

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

87. Jahrg. Nr. 2

S. 161 - 288

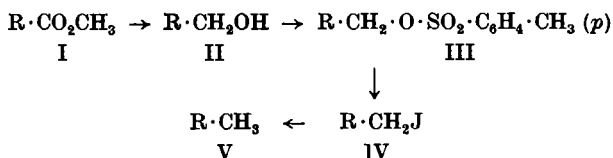
21. Kurt Alder und Wolfgang Roth: Darstellung der stereoisomeren Dihydro-santene. Der Verlauf der katalytischen Hydrierung von Santen*)

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

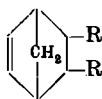
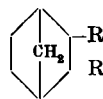
(Eingegangen am 19. November 1953)

Die drei stereoisomeren Dihydro-santene werden dargestellt und optisch untersucht. Ein durch katalytische Hydrierung von Santen erhaltenes Dihydro-santen erweist sich in bezug auf die Methylgruppen als *endo-cis*-Verbindung. Die Anlagerung von Wasserstoff erfolgt sterisch „von der Brücke her“ und stellt einen weiteren Fall von „*exo*-Addition“ vor.

Durch die neueren Fortschritte in der organisch-chemischen Methodik ist die Überführung einer Carboxyl- in eine Methyl-Gruppe zu einer verhältnismäßig einfachen und unter schonenden Bedingungen durchzuführenden Aufgabe geworden. Der Methylester der Säure I liefert mit Lithiumaluminiumhydrid den primären Alkohol II, dessen Tosylat III sich in das Jodid IV überführen läßt. Durch katalytische Hydrierung erhält man hieraus den Kohlenwasserstoff V:



Wir haben das Verfahren auf die 1.4-Endomethylen-cyclohexen-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (VI)¹⁾ angewendet und dabei die gesättigten und ungesättigten Dimethylol-Verbindungen VII und VIII erhalten, die wir schließlich in das „Dihydro-santen“ (IX) umwandeln konnten:

VI: R=CO₂HVII: R=CH₂OHVIII: R=CH₂OH IX: R=CH₃

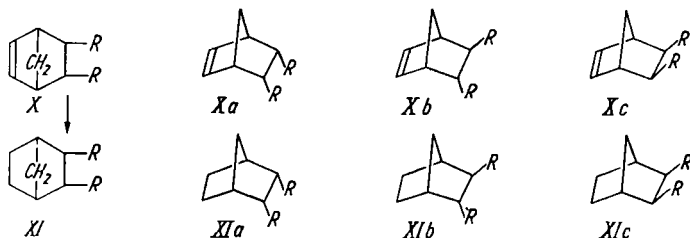
Mit der Durchführung dieser und ähnlicher Aufgaben verfolgen wir verschiedene präparative und physikalische, insbesondere spektroskopische Zweck-

*) Einige vorbereitende Versuche zu dieser Untersuchung hat bereits F. Brochhagen, Dissertat. Köln, 1952, beschrieben.

¹⁾ Zur Nomenklatur bemerken wir, daß die Numerierung dieses Verbindungstypus, der bisher stets als substituierte Phthalsäure mit den Carboxygruppen in C¹ und C² aufgefaßt worden ist, jetzt, da diese Substituenten auch zu Methylol- oder Methylgruppen abgewandelt sind, zweckmäßig nach dem zugrunde liegenden bicyclischen Ringsystem vorgenommen wird, d.h. die Brückenköpfe sind C¹ und C⁴, die Träger der Carboxygruppen C² und C³.

ke, von denen im einzelnen erst bei späterer Gelegenheit die Rede sein wird. Hier seien die ersten Ergebnisse unter einem stereochemischen Gesichtspunkt m geteilt.

Eine Verbindung der Struktur X kann in drei Stereoisomeren, der *endo-cis*- (X a), der *trans*- (X b) und der *exo-cis*-Form (X c) auftreten, die im speziellen Fall der 1.4-Endomethylen-cyclohexen-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (VI) alle drei dargestellt wurden und konfigurativ festliegen^{2, 3, 4)}:



Bei der katalytischen Hydrierung von X entstehen keine neuen Asymmetriezentren, so daß für die Perhydro-Verbindung XI die gleichen Isomerieverhältnisse gültig sind.

Die *endo-cis*-Form (X a, R=CO₂H) der 1.4-Endomethylen-cyclohexen-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (VI) entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Addition von Maleinsäure an Cyclopentadien. Die Verwendung von Maleinsäure-anhydrid führt zum gleichen sterischen Typus.

Die zugehörige *trans*-Form (X b, R=CO₂H) kann entweder indirekt durch nachträgliche Umlagerung nach bekannten Methoden aus dem *endo-cis*-Isomeren²⁾ oder direkt durch Dien-Synthese mit Fumarsäure-dichlorid und Cyclopentadien mit nachfolgender Hydrolyse des Adduktes bereitet werden³⁾.

Das *exo-cis*-Isomere (X c, R=CO₂H) wird durch sterische Umlagerung aus der *endo-cis*-Form (X a, R=CO₂H) dargestellt. Für diese Umwandlung haben K. Alder und G. Stein⁴⁾ den Weg über das Dibromid eingeschlagen. Später hat D. Craig⁶⁾ eine vereinfachte direkte Methode zur Darstellung der *exo-cis*-Säure aus dem *endo-cis*-Addukt angegeben.

Sowohl die drei Isomeren (X a, b, c, R=CO₂H) der ungesättigten als auch diejenigen (XI a, b, c, R=CO₂H) der gesättigten Reihe geben, als Dimethylester mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, die zugehörigen Alkohole (X a, b, c, R=CH₂OH bzw. XI a, b, c, R=CH₂(OH)).

Die Dialkohole bilden farb- und geruchlose, viskose Flüssigkeiten oder erstarren bei Raumtemperatur kristallinisch. Ihre alkoholischen Funktionen wurden durch kristalline Derivate wie Bis-[3.5-dinitro]-benzoate, Bis-phenylurethane und Ditosylate festgelegt. Zu ihnen gesellen sich im Fall der ungesättigten Vertreter noch deren charakteristische Additionsprodukte an Phenylazid⁷⁾.

Bei der Tosylierung der Dialkohole mit *cis*-ständigen Methylolgruppen treten Nebenprodukte auf, die durch einen charakteristischen, durchdringend terpenartigen Geruch

²⁾ O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 [1928]; **478**, 137 [1930].

³⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **504**, 216, 247 [1933].

⁴⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **514**, 1 [1934].

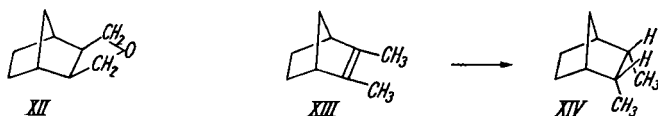
⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **514**, 197 [1934].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 4889 [1951].

⁷⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 [1931]; **501**, 1 [1933].

gekennzeichnet sind. Sie sieden unter 14 Torr etwa um 100° niedriger als die entsprechenden Dialkohole und stellen nach dem Ergebnis der Analyse die um 1 Mol. Wasser ärmeren Tetrahydrofuran-Abkömmlinge dar, z. B. im Falle des perhydrierten *exo-cis*-Dialkohols (XIc, R=CH₂OH) die Verbindung XII.

Daß ihre Bildung auf *cis*-konfigurierte Typen beschränkt ist, entspricht ganz den Erfahrungen bei der Anhydrierung der den Alkoholen entsprechenden Dicarbonsäuren²⁾, die auch nur bei den *cis*-Formen durchführbar ist.



Die Spaltung der Ditosylate (X a, b, c, R = -O·SO₂·C₆H₄·CH₃(*p*)) mit Natriumjodid in die Dijodide (X a, b, c, R = J) und Natriumtosylat gelingt in guter Ausbeute. Die Dijodide werden schließlich mit Wasserstoff und Raney-Nickel als Katalysator in wässrig-methanolischer Lösung enthalogeniert und in die „Dihydro-santene“ (XI a, b, c, R = CH₃) übergeführt. Diese stellen farblose, angenehm terpenartig riechende, bewegliche Flüssigkeiten vor. In ihren physikalischen Daten, die in der nachfolgenden Tafel zusammengefaßt sind, zeigen sie charakteristische Unterschiede:

Dihydro-santen	Sdp.	n_D^{20}	d_4^{20}	Mol.-Refr.
<i>endo-cis</i> -Form	50.5°/20 Torr	1.4643	0.8737	39.25
<i>trans</i> -Form	41°/20 Torr	1.4512	0.8465	39.53
<i>exo-cis</i> -Form	53°/25 Torr	1.4596	0.8627	39.41
aus Santen	150–152°/760 Torr	1.4636 ⁸⁾	0.8712 ⁹⁾	39.25

Es ist bemerkenswert, daß H. Bode¹⁰⁾ für die Dimethylester sowohl der gesättigten (XI a, b, c, R = CO₂CH₃) als auch der ungesättigten stereoisomeren Säuren (X a, b, c, R = CO₂CH₃) die gleiche Regelmäßigkeit konstatiert hat. Dort wie hier hat die *endo-cis*-Form die größte Dichte und auch den größten Brechungsindex, während die Werte für die *trans*-Form am niedrigsten liegen. Das *exo-cis*-Isomere nimmt eine Mittelstellung ein.

Unsere Ergebnisse gestatten es auch, die Konfiguration eines „Dihydro-santens“ festzulegen, das E. Deussen¹¹⁾ durch katalytische Hydrierung des Santens (XIII) gewonnen und das er durch die in der Tafel angegebenen Werte für Dichte, Brechung und Siedepunkt charakterisiert hat. Ein Vergleich mit den entspr. Werten für unsere drei stereoisomeren Kohlenwasserstoffe ergibt, daß das Präparat von Deussen das *endo-cis*-Isomere (XI a, R = CH₃, identisch mit XIV) vorstellt oder jedenfalls im wesentlichen daraus besteht. Daraus ist zu schließen, daß auch bei der Hydrierung des Santens (XIII) die Aufnahme des Wasserstoffes „von der Brücke her“ aus *exo*-Stellung erfolgt, also in dem gleichen Sinne vor sich geht, wie es für die Aufnahme verschiedener Addenden an die Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems exakt nachgewiesen ist^{3, 12)}.

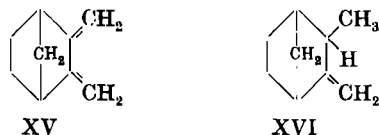
⁸⁾ Gemessen bei 18.6°. ⁹⁾ Gemessen bei 18.5°.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1167 [1937].

¹¹⁾ J. prakt. Chem. [2], 114, 113 [1926].

¹²⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 515, 185 [1935]; 525, 183 [1937].

Die Kenntnis der drei Dihydro-santene und ihrer Konfiguration in Verbindung mit neuen präparativen Fortschritten erlaubt es auch, die hier angeschnittenen Fragen nach dem sterischen Verlauf der katalytischen Hydrierung von Doppelbindungen unter neuen Gesichtspunkten zu bearbeiten. Es ist gelungen, zwei andere Kohlenwasserstoffe¹³⁾, das 2.3-Dimethylen-1.4-endomethylen-cyclohexan (XV) und das 3-Methyl-2-methylen-1.4-endomethylen-cyclohexan (XVI) herzustellen:



Auch ihre Hydrierung führt zum Dihydro-santen und die Konfiguration der Hydrierungsprodukte wird weitere Aufschlüsse geben über den Einfluß des Ringsystems auf den sterischen Verlauf dieser Vorgänge.

Beschreibung der Versuche

A. Die Dialkohole und der Kohlenwasserstoff der *endo-cis*-Reihe

1.2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexen-(5)-(endo-cis)¹⁴⁾ (Xa, R = CH₂OH): 40 g krist. 1.4-Endomethylen-cyclohexen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester-(endo-cis) (Xa, R = CO₂CH₃) werden in 100 ccm absol. Äther gelöst und langsam unter Rühren und guter Kühlung zu einer Suspension von 10 g Lithiumaluminiumhydrid in 300 ccm absol. Äther tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe erwärmt man die Mischung noch 1 Stde. auf dem Wasserbad, läßt erkalten und zersetzt zuerst vorsichtig mit 5 ccm Wasser und dann mit 150 ccm 30-proz. Schwefelsäure. Die Ätherschicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase erschöpfend ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge sorgfältig mit verd. Soda-Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man 25 g Dialkohol (Xa, R = CH₂OH) vom Sdp.₂₅ 170–175°; Schmp. 86° Nadeln (aus Methanol).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.77, 69.67 H 9.13, 8.99

Bis-[3.5-dinitro]-benzoat: 1 g des Dialkohols (Xa, R = CH₂OH) löst man in 10 ccm Pyridin und läßt bei 0° unter Umschütteln eine Lösung von 3 g 3.5-Dinitrobenzoylchlorid in 40 ccm Äther zutropfen. Man läßt den Äther über Nacht verdunsten, kühlt dann die Mischung auf 0° und versetzt sie mit 20 ccm Wasser und verd. Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion. Dabei fällt das Dinitrobenzoat im Gemisch mit 3.5-Dinitrobenzoesäure aus. Zur Entfernung der 3.5-Dinitrobenzoesäure wird der Niederschlag mit verd. Natronlauge digeriert und der Rückstand mit verd. Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen. Das Bis-[3.5-dinitro]-benzoat kristallisiert aus Eisessig in verfilzten Nadeln vom Schmp. 200°.

C₂₃H₁₆O₁₂N₄ (542.4) Ber. C 50.93 H 3.35 N 10.3

Gef. C 50.62 H 3.27 N 10.3, 10.4

Bis-phenylurethan: 1 g Dialkohol (Xa, R = CH₂OH) und 1 g Phenylisocyanat läßt man mit 5 ccm Benzol einige Tage dicht verschlossen stehen. Der nach dem Abdestillieren des Benzols i. Vak. ausfallende Niederschlag wird auf Ton abgepreßt und aus Essigester/Ligroin umkristallisiert. Schmp. 137°.

C₂₃H₂₄O₄N₂ (392.4) Ber. C 70.39 H 6.16 Gef. C 70.86 H 6.27

¹³⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen der Herren A. Grell u. R. Lünig.

¹⁴⁾ Dieser Alkohol wird schon im Dtsch. Reichs-Pat. 725082 (K. Alder u. E. Winde-muth) beschrieben.

Ditosylat: Man löst 5 g Dialkohol (Xa, R=CH₂OH) in 40 ccm Pyridin und trägt unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung 15 g festes Tosylchlorid so langsam ein, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Am nächsten Tag schüttet man das Reaktionsgemisch auf Eis und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Das ausfallende Ditosylat wird abgetrennt, gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Methanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 90–91°.

C₂₃H₂₆O₆S₂ (462.6) Ber. C 59.72 H 5.67 Gef. C 59.95, 59.69 H 5.72, 5.66

Hydrotriazol: Läßt man 1 g Dialkohol (Xa, R=CH₂OH) und 1 g Phenylazid mit etwas Methanol einige Tage stehen, so scheidet sich das Hydrotriazol als feste Kristallmasse ab. Schmp. 168° (Zers.) (aus Essigester).

C₁₅H₁₉O₂N₃ (273.3) Ber. C 65.91 H 7.01 Gef. C 66.28, 66.19 H 7.07, 6.96

2. 2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexan-(endo-cis) (XIa, R=CH₂OH): Durch Reduktion von 20 g krist. 1.4-Endomethylen-cyclohexan-dicarbonensäure-(2.3)-dimethylester-(endo-cis) (XIa, R=CO₂CH₃) mit 5 g Lithiumaluminiumhydrid nach der beschriebenen Methode erhält man 12 g des Dialkohols (XIa, R=CH₂OH) vom Sdp._{1.5} 146–148°. Das Destillat erstarrt bald und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin bei 62° (Nadeln).

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.30, 69.15 H 10.17, 10.11

Bis-[3.5-dinitro]-benzoat: Nadeln vom Schmp. 180° (aus Aceton).

C₂₃H₂₆O₁₂N₄ (544.4) Ber. C 50.74 H 3.70 N 10.3
Gef. C 50.74, 50.93 H 3.44, 3.43 N 10.2, 10.2

Ditosylat: Nadeln vom Schmp. 131° (aus Methanol).

C₂₃H₂₄O₆S₂ (464.6) Ber. C 59.46 H 6.08 Gef. C 59.53, 59.40 H 5.99, 5.99

3. 2.3-Dimethyl-1.4-endomethylen-cyclohexan-(endo-cis) (XIa, R=CH₃): 40 g Ditosylat des 2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexan-(5)-(endo-cis) (Xa, R=CH₂OH) werden mit 30 g wasserfreiem Natriumjodid und 150 ccm absol. Aceton im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 100–120° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt vollkommen mit den charakteristischen Blättchen von Natriumtosylat durchsetzt. Es wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Ausb. 30.5 g Natriumtosylat.

Das Filtrat, das von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt ist, dampft man i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in Äther auf. Die Ätherlösung wird mit verd. Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Dijodid als gelbliches Öl zurück. Es wird mit 80 ccm Methanol in eine Schüttelbirne gespült, 300 ccm Wasser, 10 g Soda und etwas Raney-Nickel hinzugefügt und die Mischung in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 30 Stdn. ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Während dieser Zeit gibt man noch zweimal etwas Raney-Nickel nach. Das Reaktionsgemisch wird alsdann mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand, über eine Drehbandkolonne fraktioniert, siedet einheitlich bei 50.5°/20 Torr. Ausb. 7 g reiner Kohlenwasserstoff XIa, R=CH₃.

C₉H₁₆ (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.02, 87.21 H 12.85, 12.91
n_D²⁰: 1.4643 d₄²⁰: 0.8737 Mol-Refraktion Ber. 39.36 Gef. 39.25

B. Die Dialkohole und der Kohlenwasserstoff der *exo-cis*-Reihe

1. 2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexan-(5)-(exo-cis) (Xc, R=CH₂OH): Nach dem Verfahren von D. Craig⁶) wurden aus 200 g 1.4-Endomethylen-cyclohexan-(5)-dicarbonensäure-(2.3)-anhydrid-(endo-cis) vom Schmp. 164° durch thermische Umlagerung 120 g = 60% d. Th. reines 1.4-Endomethylen-cyclohexan-(5)-dicarbonensäure-(2.3)-anhydrid-(exo-cis) vom Schmp. 142° gewonnen. Mit Methanol/Schwefelsäure erhält man daraus 110 g reinen, krist. Dimethylester Xc, R=CO₂CH₃, vom Schmp. 52°. 80 g dieses Esters werden mit 20 g Lithiumaluminiumhydrid reduziert und ergeben 49 g Dialkohol Xc, R=CH₂OH, der sich ohne Rückstand i. Hochvak. destillieren läßt und ein hochviskoses Öl bildet. Sdp._{0.035} 95°.

Bis-[3.5-dinitro]-benzoat: Kleine Nadeln vom Schmp. 158° (aus Aceton/Methanol).

$C_{23}H_{18}O_{12}N_4$ (542.4) Ber. C 50.93 H 3.35 N 10.3
Gef. C 51.15, 51.17 H 3.39, 3.30 N 10.3, 10.2

Bis-phenylurethan: Nadeln vom Schmp. 160° (aus Benzol).

$C_{23}H_{24}O_4N_2$ (392.4) Ber. C 70.39 H 6.16 N 7.14
Gef. C 70.79, 70.69 H 6.29, 6.31 N 6.90, 6.93

Ditosylat: Nadeln vom Schmp. 173° (aus Benzol/Essigester).

$C_{23}H_{20}O_6S_2$ (462.6) Ber. C 59.72 H 5.67 Gef. C 59.98 H 5.82

Hydrotriazol: Nadeln vom Schmp. 184° (Zers.) (aus Aceton).

$C_{15}H_{19}O_2N_3$ (273.3) Ber. C 65.91 H 7.01 N 15.4
Gef. C 66.22, 66.11 H 7.18, 7.16 N 15.3, 15.3

2. 2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexan-(*exo-cis*) (XIc, R=CH₂OH): Bei der Reduktion von 20 g 1.4-Endomethylen-cyclohexan-dicarbon-säure-(2.3)-dimethylester-(*exo-cis*) (XIc, R=CO₂CH₃), gewonnen durch katalytische Hydrierung (PtO₂/H₂) einer Essigesterlösung des 1.4-Endomethylen-cyclohexan-(5)-di-carbonsäure-(2.3)-dimethylesters-(*exo-cis*) (Xc, R=CO₂CH₃), mit 5 g Lithiumaluminiumhydrid werden 13 g eines dickflüssigen Öles isoliert. Sdp._{0.11} 105–107°.

Bis-[3.5-dinitro]-benzoat: Nadeln vom Schmp. 172° (aus Aceton/Methanol).

$C_{23}H_{20}O_{12}N_4$ (544.4) Ber. C 50.74 H 3.70 N 10.3
Gef. C 50.89, 51.03 H 3.69, 3.72 N 10.3, 10.2

Bis-phenylurethan: Drusen vom Schmp. 138° (aus Benzol).

$C_{23}H_{20}O_4N_2$ (394.5) Ber. C 70.03 H 6.64 N 7.10
Gef. C 69.96, 70.10 H 6.65, 6.79 N 7.00, 7.05

Ditosylat: Aus 12 g Dialkohol XIc, R=CH₂OH, kann man nach der schon er-wähnten Methode 26 g = 73% d.Th. des entspr. Ditosylats darstellen. Schmp. 166° (aus Essigester).

$C_{23}H_{26}O_6S_2$ (464.6) Ber. C 59.46 H 6.08 Gef. C 59.70, 59.58 H 6.08, 6.01

Tetrahydrofuran-Derivat (XII): Man vereinigt den wäßrigen Rückstand der Tosylierung und die Rückstände aus den eingedampften Mutterlaugen des Tosylats und äthert diese aus. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man so eine farblose, stark terpenartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 85°.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 77.86 H 10.16

3. 2.3-Dimethyl-1.4-endomethylen-cyclohexan-(*exo-cis*) XIc, R=CH₃: 18 g Ditosylat des Dialkohols Xc, R=CH₂OH, werden mit 18 g Natriumjodid und 80 ccm absol. Aceton 2 Stdn. bei 100° im Rohr erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben beschrieben. Ausb. 3 g reiner *exo-cis*-Kohlenwasserstoff XIc, R=CH₃, vom Sdp.₂₅ 53°.

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.19, 87.15 H 12.92, 12.91
 n_D^{20} : 1.4596 d_4^{20} : 0.8627 Mol-Refraktion Ber. 39.36 Gef. 39.41.

C. Die Dialkohole und der Kohlenwasserstoff der *trans*-Reihe

1. 2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexan-(5)-(trans) (Xb, R=CH₂OH): 71 g 1.4-Endomethylen-cyclohexan-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-dime-thylester-(*trans*) (Xb, R=CO₂CH₃), dargestellt durch Addition von molaren Mengen Fumarylchlorid¹⁵⁾ und Cyclopentadien⁵⁾ und anschließender Veresterung mit Methanol, werden mit 18 g Lithiumaluminiumhydrid in der üblichen Weise reduziert. Sdp._{0.15} 103 bis 106°.

Bis-[3.5-dinitro]-benzoat: Drusen vom Schmp. 148° (aus Essigester/Methanol).

$C_{23}H_{18}O_{12}N_4$ (542.4) Ber. C 50.93 H 3.35 N 10.33
Gef. C 50.87, 50.78 H 3.53, 3.51 N 9.85, 9.91

¹⁵⁾ Org. Syntheses **20**, 51 [1940].

Bis-phenylurethan: Kleine Blöcke vom Schmp. 136° (aus Methanol). Es zeigt im Gemisch mit dem Bis-phenylurethan des isomeren *endo-cis*-Alkohols, Xa, R=CH₂OH, vom Schmp. 137° eine starke Schmelzpunktsenkung.

C₂₃H₂₄O₄N₂ (392.4) Ber. C 70.39 H 6.16 N 7.14
Gef. C 70.64, 70.36 H 6.44, 6.41 N 7.04, 7.07

Ditosylat: Blättchen vom Schmp. 91° (aus Methanol). Mit dem Ditosylat des isomeren *endo-cis*-Alkohols Xa, R=CH₂OH, vom Schmp. 91° tritt eine Schmelzpunktsenkung ein.

C₂₃H₂₆O₆S₂ (462.6) Ber. C 59.72 H 5.67 Gef. C 59.72, 59.68 H 5.62, 5.65

Hydrotriazol: Prismen vom Schmp. 156° (Zers.) (aus Essigester).

C₁₅H₁₉O₂N₃ (273.3) Ber. C 65.91 H 7.01 N 15.4
Gef. C 66.05, 66.09 H 7.02, 7.09 N 15.4, 15.4

2. 2.3-Bis-[oxymethyl]-1.4-endomethylen-cyclohexan-(*trans*) (XIb, R=CH₂OH): Abweichend von der bisherigen Methode wurde dieser Alkohol durch katalytische Hydrierung von 5 g des ungesättigten *trans*-Di-alkohols Xb, R=CH₂OH, in methanol. Lösung mit Platindioxyd/H₂ hergestellt. Beim Verdampfen des Methanols erhält man den hydrierten *trans*-Dialkohol XIb, R=CH₂OH, als farbloses, hochviskoses Öl.

Bis-[3.5-dinitro]-benzoat: Nadeln vom Schmp. 120° (aus Essigester/Methanol).

C₂₃H₂₀O₁₂N₄ (544.4) Ber. C 50.74 H 3.70 N 10.3
Gef. C 50.94, 50.79 H 3.77, 3.76 N 10.1, 10.3

Bis-phenylurethan: Kleine Nadeln vom Schmp. 147° (aus Benzol).

C₂₃H₂₆O₄N₂ (394.5) Ber. C 70.03 H 6.64 N 7.1 Gef. C 70.33 H 6.45 N 7.2, 7.1

Ditosylat: Blättchen vom Schmp. 104° (aus Methanol).

C₂₃H₂₈O₆S₂ (464.6) Ber. C 59.46 H 6.08 Gef. C 59.58, 59.53 H 6.03, 6.03

3. 2.3-Dimethyl-1.4-endomethylen-cyclohexan-(*trans*) (XIb, R=CH₃): Aus 63 g Ditosylat des *trans*-Dialkohols Xb, R=CH₂OH, lassen sich 10 g *trans*-Kohlenwasserstoff XIb, R=CH₃, darstellen. Sdp.₂₀ 41°.

C₉H₁₆ (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.92, 87.02 H 12.82, 12.79
n_D²⁰: 1.4512 d₄²⁰: 0.8465 Mol-Refraktion Ber. 39.36 Gef. 39.53.

22. Kurt Alder und Franzkarl Brochhagen: Synthese von Nor-tricyclen-Derivaten*)

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

(Eingegangen am 19. November 1953)

Die Dien-Synthese von Cyclopentadien mit Chlor- bzw. Brommaleinsäure-anhydrid und mit Chlor-fumarsäurechlorid wird beschrieben und strukturell und sterisch untersucht. Es wurde gefunden, daß die Addukte leicht Halogenwasserstoff abspalten und dabei in Derivate des Nor-tricyclens übergehen.

Durch Dien-Synthese von Cyclopentadien mit Malein- und Fumarsäurederivaten und sekundäre sterische Umlagerungen der Addukte sind die drei möglichen sterischen Formen der 1.4-Endomethylen-cyclohexen-(5)-dicarbonsäure-(2.3) (I) bekannt und leicht zugänglich geworden¹⁾.

*) Zur Kenntnis der Dien-Synthese XLI. Mitteil. - XL. Mitteil.: K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 [1953]. F. Brochhagen, Dissertat. Köln, 1952; W. Roth, Dipl.-Arbeit Köln, 1952, hat die dort beschriebenen Ergebnisse in einigen Punkten überarbeitet und ergänzt. ¹⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.