

möglichst genau neutralisiert, die wäßr. Lösung vom Chloroform getrennt und, nach weiterem Ausschütteln mit Chloroform, i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit absol. Methanol ausgezogen und die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft. Ausbeute an roher, amorpher, sirupöser Gentiobiose, nach der Drehung bestimmt, etwa 75% d. Th. Zur Identifizierung wurden 2.5 g dieses Rohproduktes durch 20 Min. langes Erhitzen mit 1.25 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm Acetanhydrid auf dem Dampfbad und Einrühren der Mischung in etwa 70 ccm Eiswasser acetyliert. Der grünliche Niederschlag erstarrt beim Reiben. Ausb. 4.7 g (über 98% d. Th.). Durch mehrmaliges – verlustreiches – Unkristallisieren, zunächst aus 50-proz. Äthanol, dann aus absol. Methanol erhält man die Oktaacetyl- $\beta$ -gentiobiose rein, vom Schmp. 192° und der Drehung  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-5.45^\circ$  (Chloroform). Die Reinheit der Substanz wurde außerdem durch die Analyse bestätigt.

### 37. Kurt Alder und Kurt Triebeneck: Über eine Synthese partiell hydrierter Naphthalin-dicarbon-säuren-(1.2) und Naphthalin-monocarbon-säuren-(1)

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

(Eingegangen am 8. Dezember 1953)

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an  $\alpha$ -Brom-styrol verläuft unter Abspaltung von Bromwasserstoff und führt in glatter Reaktion zur 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbon-säure-(1.2), die sich successive in die isomeren 1.4- und 3.4-Dihydro-säuren umlagern läßt. In der Literatur beschrieben und auf anderen Wegen gewonnene Präparate werden in ihrer Struktur bestätigt oder berichtigt.

Durch Einwirkung von Acrylsäure auf  $\alpha$ -Brom-styrol läßt sich auf die gleiche Weise die noch unbekannt 1.2-Dihydro-naphthoosäure-(1) darstellen.

Versuche einer Addition von  $\beta$ -Brom-styrol,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-styrol und  $\beta,\beta$ -Dibrom-styrol an Maleinsäure-anhydrid werden beschrieben.

Durch neuere methodische Fortschritte konnte die Chemie der partiell hydrierten *o*-Phthalsäuren, deren Grundlagen die klassischen Arbeiten A. v. Baeyers bilden, in der Tetrahydro-Reihe zu einem gewissen Abschluß<sup>1)</sup> gebracht und auch die Reihe der dihydrierten Typen um entscheidende Ergebnisse bereichert werden.

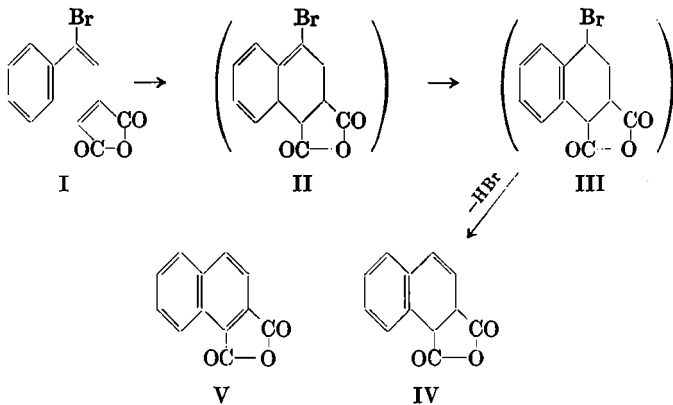
Demgegenüber sind unsere Kenntnisse über die hydrierten Formen der Naphthalin-dicarbon-säuren noch sehr lückenhaft und unvollkommen, selbst dann, wenn man nur einen Strukturtyp, die Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2) ins Auge faßt und auch dort zunächst nur nach den Isomeren fragt, die durch totale oder unvollständige Absättigung des die Carboxylgruppen tragenden Ringes denkbar sind.

Wir haben schon vor einiger Zeit in Verfolgung anderer Ziele einen Weg gefunden, der es gestattet, in einfacher, präparativ befriedigender Weise einige der durch diese Situation vorgezeichneten Aufgaben zu lösen.

<sup>1)</sup> K. Alder u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 564, 96 [1949]. Karl Neufang, Diplomarbeit Köln, 1950.

I.  $\alpha$ -Brom-styrol und Maleinsäure-anhydrid

1. 1.2-Dihydro-, 1.4-Dihydro- und 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2): Erhitzt man  $\alpha$ -Brom-styrol (I) und Maleinsäure-anhydrid in siedendem Toluol, so addieren die Komponenten einander im einfachen Mol.-Verhältnis, und unter nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff bildet sich ein halogenfreies Reaktionsprodukt. Die Eliminierung tritt erst nach dem Additionsvorgang ein. Dafür spricht die Feststellung, daß Phenylacetylen mit Maleinsäure-anhydrid nicht reagiert, jedenfalls nicht unter den gleichen Bedingungen. Wir deuten die Reaktion als eine Dien-Synthese, die zu dem Addukt II führt, dessen Rearomatisierungstendenz den Tetralin-Abkömmling III ergibt, der schließlich Bromwasserstoff verliert und in das Anhydrid der 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (IV) übergeht:

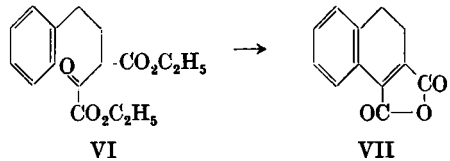


Die Konstitution des Reaktionsproduktes folgt aus seiner Dehydrierbarkeit zum Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V), welches letzteres übrigens stets auch bei der Addition von I an Maleinsäure-anhydrid als Nebenprodukt gefunden wird, und zwar mit steigender Temperatur in steigendem Maße. Von IV leitet sich auch ein kristallisiertes Dibromid ab.

Die Lage der Doppelbindung in IV ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen: Wird das Anhydrid in Wasser gelöst, so geht es – ohne weitere Veränderung – in die freie Säure über, die ihrerseits beim Behandeln mit Acetanhydrid das Anhydrid IV regeneriert. Behandelt man indessen das Anhydrid mit wäßrigen Alkalien, so läßt sich unschwer erkennen, daß die Hydratisierung von einer Isomerisation begleitet wird, die bezeichnenderweise um so vollständiger ist, je stärkeres Alkali man anwendet. Beim Kochen des Dimethylesters (entspr. IV) mit 10-proz. Natriummethylatlösung unter Rückfluß und anschließender Verseifung erhält man das neue Isomere, im folgenden „erstes Umwandlungsprodukt“ genannt, quantitativ. Wie IV liefert es bei der Dehydrierung die Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (entspr. V). Mit Methanol und Schwefelsäure tritt keine neue Isomerisation ein. Es erfolgt lediglich die Bildung eines wohldefinierten Esters.

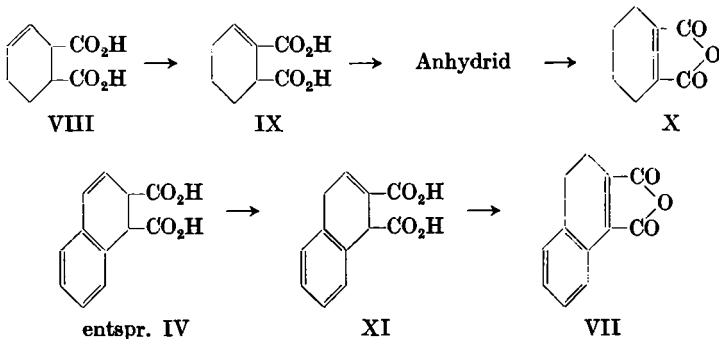
Dagegen führt der Versuch, aus der neuen Säure mit Hilfe von Acetylchlorid oder Acetanhydrid Wasser abzuspalten, glatt zu dem Anhydrid VII, das sich von einem „zweiten Umwandlungsprodukt“, der Säure (entspr. IV) ableitet. Es läßt sich in freier Form nur mit Hilfe von starkem Alkali erhalten und ist durch die Tendenz charakterisiert, selbst i. Ggw. von Wasser das Anhydrid zurückzubilden. Mit Methanol und Schwefelsäure liefert es einen charakteristischen Dimethylester und gleich den beiden anderen Isomeren geht es bei der Dehydrierung in das Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V) über.

Alle Eigenschaften der zuletzt genannten Verbindung und das Ergebnis eines direkten Vergleichs lassen keinen Zweifel daran, daß dieses „zweite Umwandlungsprodukt“ identisch ist mit einer bereits von K. v. Auwers und K. Möller<sup>2)</sup> beschriebenen Säure, deren Anhydrid aus  $\alpha$ -Oxalyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (VI) durch Ringschluß mit Hilfe von konz. Schwefelsäure gewonnen und auf Grund dieser Entstehungsweise als 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (VII) angesprochen wurde.



Die Genese dieser Säure sowohl auf dem von v. Auwers und Möller als auch auf dem von uns eingeschlagenen Wege im Verein mit ihrem Verhalten, insbesondere mit ihrer auffallend ausgeprägten Tendenz zur Anhydridbildung lassen kaum einen Zweifel an der Richtigkeit ihrer Struktur. Sie ist, was die Lage der Doppelbindung zu den Carboxygruppen anbetrifft, das Analogon zur  $\Delta^1$ -Tetrahydro-phthalsäure (X) A. v. Baeyers<sup>3)</sup>.

Diese Parallele zu den Dihydro-phthalsäuren geht noch weiter und ist auch aufschlußreich für die Konstitution des „ersten Umwandlungsprodukts“, das aus unserer primär durch Addition gewonnenen Säure bei der Isomerisation mit Alkali hervorgeht. A. v. Baeyer hat gezeigt, daß die  $\Delta^2$ -Tetrahydro-phthalsäure (IX) bei vorsichtiger Behandlung mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeht, dessen Doppelbindung indessen schon beim Erwärmen in die stabile  $\Delta^1$ -Stellung wandert:



<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. [2], 109, 124 [1925].    <sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 258, 202 u. 203 [1890].

Der Übergang unseres „ersten Isomerisationsproduktes“ in das 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (VII) entspricht offenbar der Isomerisation IX  $\rightarrow$  X in der Reihe der Tetrahydro-phthalsäuren. Daß in unserem Fall eine dem instabilen Anhydrid (entspr. IX) analoge Zwischenstufe (entspr. XI) nicht beobachtet wird, hängt offenbar damit zusammen, daß die Umlagerungstendenz XI  $\rightarrow$  VII durch die Herausbildung einer Konjugation zwischen Doppelbindung und Benzolkern noch gesteigert wird. Unser „erstes Isomerisationsprodukt“ ist mithin die 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI).

Dadurch ist auch die Entstehungsweise des „ersten Umwandlungsproduktes“ aus dem „Primäraddukt“ und dessen oben angenommene Konstitution eines 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrides (IV) klargestellt; denn der mit alkalischen Reagenzien herbeigeführte Übergang IV  $\rightarrow$  XI entspricht vollständig der mit gleichen Mitteln bewirkten Isomerisation der  $\Delta^3$ - zur  $\Delta^2$ -Dihydro-phthalsäure (VIII  $\rightarrow$  IX).

Der zuletzt genannte Vorgang ist sterisch eindeutig. Daneben verläuft eine sterische Umlagerung der Carboxylgruppen und die Bildung der entsprechenden *trans*-Form von VIII. Es könnte daher der Einwand erhoben werden, daß auch die Isomerisation IV  $\rightarrow$  XI nur sterischer Art sei. Diese Deutung ist wenig wahrscheinlich, da dann die Entstehung des „zweiten Umwandlungsproduktes“ aus dem ersten eine Wanderung der Doppelbindung über zwei aufeinander folgende Lagen vorstellen würde, die noch dazu mit dem für solche Operationen ungewöhnlichen Mittel einer Behandlung mit Acetylchlorid bzw. Essigsäure-anhydrid bewerkstelligt wäre. Wird dem oben diskutierten Einwand schon durch diesen Hinweis begegnet, so läßt er sich durch die folgenden Angaben weiter entkräften:

Die katalytische Hydrierung des 1.2-Dihydro-anhydrides IV verläuft sehr glatt im Gegensatz zu denjenigen der beiden Umwandlungsprodukte VII und XI, die vergleichsweise nur langsam vor sich gehen. Diese Verschiedenheit im Verhalten bliebe schwer verständlich, wenn das Zweitgenannte – bei gleicher Lage seiner Doppelbindung – mit IV stereoisomer wäre.

Im übrigen läßt auch ein Vergleich der Schmelzpunkte der Isomeren beider Reihen die Analogie hervortreten:

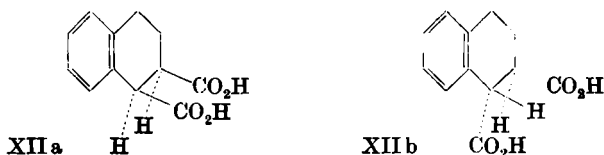
Schmp.	Tetrahydro- <i>o</i> -phthalsäuren	Dihydro-naphthalin-dicarbonsäuren-(1.2)	Schmp.
174°	$\Delta^3$ -Säure	1.2-Dihydrosäure	184°
215°	$\Delta^2$ -Säure	1.4-Dihydrosäure	235–237°
120°	$\Delta^1$ -Säure	3.4-Dihydrosäure	135°

In der Literatur sind außer der Säure von K. v. Auwers und K. Möller noch zwei weitere Dihydro-naphthalin-dicarbonsäuren beschrieben. Die eine von ihnen erhielten J. F. Walker und N. D. Scott<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Dinatrium-Verbindung des Naphthalins und die zweite daraus durch Erhitzen ihres Natriumsalzes mit einer wäßrigen Sodalösung. Sie sprechen die zuerst genannte ohne nähere Begründung als 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (entspr. IV) an und erteilen ihrem Umlagerungsprodukt die Konstitution eines 3.4-Dihydro-Isomeren VII. Diese zweite Verbindung ist jedoch nach ihren Eigenschaften verschieden von der

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **60**, 951 [1938]; Amer. Pat. 2135062 (C. 1939 I, 5046).

v. Auwers-Möllerschen Säure und identisch mit unserem „ersten Umwandlungsprodukt“. Es liegt also die 1.4-Dihydronaphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI) vor. Die erste Säure von Walker und Scott stellt, nach den angegebenen Daten zu urteilen, nicht die reine 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (entspr. IV), sondern ein Gemisch dieser Säure mit ihrem 1.4-Dihydro-isomeren XI vor.

2. *cis*- und *trans*-1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XIIa, XIIb): Die drei im vorangehenden Absatz beschriebenen isomeren Dihydronaphthalin-dicarbonsäuren-(1.2) lassen sich katalytisch hydrieren zur 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2).



Die hierbei entstehende Tetrahydro-Verbindung XII muß – wegen ihrer genetischen Beziehungen zum Maleinsäure-anhydrid – nach einer sterischen Grundregel der Dien-Synthese<sup>5)</sup> die *cis*-Form (XIIa) darstellen. Diese Konfiguration haben schon K. v. Auwers und K. Möller für diese Säure, die sie aus ihrer 3.4-Dihydro-Säure VII durch Reduktion mit Natriumamalgam gewannen, angenommen. Freilich schlugen ihre Bemühungen, „durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure auf hohe Temperaturen ein Isomeres darzustellen“, fehl, „da sich die Substanz gänzlich zersetzte“.

Wir haben, da uns jetzt die *cis*-Form XIIa in größerer Menge zur Verfügung stand, diese Umlagerungsversuche wieder aufgenommen und konnten, indem wir vermutlich mildere Bedingungen wählten, sowohl auf dem von K. v. Auwers und K. Möller beschrittenen Wege, als auch durch Behandlung des Esters der *cis*-Säure XIIa mit Natriummethylat die gesuchte *trans*-Form XIIb erhalten.

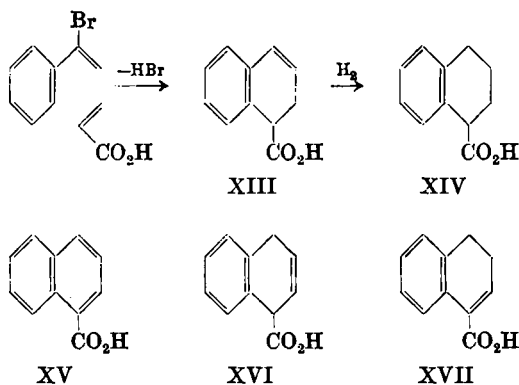
## II. $\alpha$ -Brom-styrol und Acrylsäure

1.2-Dihydro-naphthoesäure-(1): Die Addition von Acrylsäure an  $\alpha$ -Brom-styrol verläuft weniger glatt als diejenige des Maleinsäure-anhydrides. Im übrigen bietet sie in ihren Hauptzügen ein ähnliches Bild. Neben Phenylacetylen und  $\beta$ -Brom-propionsäure-ester tritt  $\alpha$ -Naphthoesäure als Nebenprodukt auf, und zwar mit steigender Temperatur in wachsender Menge. Das in etwa 20-proz. Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt, ein Addukt der Komponenten, das Bromwasserstoff abgespalten hat, stellt die Dihydro-naphthoesäure XIII dar.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt sie zwei Atome Wasserstoff auf und geht dabei in die bekannte 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) (XIV)

<sup>5)</sup> K. Alder u. G. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 510 [1937]; K. Alder u. M. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 79 [1949].

über, während ihre Dehydrierung mit Brom in Eisessig  $\alpha$ -Naphthoesäure (XV) ergibt.



Dabei ist bemerkenswert, daß wir unter den Reaktionsprodukten bislang die Anwesenheit von Vertretern der  $\beta$ -Reihe nicht haben feststellen können. Wir möchten daraus in Anbetracht des Umstandes, daß die Addition nicht quantitativ verläuft, keine weitergehenden Schlußfolgerungen ziehen, sondern nur vermerken, daß sich dieses Ergebnis in die Erfahrungen über Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden gut einfügt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Addition von Acrylsäure an 1,2-disubstituierte Diene mit aromatischen Substituenten in 1-Stellung so verläuft, daß die Substituenten im Addukt benachbart zueinander sind<sup>6)</sup>. Da die Styrole mit einer gewissen Berechtigung formal als 1,2-disubstituierte Diene der genannten Art angesprochen werden dürfen und da überdies ein Halogenatom in  $\beta$ -Stellung des Diens die Carboxygruppe im Philodien in die *para*-Stellung des Adduktes lenkt, wird man als Resultierende des Zusammenwirkens beider Einflüsse den vicinalen Addukttypus, d.h. die von der  $\alpha$ -Naphthoesäure abgeleiteten Formen als Hauptprodukt erwarten.

Die Lage der Doppelbindung in XIII folgt daraus, daß von den drei möglichen Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäuren mit hydriertem carboxyltragendem Kern, bereits zwei, die 1,4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (XVI) ( $\Delta^2$ -Säure) und die 3,4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (XVII) ( $\Delta^1$ -Säure) bekannt sind<sup>7)</sup>. Da sich unsere Säure als von ihnen verschieden erweist, kommt ihr die Konstitution der 1,2-Dihydro-naphthoesäure-(1) (XIII) ( $\Delta^3$ -Säure) zu. Bisher angestellte Versuche, sie auf anderem Wege zu synthetisieren, hatten kein Ergebnis<sup>8)</sup>.

Wie die bereits bekannten beiden Isomeren, gibt auch die neue Säure ein charakteristisches Dibromid. Die Verschiedenheit der drei Bromide folgt aus einem Vergleich ihrer Schmelzpunkte

<sup>6)</sup> K. Alder, J. Haydn, K. Heimbach u. K. Neufang, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>7)</sup> W. v. Sowinsky, Ber. dtsh. Chem. Ges. **24**, 2355, 2357 [1891]; A. v. Baeyer u. R. Schoder, Liebigs Ann. Chem. **266**, 176, 180 [1891]; P. Rabe, Ber. dtsh. Chem. Ges. **31**, 1899 [1898].

<sup>8)</sup> O. Kamm u. McClugage, J. Amer. chem. Soc. **38**, 419 [1916].

Dibromid der 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1)	(XVII)	Schmp. 151°
„ „ 1.4- „ „	(XVI)	Schmp. 125°
„ „ 1.2- „ „	(XIII)	Schmp. 162°

und aus dem Ergebnis ihrer Mischproben.

Das Verhalten der drei isomeren Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäuren gegen Alkali entspricht vollauf den nach zahlreichen Analogien gehegten Erwartungen. A. v. Baeyer<sup>7)</sup> hat die Instabilität der  $\Delta^2$ -Form XVI und ihre Neigung, in das  $\Delta^1$ -Isomere XVII überzugehen, bereits konstatiert, und er hat für die ihm unbekannte  $\Delta^3$ -Säure XIII eine relativ große Stabilität vorausgesagt. Es ist „auch anzunehmen, daß sich die  $\Delta^3$ -Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäure wie eine stabile Säure verhält, um so mehr als die doppelte Bindung dem Benzolring benachbart ist.“

Wir können diese Prognose bestätigen. Unsere  $\Delta^3$ -Säure XIII wird selbst durch 10stdg. Erhitzen mit 2 *n* Natronlauge nicht verändert.

### III. $\beta$ -Brom-styrol ( $\alpha,\beta$ -Dibrom-styrol) und Maleinsäure-anhydrid

Wir haben, angeregt durch die in Abschn. I beschriebenen Ergebnisse, auch das  $\beta$ -Brom-styrol auf sein Reaktionsvermögen mit Maleinsäure-anhydrid geprüft. Über diese Kombination lag bereits eine Angabe von F. Bergmann und J. Szmuczkwicz<sup>9)</sup> vor, die fanden, daß keine Addition eintritt, sondern lediglich Abspaltung von Bromwasserstoff und Phenylacetylen-Bildung erfolgt.

Wir können bestätigen, daß sich das  $\beta$ -Brom-styrol als wesentlich reaktionsträger erweist als sein  $\alpha$ -Isomeres. Erst unter energischen Bedingungen wird eine Dien-Synthese beobachtet, die — wie nach den oben dargelegten Erfahrungen zu erwarten ist — unter nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff und gleichzeitiger Dehydrierung zum Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V) führt. Das  $\alpha,\beta$ -Dibrom-styrol zeigt das gleiche Verhalten.

Beim  $\beta,\beta$ -Dibrom-styrol und beim  $\beta$ -Nitro-styrol ist das Additionsvermögen so stark herabgesetzt, daß es bislang nicht gelang, eine Addition herbeizuführen.

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

#### Beschreibung der Versuche

##### 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>·2<sup>c</sup>) (entspr. IV)

Anhydrid IV: 80 g  $\alpha$ -Brom-styrol(I), 60 g Maleinsäure-anhydrid, 200 ccm Toluol und etwas Hydrochinon werden 36 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Während des Kochens färbt sich die Lösung braun und es entweicht Bromwasserstoff. Nach dem Abdampfen des Toluols i. Vak. destillieren zunächst die unveränderten Ausgangsmaterialien (insgesamt 40 g) über. Bei 220–226°/18 Torr folgt ein gelbes Öl, das in der Vorlage erstarrt (Ausb. 55 g). Aus Chloroform umkristallisiert, gewinnt man hieraus das 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>·2<sup>c</sup>)-anhydrid (IV) vom Schmp. 113–114°.

$C_{12}H_8O_3$  (200.2) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 72.13, 72.11 H 4.00, 3.97

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 69, 1777 [1947].

Das Anhydrid IV erweist sich als ungesättigt gegen Kaliumpermanganat.

Aus der Restmutterlauge des Anhydrids IV können durch weiteres Einengen etwa 5 g einer gelb gefärbten, kristallinen Verbindung erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester Nadeln vom Schmp. 168° liefert. Sie erweisen sich durch ihren Schmp. und die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft<sup>10)</sup> als Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V).

$C_{12}H_6O_3$  (198.2) Ber. C 72.73 H 3.05 Gef. C 72.74, 73.10 H 3.07, 3.03

Freie Säure (entspr. IV): Das Anhydrid IV vom Schmp. 113–114° wird in warmem Wasser gelöst und die beim Erkalten sich abscheidenden farblosen Kristalle abgesaugt. Schmp. 185–186° (Zers.) (aus Wasser).

$C_{12}H_{10}O_4$  (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 Gef. C 66.01, 66.21 H 4.77, 4.65

Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid gekocht, gibt die freie Säure das Anhydrid IV vom Schmp. 113–114° wieder zurück.

Dimethylester (entspr. IV): Den Dimethylester erhält man durch 4stdg. Kochen des Anhydrids IV vom Schmp. 113–114° mit der 10fachen Gewichtsmenge an absol. Methanol unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Der Ester blieb bisher ölig.

Dibromid des Anhydrids IV: Das Anhydrid IV vom Schmp. 113–114° wird in Chloroform gelöst und mit der ber. Menge Brom in Chloroform versetzt. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch stark, die Bromfarbe verschwindet und das entstehende 3.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1c·2c)-anhydrid fällt äußerst feinkristallin aus. Schmp. 206–207° (aus Essigester – Ligroin).

$C_{12}H_8O_3Br_2$  (360) Ber. C 40.00 H 2.22 Br 44.44

Gef. C 40.01, 40.24 H 2.22, 2.18 Br 44.46, 44.36

Dehydrierung: Das Anhydrid IV wird mit der ber. Menge Schwefel im Ölbad auf 225–230° erhitzt. Nach beendeter Schwefelwasserstoffentwicklung läßt man erkalten und destilliert den Rückstand i. Vak. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester zeigt das Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V) den Schmp. 165° und gibt im Gemisch mit einem Vergleichspräparat<sup>\*)</sup> keine Schmp.-Erniedrigung.

#### 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI)

a) aus dem Anhydrid IV: Bei dem Versuch, das Anhydrid IV vom Schmp. 113 bis 114° mit Sodalösung oder Alkalien in die freie Säure zu überführen, erhält man nach dem Ansäuern die 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI) vom Schmp. 235–237°. Bei der Behandlung des Anhydrids IV mit sehr schwacher Soda- oder Bicarbonatlösung, entsteht ein Gemisch von 1.2- (entspr. IV) und 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI).

$C_{12}H_{10}O_4$  (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 Gef. C 66.07 H 4.51

b) aus dem Ester (entspr. IV): Der 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (entspr. IV) wird mit einer 10-proz. Natrium-methylatlösung 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Alsdann versetzt man die Lösung mit wenig Wasser und destilliert das Methanol weitgehend ab. Die wäßrige Lösung kocht man zur Verseifung weitere 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die Lösung alkalisch ausgeäthert und anschließend angesäuert. Dabei scheiden sich farblose, glasharte Kristalle aus, die, aus verd. Essigsäure umkristallisiert, bei 235–237° schmelzen und sich als identisch mit der eben beschriebenen 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI) erweisen.

Den XI entsprechenden Dimethylester erhält man durch mehrstündiges Kochen der 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI) mit Methanol und Schwefelsäure. Beim Eintragen der methanol. Lösung in Wasser scheidet er sich zunächst als Öl ab, erstarrt aber im Verlauf von mehreren Tagen vollständig. Schmp. 70–71° (aus Methanol).

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.31, 68.29 H 5.77, 5.76

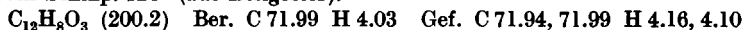
<sup>10)</sup> P. T. Cleve, Ber. dtsch. Chem. Ges. 25, 2477 [1892].



Dehydrierung: Die Dehydrierung der 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI) mit Schwefel führt erwartungsgemäß zum Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V).

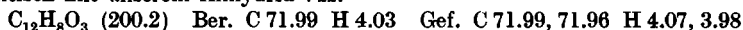
### 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (entspr. VII)

Anhydrid VII: Beim Versuch, die 1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XI) durch mehrstündiges Kochen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid zu anhydrieren, erhält man das 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (VII) vom Schmp. 126° (aus Essigester).



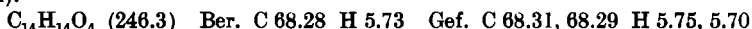
Im Gemisch mit dem oben beschriebenen Anhydrid IV vom Schmp. 113–114° zeigt das Anhydrid VII eine Erniedrigung des Schmps. von über 20°.

Das Vergleichspräparat wurde nach den Angaben von K. v. Auwers und K. Möller<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Oxalyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-äthylester mit Hilfe von konz. Schwefelsäure dargestellt. Es schmilzt bei 126° und erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit unserem Anhydrid VII.



Freie Säure (entspr. VII): Das Anhydrid VII wird durch kurzes Kochen mit starker Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und nach dem Erkalten zweimal ausgeäthert. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure erhält man einen gelblichen Kristallbrei, der mehrmals aus warmem Wasser umkristallisiert, bei 135° schmilzt. Ganz frei von Anhydrid ist die Säure nur schwer zu erhalten. In ihren Daten und Eigenschaften stimmt sie mit der von K. v. Auwers und K. Möller<sup>2)</sup> beschriebenen überein. Die VII entsprechende freie Säure geht schon beim Kochen mit Wasser wieder in ihr Anhydrid über.

Dimethylester: Den Dimethylester erhält man durch mehrstündiges Kochen des Anhydrids VII vom Schmp. 126° mit Methanol und Schwefelsäure. Die methanol. Lösung wird weitgehend eingeeengt, der Rest mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wäscht man mit Hydrogencarbonatlösung und trocknet sie über Calciumchlorid. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt der VII entsprechende Ester als ein gelbes Öl, das nach einigen Tagen vollkommen kristallisiert. Schmp. 58–59° (aus Ligroin).

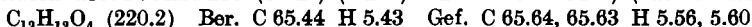


Der Ester (entspr. VII) ergibt im Gemisch mit einem nach K. v. Auwers<sup>2)</sup> dargestellten Vergleichspräparat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts.

Die Dehydrierung des Anhydrids VII mit Schwefel führt zum Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (V) vom Schmp. 165°.

### 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>·2<sup>c</sup>) (XIIa)

Das 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (IV) wird in Essigesterlösung mit Platindioxyd als Katalysator hydriert. Dabei wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff rasch verbraucht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das durch Kochen mit Wasser in Lösung gebracht wird. Die nach dem Erkalten auskristallisierende 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>·2<sup>c</sup>) (XIIa) schmilzt bei 194°<sup>2)</sup> (aus Wasser).



Die Säure XIIa erweist sich gegen sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung als gesättigt.

Anhydrid (entspr. XIIa): Wird die 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>·2<sup>c</sup>) (XIIa) in der Kälte mit Acetylchlorid übergossen, so erhält man das Anhydrid zunächst als Öl, das im Verlauf einer Woche durchkristallisiert. Schmp. 66 bis 67° (aus Methanol). Es erweist sich durch seine Eigenschaften als identisch mit dem bereits beschriebenen<sup>2)</sup> 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>·2<sup>c</sup>)-anhydrid (entspr. XIIa).

Der Dimethylester, auf die übliche Art hergestellt, konnte bisher nicht kristallin erhalten werden.

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>-2<sup>f</sup>) (XIIb)

Man erhitzt die *cis*-Säure XIIa 5 Stdn. mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° und dampft dann die Salzsäure i. Vak. ab.

Dabei hinterbleibt ein kristalliner Rückstand, der, aus Wasser umgelöst, deutlich zwei Kristallsorten erkennen läßt. Durch mechanische Auslese kann man Nadeln isolieren, die sich durch ihren Schmp. und die Mischprobe als Ausgangsmaterial erweisen. Die in Blöcken kristallisierende 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1<sup>c</sup>-2<sup>f</sup>) (XIIb) schmilzt bei 163–164° und gibt, mit der *cis*-Säure gemischt, eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung.

$C_{12}H_{12}O_4$  (220.2) Ber. C 65.44 H 5.45 Gef. C 65.72, 65.73 H 5.56, 5.51

Zu der gleichen *trans*-Säure gelangt man, wenn man den XIIa entsprechenden Dimethylester 7 Stdn. mit einer 10-proz. Natriummethylatlösung unter Rückfluß kocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man die *trans*-Säure XIIb vom Schmp. 163–164°. Sie schmilzt im Gemisch mit der durch Umlagerung mit Salzsäure im Rohr gewonnenen ohne Erniedrigung.

## 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(1) (XIII)

60 g  $\alpha$ -Brom-styrol (I), 30 g Acrylsäure und 60 ccm Toluol werden unter Zusatz von etwas Hydrochinon 60 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Während des Kochens färbt sich die Lösung braun und nach etwa 10 Stdn. beginnt die Bromwasserstoffentwicklung. Diese wird schnell sehr lebhaft und ist nach insgesamt 60 Stdn. beendet.

Nach dem Abdampfen des Toluols sowie geringer Mengen noch unverbrauchter Acrylsäure kocht man den Rückstand zur Veresterung mit der 6fachen Menge absol. Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Verdampfen des Methanols versetzt man den Rückstand mit Wasser und äthert den ölig abgeschiedenen Ester aus. Man wäscht die ätherische Lösung kurz mit schwacher Hydrogencarbonatlösung und trocknet sie über Calciumchlorid. Das Veresterungsprodukt wird anschließend i. Vak. destilliert. Hierbei lassen sich folgende Fraktionen auffangen:

Fraktion I: Sdp.<sub>15</sub> 60–90°, 42 g

Fraktion II: Sdp.<sub>15</sub> 150–180°, 23 g

Fraktion III: Sdp.<sub>15</sub> 200–220°, 4 g

Fraktion I erweist sich nach einer nochmaligen sorgfältigen Destillation als ein Gemisch einer geringen Menge Phenylacetylen und etwa 25 g  $\beta$ -Brompropionsäuremethylester vom Sdp.<sub>17</sub> 63–64°.

$C_4H_7O_2Br$  (167.0) Ber. C 28.7 H 4.2 Gef. C 28.92, 28.79 H 4.19, 4.32

Bei vorsichtiger Verseifung dieses Esters mit 0.1*n* HCl läßt sich die wiederholt beschriebene  $\beta$ -Brom-propionsäure<sup>11)</sup> vom Schmp. 63–64° isolieren.

Der höher siedende restliche Anteil der Frakt. I erweist sich zur Hauptsache als unverändertes  $\alpha$ -Brom-styrol.

Fraktion II siedet bei nochmaliger Destillation konstant bei 158–162°/17 Torr. Sie wird mit 2*n* NaOH bis zur vollständigen Lösung erhitzt, die alkalische Lösung ausgeäthert und angesäuert. Hierbei scheidet sich ein hellbraunes Öl ab, das nach mehrstündigem Stehenlassen kristallinisch erstarrt. Auf Ton abgepreßt und gut getrocknet, zeigt die reine 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(1) (XIII) den Schmp. 101° (aus Ligroin).

$C_{11}H_{10}O_2$  (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.63, 75.58 H 5.74, 5.72

Die Säure XIII entfärbt eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung sofort und addiert leicht Brom, wobei wie bei allen Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäuren<sup>6)</sup> ein definiertes Anlagerungsprodukt entsteht.

Fraktion III erstarrt beim Anreiben in der Vorlage sofort kristallin. Mehrmals aus Wasser umkristallisiert, schmilzt sie schließlich bei 162° und zeigt im Gemisch mit  $\alpha$ -Naphthoesäure<sup>12)</sup> keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

$C_{11}H_8O_2$  (172.2) Ber. C 76.7 H 4.68 Gef. C 76.73, 76.66 H 4.62, 4.69

<sup>11)</sup> E. Linnemann, Liebigs Ann. Chem. **163**, 96 [1872]; H. Beckurts u. R. Otto, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 227 [1885].

<sup>12)</sup> Dargestellt durch Grignard-Reaktion aus 1-Brom-naphthalin und Kohlendioxyd.

**Katalytische Hydrierung:** Die Dihydrosäure XIII wird in Essigester gelöst und mit Platindioxyd als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Essigesters hinterbleibt ein Öl, das nach kurzem Stehenlassen erstarrt. Die Säure wird nun in möglichst wenig Sodalösung aufgenommen, in einer Kältemischung gekühlt und zur Entfernung von Resten unveränderter Dihydrosäure solange mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Farbe desselben bestehen bleibt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man die bekannte<sup>6)</sup> 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) (XIV) vom Schmp. 84–85° (aus Wasser).

$C_{11}H_{12}O_2$  (176.2) Ber. C 74.97 H 6.8 Gef. C 75.09, 74.99 H 6.82, 6.87

**Bromierung:** 2 g der Säure XIII werden in Chloroform gelöst und in der Kälte mit 1.8 g Brom versetzt. Die Farbe des Broms verschwindet fast momentan. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die bisher unbekannte 3.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1); Schmp. 161–162° (aus Ligroin).

$C_{11}H_{10}O_2Br_2$  (334.0) Ber. C 39.5 H 3.0 Gef. C 39.77, 39.59 H 3.08, 3.07

**Dehydrierung:** 2 g der Säure XIII werden in Eisessig gelöst und langsam unter Erwärmen mit 2 g Brom versetzt. Schon vor Erreichen des Siedepunktes entwickelt sich langsam Bromwasserstoff. Nach etwa  $\frac{1}{4}$ stdg. Kochen läßt die Bromwasserstoffentwicklung nach und die Lösung färbt sich fast schwarz. Sie wird nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser versetzt, wobei sie sich milchig trübt. Man kocht die Lösung bis zur Entfärbung mit Tierkohle, filtriert anschließend und läßt erkalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser bildet die in Form schwach gelber Kristalle ausgefallene  $\alpha$ -Naphthoesäure (XV) lange, farblose Nadeln vom Schmp. 160–161°.

$C_{11}H_8O_2$  (172.2) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.84 H 4.64

#### $\beta$ -Brom-styrol und Maleinsäure-anhydrid

20 g  $\beta$ -Brom-styrol, 12 g Maleinsäure-anhydrid und 50 ccm Tetralin werden unter Zusatz von etwas Hydrochinon 36 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Nach dem Abdampfen des Tetralins wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 180–195°/12 Torr geht eine geringe Menge eines gelben Öles über, das bereits im Kühler erstarrt. Der Rückstand ist eine bis 250° i. Vak. nicht destillierbare Masse. Das krist. Destillat schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester bei 165° und erweist sich durch Analyse und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit Naphthalin-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (V).

$C_{12}H_6O_3$  (198.2) Ber. C 72.73 H 3.05 Gef. C 72.78, 72.90 H 3.09, 3.17

#### $\alpha$ . $\beta$ -Dibrom-styrol und Maleinsäure-anhydrid

10 g  $\alpha$ . $\beta$ -Dibrom-styrol, 7 g Maleinsäure-anhydrid und 10 ccm Benzol werden mit etwas Hydrochinon und einer Spur Jod 25 Stdn. im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Bei der folgenden Destillation i. Vak. erhält man 5 g Maleinsäure-anhydrid neben geringen Mengen von  $\alpha$ . $\beta$ -Dibrom-styrol unverändert wieder zurück. Der verbleibende Rest siedet bei 180–220°/12 Torr und erweist sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester durch seinen Schmelzpunkt von 165° und die Mischprobe als Naphthalin-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (V).

Versuche,  $\beta$ . $\beta$ -Dibrom-styrol und  $\beta$ -Nitro-styrol durch längeres Kochen in Xylol-Lösung an Maleinsäure-anhydrid zu addieren, schlugen fehl. In jedem Falle wurden die Ausgangsmaterialien unverändert zurückgewonnen.