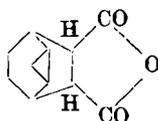
Über die Konstitution der Addukte von Maleinsäure-anhydrid, Fumarsäure-chlorid und Acetylen-dicarbonensäure-ester an Norcaradien (VII) und Cyclohepta-trien-(1.3.5) (I)

Wenn unsere Annahmen zutreffen, muß dem Addukt von Kohler die Konstitution X zukommen, die wir im folgenden beweisen werden.

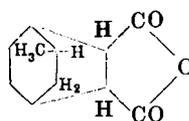
Die leichte Entstehung einer gesättigten Dihydro-Verbindung XI ist zu erwarten; die Bildung einer Tetrahydro-Verbindung, wie sie Kohler beobachtet hat, muß mit der Sprengung einer einfachen C–C-Bindung des dreigliedrigen Ringes verbunden sein. Ihr kommt nach ihrer Entstehungsweise und wegen der Verschiedenheit ihrer *trans*-Form von der *trans*-Form VI wahrscheinlich die Konstitution XII zu.



X

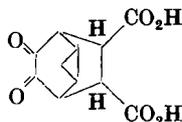


XI

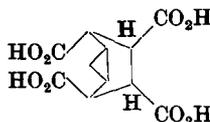


XII

Bei der Oxydation von X mit Kaliumpermanganat ließ sich eine Diketo-Säure fassen, die als 4.5-Dioxo-3.6-endocyclopropylen-hexahydro-phthalsäure (XIII) anzusprechen ist. Ihre funktionellen Gruppen konnten durch die Darstellung eines Anhydrides, eines Dimethylesters und eines Chinoxalin-Derivates festgelegt werden.



XIII



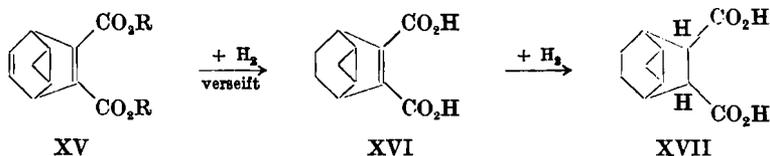
XIV

⁷⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 20 [1948]; s. a. A. C. Cope, H. R. Nace u. L. L. Esters jr., J. Amer. chem. Soc. **72**, 1123 [1950]; A. C. Cope, A. C. Haven jr., Fl. Ramp u. E. R. Trumbull, ebenda **74**, 4867 [1952]; K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. **567**, 1 [1950]. Beim Cyclohexatrien führt formal die „intracyclische Dien-Synthese“ eine Kekulé-Form in die andere über.

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 2241 [1898]; **84**, 982 [1901]; Liebigs Ann. Chem. **377**, 259 [1910].

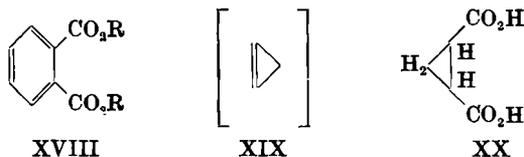
Die Aufspaltung der Diketo-Gruppierung in XIII gelang mit alkalischer Perhydrol-Lösung und führte zu der noch unbekanntenen Norcaran-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (XIV), von der ein Tetramethylester und ein Di-anhydrid bereitet wurden. Später gelang es auch, die Tetracarbonsäure XIV unmittelbar aus dem Addukt X durch Oxydation mit Natriumpermanganat zu erhalten.

Um die Beweisführung zu vervollständigen, haben wir auch die Dien-Synthese des Cyclohepta-triens-(1.3.5) (I) mit Fumarsäure-chlorid und mit Acetylen-dicarbonsäure-ester durchgeführt. Im zuerst genannten Fall erhielten wir ein Addukt, das bei der Hydrolyse eine Dicarbonsäure ergab, die sich als identisch erwies mit einem Präparat, das wir auch bei der Umlagerung des Adduktes X gewonnen haben. Maleinsäure-anhydrid und Fumarsäure-chlorid addieren mithin nach demselben Schema und führen zum gleichen Strukturtypus. Auch die Dien-Synthese des Cyclohepta-triens-(1.3.5) (I) mit Acetylen-dicarbonsäure-ester ergibt das gleiche Ringsystem. Das doppelt ungesättigte Addukt hat die Konstitution XV:



Seine Verseifung und anschließende katalytische Hydrierung führt je nach den angewandten Bedingungen zu einer Di- (XVI) oder einer Tetrahydro-Verbindung (XVII). Die zuletzt genannte ist identisch mit der Säure (*trans*-Form von XI), die aus der Dihydro-Verbindung XI des Maleinsäure-anhydrid-adduktes X durch Umlagerung oder bei der Dien-Synthese des Fumarsäure-dichlorids mit nachfolgender Hydrolyse und katalytischer Hydrierung erhalten wird. Die drei Dien-Synthesen führen also zu Addukten mit dem gleichen Ringsystem.

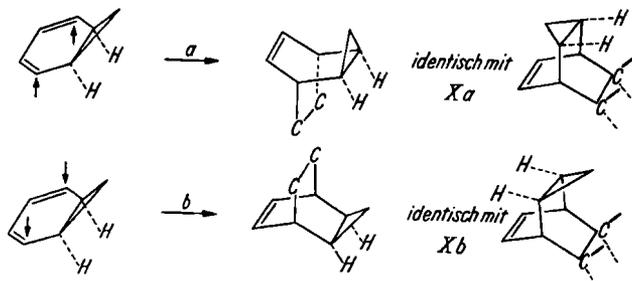
Der Nachweis, daß hier die Ringanordnung (entspr. X) vorliegt, läßt sich in zwei Schritten erbringen.



Die thermische Spaltung der Verbindung XV ergibt in zu erwartender Weise Phthalsäure-ester (XVIII) und bestätigt die ohnehin höchst wahrscheinliche Existenz eines Sechsrings in den Addukten. Das dabei daneben zu erwartende Cyclopropen (XIX) oder seine Umwandlungsprodukte haben sich dem Nachweis bislang entzogen. Dagegen führte die Oxydation der XV entsprechenden Säure mit Natriumpermanganat zur Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (XX), ein Ergebnis, das die Anwesenheit eines dreigliedrigen Ringes in XV und damit auch in X und XI sicherstellt.

Die Konfiguration der Addukte

Auch die sterische Konfiguration der Addukte war Gegenstand unserer Arbeit. Bei allen drei studierten Additionen entsteht nur jeweils ein Addukt; zwei dieser Addukte, diejenigen des Maleinsäure-anhydrides und des Acetylen-dicarbon säure-esters, haben sich auf das dritte zurückführen lassen, d. h. die drei Addukte müssen in allen Isomerie-Elementen übereinstimmen, die bei den Überführungs-Operationen nicht tangiert werden. Das trifft für die räumliche Stellung des Cyclopropan-Ringes zu. Je nachdem die Addition sterisch nach a oder nach b verläuft, ist dessen relative Lage zur neu entstehenden Doppelbindung verschieden:



Um diese Alternative zu entscheiden, stehen uns z. Zt. weder direkte Argumente noch tragfähige Analogien zur Verfügung. Über den Zusammenhang zwischen Dien-Synthese und asymmetrischer Synthese⁹⁾, einem Problemkreis, zu dem die hier angeschnittene Frage gehört, liegen z. Zt. noch wenig gesicherte Erkenntnisse vor. Wenn wir annehmen, daß die Dien-Synthese hier nach Schema (a) verläuft, weil die Addition in diesem Falle weniger durch die CH_2 -Gruppe „behindert“ ist als im Falle eines Reaktionsverlaufes nach b, und wenn wir im kommenden nur den Typus Xa berücksichtigen, so sind wir uns dessen bewußt, hier nicht frei von Willkür zu verfahren.

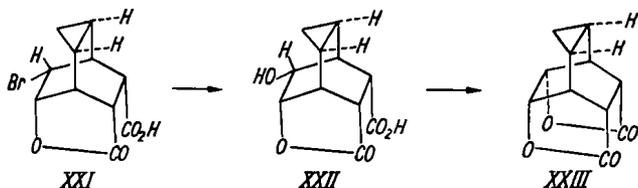
Die zweite zu lösende Frage betrifft die relative räumliche Lage der Carboxyl-Gruppen zur Doppelbindung des Adduktes X. Für die Additionen des Fumarsäure-chlorides und des Acetylen-dicarbon säure-esters ist sie gegenstandslos. Für sie ist die Konfiguration der Addukte mit der Beantwortung der ersten eindeutig gegeben. Dagegen bleibt für das Maleinsäure-anhydrid noch zu entscheiden, ob dem Additionsprodukt die Raumformeln (Xa_1) oder (Xa_2) zuzuerkennen ist, ob sie – mit anderen Worten – der *endo*- oder der



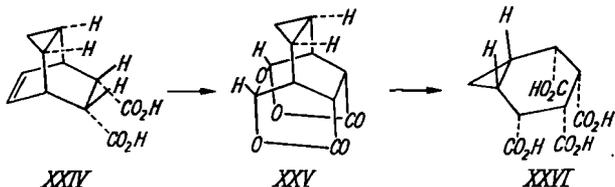
exo-Reihe angehört. Behalten die sterischen Regelmäßigkeiten, die die Dien-Synthese beherrschen, auch für diesen Fall ihre Gültigkeit, so hat das Addukt die Konfiguration Xa_1 .

⁹⁾ K. Alder u. G. Stein, Angew. Chem. 50, 516 [1937].

Es hat sich mit Hilfe der früher entwickelten Methoden ~~lassen~~ ^{lassen} daß diese Parallele zutrifft. Bei der Bromierung der freien Säure XXIV i. Ggw. von Wasser entsteht die Brom-lacton-carbonsäure XXI, die mit Alkali in die Oxy-lacton-carbonsäure XXII übergeht und bei nachfolgender Wasserabspaltung das Dilacton XXIII liefert:



Dieses Verfahren ist wegen der möglichen Ring-Isomerisationen mit Unsicherheiten¹⁰⁾ behaftet und bedarf einer Ergänzung durch eine andere Methode, die gegeben ist durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Sie führt zu der „O₅-Verbindung“ XXV, die für die *endo*-Konfiguration der Carboxylgruppen in X charakteristisch ist¹¹⁾. Eine Ringisomerisation scheidet hier aus, da die Weiteroxydation von XXV zu der oben bereits beschriebenen Norcaran-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (XIV) führt. Sie ist ihrerseits durch diese Entstehungsweise als *cis, cis, cis, cis*-Form (XXV) konfiguratив festgelegt.



Ausblick

Durch die oben mitgeteilten Beobachtungen sind die Konstitution und – bis auf eine sterische Unsicherheit – auch die Konfiguration der durch Dien-Synthese gebildeten Addukte an Cyclohepta-trien-(1.3.5) (I) sichergestellt. Ein offenes Problem bleibt die Frage nach dem Mechanismus ihrer Entstehung im einzelnen. Ob ein Gleichgewicht zwischen dem Cycloheptatrien (I) und dem Norcaradien (VII) vorliegt, ob die Dien-Synthese mit anderen Addenden den Übergang der beiden Formen beeinflusst, wieweit sie zwangsläufig mit ihm gekoppelt ist, diese und andere Aufgaben harren noch der Lösung.

Die von uns zuerst verwendeten Präparate von Cyclohepta-trien-(1.3.5) (I) wurden nach R. Willstätter und E. Kohler hergestellt. Neuerdings haben H. Meerwein und seine Mitarbeiter¹²⁾ einen neuen Weg zum Norcaradien aufgezeigt, der auf der Einwirkung von Diazomethan auf Benzol unter dem Einfluß von Licht beruht und zu einem Gemisch von Cycloheptatrien und Norcaradien führt. Die auf diese Weise her-

¹⁰⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **514**, 9 [1934].

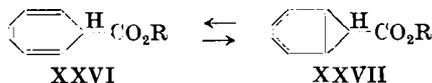
¹¹⁾ K. Alder u. St. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **524**, 189 [1936].

¹²⁾ H. van de Vloed, Dissertat. Marburg, 1946; H. V. Rintelen, Dissertat. Marburg, 1951. Herr Prof. Meerwein hatte die Freundlichkeit, uns diese Dissertation zur Einsichtnahme zu überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

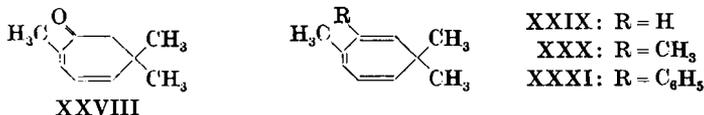
gestellten Präparate addieren die oben verwendeten Philodiene mit hohen Ausbeuten und geben die gleichen Addukte, die jetzt bequem zugänglich sind. Ihre Untersuchung ist durch das Meerweinsche Verfahren zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes sehr erleichtert worden.

Da die hier aufgeworfenen Fragen für die Kenntnis des Mechanismus der Dien-Synthese von grundsätzlicher Bedeutung sind, schien es erforderlich, ihr Studium auch auf andere Objekte auszudehnen.

In diesem Bestreben wurde das klassische Isomerenpaar Cycloheptatrien-carbonsäure-ester (XXVI) und Norcaradien-carbonsäure-ester (XXVII) („Pseudo-phenyl-essig-ester“) von E. Buchner⁸⁾ in die Untersuchungen miteinbezogen¹³⁾. Eine andere Gruppe



von Typen dieser Art wurde für die in dieser Arbeit dargelegten Zwecke hergestellt aus dem Eucarvon (XXVIII) A. v. Baeyers. Es sind die Kohlenwasserstoffe 3.7.7-Trimethyl- (XXIX)¹⁴⁾, 2.3.7.7-Tetramethyl- (XXX)¹⁵⁾ und 3.7.7-Trimethyl-2-phenyl-cycloheptatrien (XXXI)¹⁴⁾:



Sämtliche Typen wurden auf ihr Verhalten bei der Dien-Synthese untersucht. Über die Ergebnisse wird in Kürze berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. G. Jacobs dankt dem Studienfonds für Industrieforschung des Battelle Memorial-Instituts für Deutschland e. V.

Beschreibung der Versuche

A. Cyclohepta-trien-(1.3.5) und Maleinsäure-anhydrid

endo-cis-3.6-Endocyclopropylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (X): a) 10 g des nach E. P. Kohler²⁾ hergestellten Cyclohepta-triens-(1.3.5) werden mit überschüss. Maleinsäure-anhydrid (0.125 Mol) 5 Stdn. in Xylol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. V. scheidet sich das Reaktionsprodukt als braun-gelbe, feste Masse ab. Durch Umkristallisieren aus Ligroin (60–80°) erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 101° (Kohler: 102–104°).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.36, 69.52 H 5.10, 5.17

b) Zu 900 ccm einer nach Meerwein¹²⁾ hergestellten benzolischen Lösung von Cyclohepta-trien-(1.3.5) und Norcaradien gibt man 25 g Maleinsäure-anhydrid und erwärmt den Ansatz 12 Stdn. im Autoklaven auf 140–150°. Das Reaktionsprodukt wird mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einem gelben, kristallinen Brei, der aus Ligroin farblose Nadeln des Addukts X vom Schmp. 101° bildet. Die Mischprobe mit dem Präparat von Kohler zeigt keine Erniedrigung.

Säure XXIV (entspr. X): 1 g Addukt X wird mit 10-proz. Soda-Lösung gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt Säure XXIV kristallin aus; Schmp. 173° (aus Wasser) (Kohler: 170–174°).

¹³⁾ K. Rust, Diplomarbeit Köln, 1951, Dissertat. Köln, 1953.

¹⁴⁾ M. Schumacher, unveröffentlichte Beobachtungen.

¹⁵⁾ K. Kaiser, Dissertat. Köln, 1953.

Dimethylester der Säure XXIV: 1 g Addukt X wird mit 10 ccm Methanol, 10 ccm Benzol und 1 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man trägt das Reaktionsprodukt in 50 ccm Wasser ein und trennt die Benzolschicht, die den Ester enthält, ab. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 70°.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 OCH₃ 26.26
Gef. C 65.82, 65.72 H 6.68, 6.79 OCH₃ 26.03

Katalytische Hydrierung*): 5 g Addukt X werden in 20 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und in Anwesenheit von Platindioxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Dabei wird die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff langsam aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. V. bleibt die hydrierte Verbindung XI kristallin zurück. Durch Umkristallisieren aus Ligroin (80–100°) erhält man sie in Schuppen vom Schmp. 140° (Köhler: 140°).

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 68.85, 68.92 H 6.27, 6.22

Die Dihydro-Verbindung XI ist gegen Brom und Permanganat-Lösung gesättigt.

Brom-lactonsäure XXI: 0.5 g Säure XXIV werden in 100 ccm Wasser gelöst. Unter Rühren läßt man so lange Brom zutropfen, bis eine leichte Braunfärbung den Überschuß von Brom anzeigt. Das erhaltene kristalline Produkt wird aus Wasser umkristallisiert; Nadeln vom Schmp. 185°.

$C_{11}H_{11}O_4Br$ (287.1) Ber. C 46.02 H 3.86 Gef. C 46.08, 46.07 H 4.25, 4.24

Oxy-lactonsäure XXII: 0.5 g Brom-lactonsäure XXI werden mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge zunächst in der Kälte und dann 20 Min. auf dem Wasserbad behandelt. Man säuert mit verd. Salzsäure an, engt i. V. zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit Essigester. Beim Einengen unter vermindertem Druck erhält man die Oxy-lactonsäure XXII als kristalline Masse vom Schmp. 279–282°.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 58.44, 58.44 H 5.31, 5.40

Dilacton XXIII: Kocht man die Oxy-lacton-säure XXII 1 Stde. mit Acetanhydrid, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels i. V. das Dilacton XXIII als farblosen Rückstand, das aus Acetanhydrid in dicken Säulen vom Schmp. 291–293° (Zers.) kristallisiert.

$C_{11}H_{10}O_4$ (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 63.71, 63.55 H 5.00, 5.04

Diketo-dicarbon-säure XIII: 5 g Addukt X werden in Soda-Lösung gelöst und die wäßrige Lösung des Natriumsalzes bei Zimmertemperatur langsam und tropfenweise mit einer 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit schwach rot gefärbt ist. Um den p_H -Wert konstant zu halten, leitet man während der Reaktion einen schnellen Kohlendioxyd-Strom in die Reaktionsmischung. Nach kurzem Aufkochen läßt sich das entstandene Mangandioxyd-hydrat gut abfiltrieren. Zur Erhöhung der Ausbeute kocht man den Filtrückstand nochmals mit Wasser, säuert die vereinigten Filtrate mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion an und dampft sie i. V. zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Essigester ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Essigesters bis auf wenige ccm versetzt man die heiße Lösung so lange mit Ligroin, bis noch eben keine Trübung eintritt. Bei schnellem Abkühlen erhält man so rosetten-artig-angeordnete Nadeln vom Schmp. 168–169°.

Beim Trocknen ist darauf zu achten, daß eine Temperatur von 60° nicht überschritten wird, da die Säure XIII nicht temperaturbeständig ist und sich bei höherer Temperatur anhydriert.

$C_{11}H_{10}O_6$ (238.2) Ber. C 55.46 H 4.23 Gef. C 55.43, 55.50 H 4.23, 4.13

Diketo-dicarbon-säure-anhydrid (entspr. XIII): 0.5 g Diketo-dicarbon-säure XIII werden 12 Stdn. mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß gekocht. Die zunächst farblose Lösung färbt sich allmählich gelb. Nach dem Abdampfen des Lö-

*) Eine Tetrahydro-Verbindung wurde nur bei Verwendung eines sehr aktiven Katalysators erhalten.

sungsmittels i.V. hinterbleibt ein gelber Kristallkuchen, der nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure-anhydrid gelbe Nadeln vom Schmp. 236–240° ergibt.

$C_{11}H_9O_5$ (220.2) Ber. C 60.00 H 3.66 Gef. C 59.99, 60.17 H 3.71, 3.72

Diketo-dicarbonensäure-dimethylester (entspr. XIII): 2 g Diketosäure XIII werden mit 20 ccm Methanol, 20 ccm Benzol und 2 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bei Zugabe von 50 ccm Wasser trennt sich die Benzolschicht von der wäßrigen Schicht leicht ab. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt der Ester (entspr. XIII) zunächst als stark verunreinigte, gelbe Masse zurück. Er bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren gelbe, dünne Plättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 150° schmelzen.

$C_{13}H_{14}O_6$ (266.2) Ber. C 58.64 H 5.30 Gef. C 58.42 H 5.35

Chinoxalin-Derivat (entspr. XIII)¹⁶: Eine Lösung von 2.6 g Diketo-säure-dimethylester und 1 g o-Phenylen-diamin in 60 ccm Benzol wird mit 6 ccm Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 10 Min. ist die Reaktion beendet. Man dampft i.V. zur Trockne ein. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Stäbchen vom Schmp. 216–218°.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338.4) Ber. C 67.44 H 5.36 N 8.28
Gef. C 66.91, 67.02 H 5.16, 5.24 N 8.0, 8.2

Norcaran-tetracarbonsäure-dianhydrid (entspr. XIV)

a) aus der Diketo-säure XIII: 2 g Diketo-dicarbonensäure XIII werden in 100 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und auf einmal mit 5 ccm wäßrigem 30-proz. Wasserstoffperoxyd¹⁷ versetzt. Die Reaktion ist sehr heftig und muß durch Außenkühlung gebremst werden. Um die Oxydation zu beenden und das überschüssige Perhydrol zu zerstören, kocht man das Reaktionsgut noch 1/2 Stde. unter Rückfluß. Danach wird mit verd. Salzsäure angesäuert und i.V. zur Trockne eingedampft. Das trockne Gemisch extrahiert man mit Essigsäure-anhydrid, filtriert ab und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Beim Eindampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 1.2 g des krist. Dianhydrides (entspr. XIV) vom Schmp. 206–207°.

$C_{11}H_8O_6$ (236.2) Ber. C 55.94 H 3.41 Gef. C 55.98, 55.91 H 3.42, 3.39

Unmittelbar aus dem Addukt (X)¹⁸:

b) In einem 2-l-Kolben, der mit Tropftrichter, Thermometer, Rührer und Kohlendioxyd-Einleitungsrohr versehen ist und in einem heizbaren Wasserbad steht, werden 15 g des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes X in 250 ccm Wasser durch Zugabe eines Überschusses von Natriumcarbonat gelöst. Ein ständiger Strom von Kohlendioxyd wird eingeleitet, während eine 15-proz. wäßrige Lösung von Natriumpermanganat so zugefügt wird, daß die Temperatur der Lösung 50° nicht überschreitet. Dabei wird kräftig gerührt. Nachdem man die Hälfte des Natriumpermanganats zugegeben hat, muß durch Erhitzen des Wasserbades die Temperatur zwischen 40 und 50° gehalten werden, damit die Oxydation nicht stehenbleibt. Nach beendeter Operation bleibt die Farbe des Permanganats auch bei fortgesetztem Rühren bestehen. Man zerstört das überschüssige Permanganat durch Hinzufügen von etwas Methanol, kocht den Ansatz kurz auf und filtriert vom Mangandioxyd-hydrat ab. Der Filtrerrückstand wird nochmals mit Wasser ausgekocht. Man vereinigt die Filtrate, säuert sie mit verd. Salzsäure an und dampft sie i.V. zur Trockne ein. Nach dem Extrahieren mit Essigsäure-anhydrid und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 8 g Norcaran-tetracarbonsäure-dianhydrid (entspr. XIV) vom Schmp. 206–207°, identisch mit dem auf dem Wege a) erhaltenen Dianhydrid.

Norcaran-tetracarbonsäure-tetramethylester (entspr. XIV). 2 g Norcaran-tetracarbonsäure-dianhydrid (entspr. XIV) werden mit überschüss. 5-proz. Soda-Lösung gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Man säuert mit verd. Salzsäure an und dampft zur Trockne ein. Den trocknen Rückstand extrahiert man mit Methanol

¹⁶) O. Hinsberg, Liebigs Ann. Chem. **237**, 327 [1887].

¹⁷) E. Weitz u. A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2332 [1921].

¹⁸) S. F. Birch, W. J. Oldham u. E. A. Johnson, J. chem. Soc. [London] **1947**, 818.

und versetzt ihn mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethan-Lösung. Man überläßt den Ansatz einige Zeit sich selbst und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Dabei bleibt ein farbloser Ester zurück, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 107 bis 108° schmilzt.

$C_{16}H_{20}O_8$ (328.3) Ber. C 54.87 H 6.14 OCH_3 37.81
Gef. C 54.67, 54.68 H 6.19, 6.13 OCH_3 37.59, 37.75

„ O_5 -Verbindung“ XXV¹¹⁾: 5 g der Säure XXIV werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm verd. Schwefelsäure versetzt. Hierzu läßt man unter Rühren bei 0° eine 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zutropfen, bis ein kleiner Überschuß vorhanden ist. Man filtriert vom ausgeflockten Mangandioxyd-hydrat ab, engt das Filtrat auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein und schüttelt es dann mehrmals mit Essigester aus. Nach dem Entsäuern des Esterextraktes mit verd. Soda-Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgedampft. Es hinterbleibt ein farbloser, kristalliner Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 243–246° schmilzt.

$C_{11}H_{10}O_5$ (222.2) Ber. C 59.46 H 4.54 Gef. C 59.52, 59.53 H 4.64, 4.74

Die „ O_5 -Verbindung“ XXV verhält sich neutral. Diazomethan und kalte verd. Soda-Lösung wirken nicht auf sie ein, auch von einer 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung wird sie in der Kälte nicht angegriffen.

Oxydation der „ O_5 -Verbindung“ XXV: 1 g neutrale „ O_5 -Verbindung“ wird durch längeres Erhitzen mit 100 ccm verd. Soda-Lösung in Lösung gebracht und mit Wasser auf 250 ccm verdünnt. Bei der Zugabe einer 15-proz. Natriumpermanganat-Lösung tritt schon bei Zimmertemperatur eine Reaktion ein. Dabei wird kräftig gerührt und Kohlendioxyd eingeleitet. Man filtriert vom ausgeschiedenen Mangandioxyd-hydrat ab, säuert mit verd. Salzsäure an und dampft bis zur Trockne ein. Nach dem Extrahieren mit Methanol versetzt man die Lösung mit überschüss. ätherischer Diazomethan-Lösung und verdampft das Lösungsmittel. Es hinterbleibt 0.1 g eines kristallinen Esters vom Schmp. 107°, der sich durch die Mischprobe mit dem Norcaran-tetracarbonsäure-tetramethylester (entspr. XIV) als identisch erweist.

B. Cyclohepta-trien (Norcaradien) und Fumarsäure-dichlorid

trans-3.6-Endocyclopropylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-dimethylester (entspr. X)

a) 2 g des nach E. P. Kohler²⁾ bereiteten Cycloheptatriens werden mit einem kleinen Überschuß von Fumarsäure-chlorid versetzt und in Benzol-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels gießt man das Reaktionsprodukt in absol. Methanol, verdampft das überschüssige Lösungsmittel und destilliert den erhaltenen Ester (entspr. X) i. V.; er erstarrt allmählich zu einer farblosen Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Wasser und Methanol (2:3) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 49–50° bildet.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 65.92 H 6.93

b) 900 ccm eines nach Meerwein¹²⁾ hergestellten Cyclohepta-trien-(1.3.5)/Norcaradien-Präparates werden mit 40 ccm Fumarsäure-dichlorid versetzt und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. Man erhält den *trans*-Ester (entspr. X) vom Schmp. 49–50°.

Umlagerung des *cis*-Adduktes (entspr. X) in das *trans*-Addukt

a) Nach A. v. Baeyer¹⁰⁾: 1 g der Adduktsäure (entspr. X) wird im Bombenrohr 5 Stdn. auf 180–200° mit konz. Salzsäure erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Säure wird der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung im Überschuß versetzt. Man reinigt den Rückstand nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel durch Sublimation i. V. und kristallisiert ihn aus einem Gemisch von Wasser und Methanol (2:3) um. Der erhaltene Ester (0.1 g) schmilzt bei 49° und ist mit dem *trans*-3.6-Endocyclopropylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-dimethylester (entspr. X) identisch.

¹⁰⁾ A. v. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 245, 173 [1888].

b) Mit Natrium-methylat²⁰⁾: Man löst 1 g Natrium in 15 ccm Methanol auf, fügt 1 g des reinen *cis*-Esters (entspr. X) hinzu und kocht 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wird der Ansatz noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Darauf dampft man den größten Teil des Methanols ab, versetzt den Rückstand mit 200 ccm Wasser und äthert aus, um die neutralen Anteile zu entfernen. Sodann wird die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Methanol extrahiert und die Lösung mit Diazomethan versetzt. Nach dem Umkristallisieren erhält man den *trans*-Ester (entspr. X) vom Schmp. 49°.

Katalytische Hydrierung: 1 g des *trans*-Dimethylesters (entspr. X) vom Schmp. 49–50° wird in 50 ccm Essigester gelöst und in Anwesenheit von Raney-Nickel mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 3–4 Stdn. ist die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand, der nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Man verseift ihn mit 20-proz. methanolischer Kalilauge, säuert den Ansatz mit verd. Salzsäure an und dampft das Säure/Salz-Gemisch zur Trockne ein. Den Rückstand kocht man mehrmals mit Essigester aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man die hydrierte Säure (entspr. XI) in Form von farblosen Plättchen, Schmp. 220°.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.56, 62.75 H 6.60, 6.63

C. Cyclohepta-trien-(1.3.5) und Acetylen-dicarbon-säure-ester

3.6-Endocyclopropylen- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-phthalsäure-dimethylester (XV): 900 ccm einer nach Meerwein¹²⁾ bereiteten Benzol-Lösung von Cyclohepta-(1.3.5)-trien-Norcaradien werden mit 40 ccm Acetylen-dicarbon-säure-ester versetzt und 36 Stdn. im Autoklaven auf 160° erhitzt. Eine höhere Temperatur ist möglichst zu vermeiden, da das Addukt thermolabil ist. Nach dem Abdestillieren des Benzols fraktioniert man den Rückstand i. Hochvak.; in einem Vorlauf (20–30°/0.02 Torr) befindet sich der überschüssige Acetylen-dicarbon-säure-ester. Der Adduktester XV siedet bei 95–100°/0.02 Torr. Er bildet ein gelbliches, zähflüssiges Öl, das bei 0° erstarrt, ohne kristallin zu werden.

Zur Verseifung wird das Öl 2 Stdn. mit 20-proz. Kalilauge unter Rückfluß gekocht. Der entstandene Kristallbrei wird abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und in Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern fällt die 3.6-Endocyclopropylen- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-phthalsäure (entspr. XV) in Form feiner Nadeln kristallin aus. Schmp. 143–144° (aus Wasser); Ausb. 10–13 g.

$C_{11}H_{10}O_4$ (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 63.64, 63.91 H 4.78, 4.89

Partielle katalytische Hydrierung zu XVI: 5 g des Acetylen-dicarbon-säure-ester-Adduktes XV werden in 100 ccm Essigester gelöst und in Anwesenheit von Raney-Nickel unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 10–12 Stdn. hört die Aufnahme des Wasserstoffs auf. Die verbrauchte Menge an Wasserstoff entspricht einer Doppelbindung. Nach dem Abdunsten des Essigesters verseift man den hydrierten Ester mit 20-proz. Kalilauge, saugt den Kristallbrei ab, wäscht ihn mit kaltem Methanol und löst in Wasser. Bei Zugabe von verd. Salzsäure fällt die 3.6-Endocyclopropylen- $\Delta^{1,4}$ -tetrahydro-phthalsäure (XVI) aus. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man sie in Nadeln vom Schmp. 173–174°.

$C_{11}H_{12}O_4$ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.53, 63.79 H 5.99, 6.00

Die Säure XVI ist mit der Adduktsäure XXIV (entspr. X) nicht identisch.

Katalytische Hydrierung unter Druck zu XVII: 5 g des Acetylen-dicarbon-säure-ester-Adduktes XV werden in 200 ccm Methanol gelöst und im Rührautoklaven bei 100° und 150 atm 5 Stdn. unter Wasserstoff gerührt. Man filtriert vom Katalysator ab und verdampft das Lösungsmittel. Das hinterbleibende Öl wird mit 100 ccm 30-proz. Kalilauge 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach setzt man 250 ccm Wasser zu, verdampft das Methanol, säuert mit verd. Salzsäure an und dampft schließlich zur Trockne ein. Der Rückstand wird mehrmals mit Essigester ausgekocht.

²⁰⁾ W. Hüchel u. E. Goth, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 447 [1925].

Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man farblose Plättchen vom Schmp. 222°. Es ist die Tetrahydrosäure XVII, die sich mit der *trans*-3.6-Endocyclopropylenhexahydro-phthalsäure (entspr. XI) identisch erweist.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.81, 62.74 H 6.76, 6.82

Thermische Spaltung: 5 g des Acetylen-Esteradduktes (XV) werden 1 Stde. im Ölbad auf 240° erhitzt. Dabei spaltet sich ein brennbares Gas ab, dessen Natur noch nicht näher untersucht ist. Beim Destillieren i. V. siedet bei 153–156°/12 Torr eine honigartig riechende Flüssigkeit, der Phthalsäure-dimethylester XVIII. Er wird mit 20-proz. Kalilauge verseift. Die beim Ansäuern ausfallende Phthalsäure wird mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt und als solches durch den Schmelzpunkt (128°) und durch die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identifiziert.

Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) (XX): In einem 1-l-Kolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Kohlendioxid-Einleitungsrohr versehen ist, werden 3.5 g der Säure (entspr. XV) in überschüss. verd. Soda-Lösung gelöst und mit 200 ccm Wasser versetzt. Um den p_H -Wert konstant zu halten, wird während der Oxydation ein kräftiger Strom Kohlendioxid eingeleitet. Der Kolben steht in einem Wasserbad und wird auf 80° vorgeheizt. Darauf läßt man langsam 15-proz. Natriumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung zutropfen. Nachdem ein Überschuß des Oxydationsmittels mit etwas Methanol reduziert worden ist, wird das ausgeflockte Mangandioxid-hydrat abfiltriert und nochmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate säuert man mit verd. Salzsäure an, dampft sie i. V. zur Trockne ein und kocht den trocknen Rückstand mit absol. Aceton aus. Der nach dem Abdampfen des Acetons verbleibende Rückstand wird 10 Stdn. mit Acetylchlorid unter Rückfluß gekocht und wieder auf dem Wasserbad i. V. zur Trockne gebracht. Dabei hinterbleibt ein Öl, das bei 120 bis 130°/12 Torr übergeht. Das Destillat (0.8 g) erstarrt nach einiger Zeit und ergibt nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 60°. Nach dem Ergebnis der Analyse und nach der Mischprobe mit einem auf einem anderen Wege hergestellten Präparat²¹⁾ liegt Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (entspr. XX) vor.

$C_5H_4O_3$ (102.1) Ber. C 53.58 H 3.60 Gef. C 53.92 H 3.73

255. Kurt Alder und Peter Schmitz*): Ein Beitrag zur Darstellung der Azulene aus Hydrinden und über die Dien-Synthese des 3.4-Tri-methylen-norcaradiens-(2.4)

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

(Eingegangen am 14. September 1953)

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Hydrinden und seine Homologen unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht entstehen durch Ringweiterung isomere Kohlenwasserstoffe. Ihre Überführung in Azulene durch Dehydrierung und ihr Verhalten bei der Dien-Synthese wird beschrieben.

Die vorliegende Untersuchung ist angeregt worden durch die Ergebnisse und Fragestellungen, die in der vorangehenden Arbeit¹⁾ dargelegt wurden. Die Übertragung der Buchnerschen Synthese²⁾ – thermische Anlagerung

²¹⁾ M. Conrad u. M. Guthzeit, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1187 [1884].

*) Peter Schmitz, Diplomarbeit Köln, 1952.

¹⁾ K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 [1953].

²⁾ E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2377 [1885].