CHEMISCHE BERICHTE
Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
87. Jahrg. Nr. 4 S. 447 – 628

70. Kurt Alder und Marianne Schumacher: Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Maleinsäure-anhydrid mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

(gemeinsam mit Hermann Böhne*) und Günther Müller**))

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

(Eingegangen am 24. Dezember 1953)

Die bislang bekannten beiden Additionsformen des Maleinsäureanhydrids, die Dien-Synthese und die indirekte substituierende Addition („En-Synthese") treten miteinander kombiniert beim Divinylmethan- C=C–C–C=C und beim Diallyltypus C=C–C–C–C=C auf. Auch Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung addieren 1 und 2 Moleküle Maleinsäure-anhydrid.

Die bisher mit den Addukten studierten Umsetzungen lassen erkennen, daß das erste Molekül Maleinsäure-anhydrid durch substituierende Addition aufgenommen wird, wobei wahrscheinlich primär ein Allentypus gebildet wird, der sich nachträglich zu einem Dien isomerisiert. Die Anlagerung des zweiten Moleküls Maleinsäureanhydrid erfolgt durch Dien-Synthese.

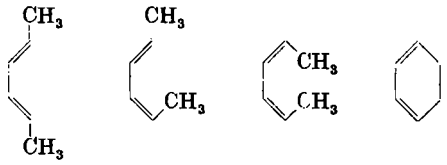
Das außergewöhnliche Reaktionsvermögen von Maleinsäure-anhydrid mit konjugiert ungesättigten Dienen hat dazu angeregt, alle möglichen Systeme unter diesem Gesichtspunkt auf ihr Verhalten zu untersuchen und sowohl in der wissenschaftlichen als in der Patentliteratur der letzten zwei Jahrzehnte finden sich ungezählte Angaben über die Einwirkungen solcher Kombinationen aufeinander. Bei nicht wenigen von ihnen ist lediglich der Effekt einer Einwirkung konstatiert, ohne daß über die Natur dieser Beobachtungen exakt begründete Aussagen möglich sind.

In dem Bestreben, die Reaktionsweisen des Maleinsäure-anhydrides kennenzulernen, wurden ältere Erkenntnisse auf diesem Gebiet durch neue Beobachtungen systematisch ergänzt. Insbesondere in der Reihe der Kohlenwasserstoffe mit 6 C-Atomen liegt jetzt ein ziemlich abgerundetes, vollständiges Bild über die Vorgänge vor.

Am besten erforscht sind die Vertreter, die, wie das 1.4-Dimethyl-butadien (I) und das 1.2-Dihydro-benzol (II), über ein Paar von Doppelbindungen verfügen, die sich in Konjugation zueinander befinden. So kann das 1:2-Dihydrobenzol (II) – neben dem Cyclopentadien – als Prototyp cyclischer Dien-Komponenten gelten[1]) und das 1.4 Dimethyl-butadien[2]) – neben dem 1.4-

*) H. Böhne, Diplomarb. Köln, 1951.
**) G. Müller, Diplomarb. Köln, 1952.
[1]) Siehe z.B. K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **514**, 1 [1934]; Angew. Chem. **50**, 510 [1937]; K. Alder, Die Methoden der Dien-Synthese. In: Neuere präparative Methoden der Chemie I, S. 257; Verlag Chemie, Berlin 1943.
[2]) K. Alder u. W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. **571**, 137 [1951].

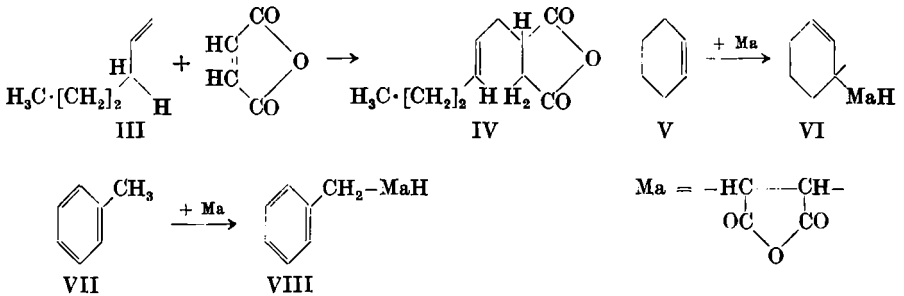
Diphenyl-butadien[3]) – als charakteristischer Repräsentant acyclischer Diene, die strukturell symmetrisch sind und in drei Stereoisomeren Ia, Ib, Ic aufzutreten vermögen:



Ia Ib Ic II

Die Additionen dieser Kohlenwasserstoffe*) sind Dien-Synthesen, und über die gefundenen Gesetzmäßigkeiten ist bereits berichtet worden.

Ein zweites Reaktionsprinzip ist bei der Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie *n*-Hexen-(1) (III) oder Cyclohexen (V), gefunden worden[4]). Die Addition geht hier in einem Substitutionsprozeß vor sich, der mit der Dien-Synthese die gleiche relative Veränderung in der Lage der verbleibenden Doppelbindung gemeinsam hat. Er verläuft, als ob im System C=C–C=C der Dien-Komponente eine C–H-Gruppe die Funktion einer Doppelbindung übernehmen könnte. Das Wasserstoffatom fungiert als Additionszentrum. Wegen seiner Einwertigkeit muß an Stelle der ringbildenden zweiten C–C-Verknüpfung seine Dislokation, d.h. seine Verlagerung aus dem Bereich der einen Komponente (des „Donators") in denjenigen der anderen (des „Acceptors") treten. Der Vorgang III → IV wurde seines Wesens und seiner Bilanz wegen als „indirekte substituierende Addition" bezeichnet[5]); um seine Analogie mit der Dien-Synthese hervorzuheben, ist er auch als „En-Synthese" angesprochen worden:



Die Gültigkeit des Reaktionsverlaufes konnte inzwischen für einen großen Kreis von Mono-olefinen als Donatoren, u.a. für cyclische Olefine wie Cyclohexen (V → VI), sicher nachgewiesen werden.

[3]) K. Alder u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **571**, 122 [1951].

*) Die Untersuchung von Ic steht noch aus.

[4]) K. Alder, F. Pascher u. A. Schmitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 27 [1942].

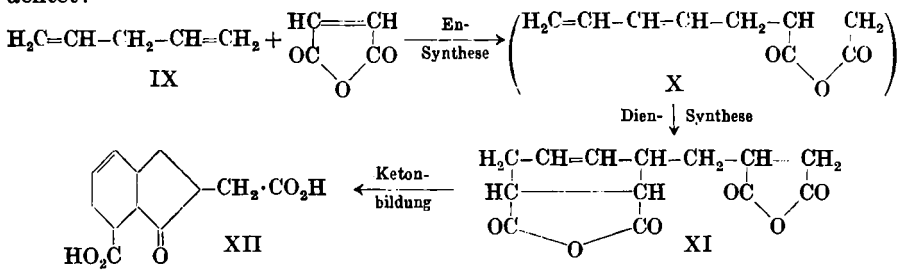
[5]) K. Alder, Ha. Söll u. He. Söll, Liebigs Ann. Chem. **565**, 73 [1949]; K. Alder u. He. Söll, dortselbst S. 57.

Eine andere Gruppe von Additionen des Maleinsäure-anhydrides, die zuerst J. Binapfl[6]) bei der Anlagerung an Toluol erkannt hat, geht ohne die typische Wanderung von Doppelbindungen im System des Donators vor sich und ist von den soeben besprochenen Phänomenen als „direkte substituierende Addition" unterschieden worden.

Beim Studium von „En-Synthesen" ist aufgefallen, daß die Normaladdukte, die eine Vereinigung von Donator und Acceptor im einfachen Molekülverhältnis vorstellen, stets von Nebenprodukten unbekannter Molekulargröße begleitet sind, deren Natur noch zweifelhaft ist und deren Beschaffenheit als „harzartig" beschrieben wurde. Eine naheliegende Annahme, sie zu deuten, liegt darin, daß sie das Ergebnis mehrerer aufeinander folgender Additionen von Maleinsäure-anhydrid an das Kohlenwasserstoff-Molekül vorstellen. Dieser Fall wird mit großer Wahrscheinlichkeit überall dort zutreffen, wo durch die erste Addition günstige Voraussetzungen für die Aufnahme eines zweiten oder dritten Moleküls Maleinsäure-anhydrid geschaffen werden.

Diese Situation ist beim Typus des Divinyl-methans mit der charakteristischen Bindungsfolge C=C–C–C=C gegeben. Der einfachste Repräsentant dieser Klasse, das Pentadien-(1.4) (IX) reagiert bei höheren Temperaturen mit Maleinsäure-anhydrid nach dem Schema einer „En-Synthese" (IX → X), bei der durch die Verlagerung einer Doppelbindung im Primär-Addukt ein konjugiertes System von Doppelbindungen gebildet und dadurch die Voraussetzung für eine Dien-Synthese (X → XI) geschaffen wird.

Da die erste Reaktion viel energischere Bedingungen erfordert als die zweite, wird stets nur das Addukt XI und nie das Primärprodukt X beobachtet:



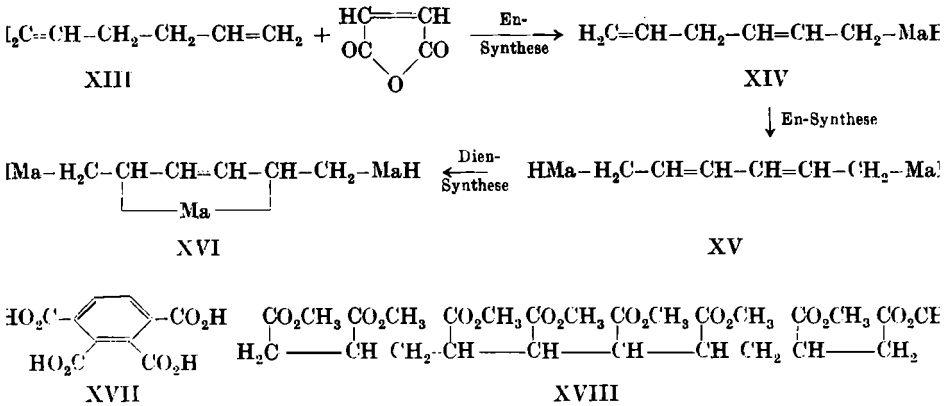
Das Addukt XI erleidet, wie inzwischen bewiesen werden konnte[7]), noch eine weitere Stabilisierung durch intramolekulare Ringketon-Bildung zu einem Hydrindon-Derivat (XII).

[6]) Literatur s. bei K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz l. c.[4]).

[7]) Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an das Pentadien-(1.4) ist bereits von K. Alder u. F. Münz, Liebigs Ann. Chem. **565**, 126 [1949], beschrieben und im Sinne obiger Darlegungen interpretiert worden. Inzwischen konnte der Beweis für ihre Richtigkeit erbracht werden (Ch. Bong, Dissertat. Köln, 1952). Auch die Addition von 2 Moll. Maleinsäure-anhydrid an 1 Mol. 1.4-Dihydro-benzol entspricht nachweislich den Übergängen IX → X → XI (Ch. Bong, Diplomarb. Köln, 1951). Die Veröffentlichung der experimentellen Unterlagen wird an anderer Stelle in Kürze erfolgen, ebenso die Veröffentlichung einer Kombination von En-Synthese und Dien-Synthese in umgekehrter Reihenfolge, wie sie bei der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Styrol angetroffen wurde (R. Schmitz-Josten, Dissertat. Köln, 1949).

Bekanntlich sind die natürlichen trocknenden Öle Abkömmlinge des Divinyl-methans und durch ihren Gehalt an Linol- und Linolensäure ausgezeichnet. Ihre Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid zu den technisch bedeutsamen „Maleinatölen" ist in der Patentliteratur beschrieben[8]) und die dabei vor sich gehenden Prozesse sind wiederholt Gegenstand ausgedehnter spekulativer Erörterungen gewesen. Es besteht heute kaum ein Zweifel, daß die an dem einfachsten Typus studierten und geklärten Vorgänge den Schlüssel bilden für das Verständnis der Prozesse bei komplizierteren Derivaten natürlicher Provenienz.

Einen zweiten Fall, wo En-Synthese und Dien-Synthese miteinander gekoppelt sind, bildet das Di-allyl (XIII), das mit Maleinsäure-anhydrid zunächst im einfachen Molekülverhältnis reagiert. Diese Addition ist schon vor längerer Zeit als eine im Sinne des Vorganges XIII → XIV verlaufende En-Synthese erkannt worden[4]):

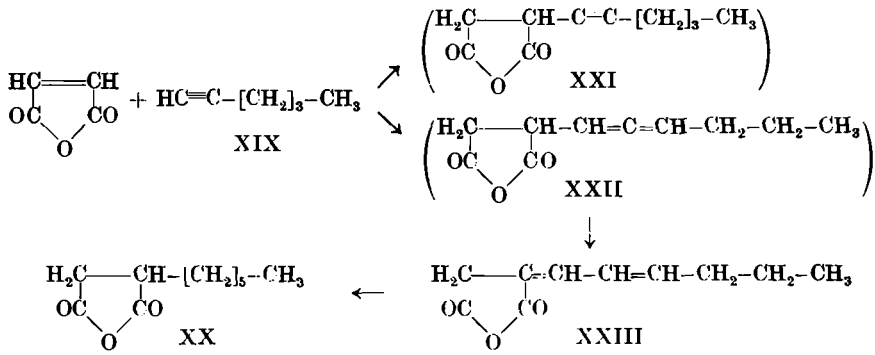


Es ist jetzt gelungen, ein schon damals beobachtetes Nebenprodukt in seiner Konstitution und Entstehungsweise aufzuklären. Durch die erste Addition XIII → XIV entsteht aus dem Di-allyl (XIII) ein Abkömmling des Divinyl-methans (XIV), der durch eine zweite En- (XIV → XV) und schließlich durch eine nachfolgende Dien-Synthese (XV → XVI) noch zwei weitere Moleküle Maleinsäure-anhydrid aufnimmt. Die Konstitution des Endproduktes (XVI) ergibt sich aus seiner Dehydrierung mit Schwefel und seiner anschließenden Oxydation zu Mellophansäure (XVII) sowie aus seiner Oxydation (Ozonspaltung) zu einer *n*-Decan-oktacarbonsäure-(1.2.4.5.6.7.9.10) (XVIII), die bemerkenswerterweise einen kristallisierten Oktamethylester liefert. Diese Beobachtung darf wohl als ein Hinweis darauf angesehen werden, daß die Folge von Additionen des Maleinsäure-anhydrides sterisch bestimmten Gesetzmäßigkeiten folgt und daher, trotz der Fülle von Isomeriemöglichkeiten, beim Abbau eine verhältnismäßig einheitliche Form ergibt.

---

[8]) Vergl. die Zusammenfassung von C. P. A. Kappelmeyer, J. H. van der Neub u. W. R. v. Goor, Kunststoffe **40**, 81 [1950].

Auf eine anders geartete Verknüpfung von En- und Dien-Synthese stießen wir beim Studium der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Kohlenwasserstoffe mit einer dreifachen Bindung, insbesondere an *n*-Hexin-(1) (XIX). Wir fanden, daß hier die Addition sicher zu zwei, wahrscheinlich zu drei Addukten führt. Das erste von ihnen, das eine Vereinigung der Komponenten im einfachen Molekülverhältnis vorstellt, ist eine stark ungesättigte kristalline Dicarbonsäure, die sich als isomer erweist mit dem Additionsprodukt XIV von Di-allyl an Maleinsäure-anhydrid und wie jenes bei der katalytischen Hydrierung vier Atome Wasserstoff aufnimmt und in *n*-Hexyl-bernsteinsäure (entspr. XX) übergeht:



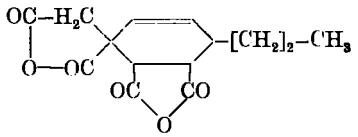
Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Addition unter Verlagerung eines Wasserstoffatomes und Aufrichtung von nur einer C–C-Bindung vor sich geht, daß hier also zweifellos ein zur Kategorie der substituierenden Additionen gehöriger Vorgang vorliegt.

Dem Addukt kommt nach seinem Verhalten die Konstitution XXIII zu. Sein Abbau durch Ozonisation ergibt *n*-Buttersäure und Malonsäure. Es addiert Maleinsäure-anhydrid unter Bildung des Dianhydrides XXIV der weiter unten beschriebenen Tetracarbonsäure, das auch direkt bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an *n*-Hexin-(1) neben XXIII auftritt. Seine UV-Absorption zeigt ein bei 270 mμ (in Cyclohexan) liegendes Maximum.

Die Frage nach dem Mechanismus der Bildung eines Adduktes von der Konstitution XXIII kann bei dem gegenwärtigen Stand der Untersuchung noch nicht mit voller Sicherheit beantwortet werden. Denkbar wäre die primäre Bildung eines Adduktes XXI als Folge der Beweglichkeit des Wasserstoffatomes an der Acetylenbindung. Seine nachträgliche Isomerisation zu einem Dien XXIII scheint indessen wenig wahrscheinlich. Viel näher liegt es, für den Primärvorgang eine indirekte substituierende Addition anzunehmen, die zu einem Allen-Derivat XXII führt und durch Verlagerung einer Doppelbindung das Anhydrid XXIII liefert. Ob ein in geringer Quantität anfallendes, mit XXIII isomeres Anhydrid das Primärprodukt XXII vorstellt, wird zur Zeit noch untersucht.

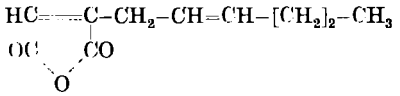
Dagegen ist das dritte, ebenfalls kristalline Addukt aus 1 Mol. Kohlenwasserstoff und 2 Moll. Maleinsäure-anhydrid sowohl in seiner Struktur als auch in seiner Entstehungsweise erkannt; denn bei seiner Dehydrierung mit Schwefel und anschließenden Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mello-

phansäure (XVII). Es ist das Produkt einer Dien-Synthese von XXIII mit Maleinsäure-anhydrid und besitzt die Konstitution XXIV.

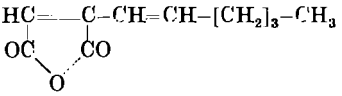


XXIV

Daß das gleiche Dianhydrid (XXIV) auch durch Addition von 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid an das isolierte Anhydrid XXIII entsteht, ist zugleich eine Stütze für die Konstitution des zuletzt genannten und gestattet es, Formulierungen wie XXV und XXVI mit anderer Verteilung der Doppelbindungen auszuschließen, die a priori durchaus denkbar, indessen schon durch die oben für die Struktur XXIII angeführten chemischen und spektroskopischen Argumente als wenig wahrscheinlich aus der Diskussion ausschieden:



XXV



XXVI

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen stimmen weitgehend überein mit der Interpretation, die M. J. Hogsed und R. V. Lindsey[9]) in einer, soeben zu unserer Kenntnis gelangten Arbeit über die Addition von Fumarsäure-diäthylester an *n*-Hexin-(1) (XIX) von diesem Vorgang geben. Dabei werden zwei ölige Addukte beobachtet, die in ihrer Zusammensetzung unseren Additionsprodukten XXII (bzw. XXIII) und XXIV entsprechen.

Als einziges chemisches Argument ist die Überführung des niedriger siedenden Adduktes in *n*-Hexyl-bernsteinsäure durch katalytische Hydrierung und nachfolgende Verseifung angeführt. Eine bei 5.1 μ liegende Bande im UR-Spektrogramm dient als Stütze der Allenstruktur (entspr. XXII). Für die Bildung des zweiten Adduktes wird eine Isomerisation des Primäradduktes zu einem (nicht isolierten) Dien (entspr. XXIII) angenommen, das durch Dien-Synthese mit einem zweiten Estermolekül unter Bildung eines (nicht näher untersuchten) Tetraesters (entspr. XXIV) reagieren soll.

Da wir der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid und seinen Derivaten an Acetylen-Kohlenwasserstoffe für die Kenntnis der Reaktionsweisen ungesättigter Systeme grundsätzliche Bedeutung beimessen, beabsichtigen wir, die vor längerer Zeit begonnenen Arbeiten über diesen Gegenstand weiterzuführen. Neben dem *n*-Hexin-(1) (XIX) haben wir auch das *n*-Pentin-(2) in die Untersuchung mit einbezogen und bereits festgestellt, daß es gleichfalls zur Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid befähigt ist. Das bislang als einziges Reaktionsprodukt isolierte kristalline Addukt hat die Zusammensetzung 1 Mol. Kohlenwasserstoff + 1 Mol. Anhydrid.

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

[9]) J. Amer. chem. Soc. 75, 4846 [1953].

Beschreibung der Versuche

Diallyl und Maleinsäure-anhydrid

10 g des nach K. Alder, F. Pascher und A. Schmitz[4]) dargestellten Adduktes XIV aus 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid und 1 Mol. Diallyl werden mit 11 g Maleinsäure-anhydrid und 4 ccm Benzol im Bombenrohr 25 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit warmem Methanol in einen Destillierkolben übergeführt, das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes Maleinsäure-anhydrid abdestilliert und der Rückstand durch 10stdg. Kochen mit 120 ccm Methanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure verestert. Nach beendeter Reaktion dampft man den Alkohol zum größten Teil ab und gießt den Rest in 100 ccm kaltes Wasser ein. Dabei scheidet sich der Hexamethylester (entspr. XVI) als Öl ab, das in viel Äther aufgenommen wird. Die Ätherlösung wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, mit Diazomethan nachverestert und destilliert. Sdp. des reinen Esters 212–218°/0.02 Torr; Ausb. 8 g.

$C_{24}H_{34}O_{12}$ (514.5) Ber. C 56.02 H 6.66 OCH_3 33.84 Gef. C 56.39 H 6.73 OCH_3 33.80

Das seinerzeit[4]) bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Diallyl als Nebenprodukt aufgefundene „feste Polymerisat" erwies sich nach seiner Veresterung mit Methanol-Schwefelsäure durch seine im folgenden beschriebenen Umsetzungen als identisch mit dem eben beschriebenen Hexamethylester.

Katalytische Hydrierung: 3.36 g Hexamethylester (entspr. XVI) werden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit Platindioxyd als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei wird die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff innerhalb von 5 Stdn. aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs destilliert man den Rückstand i. Hochvak.; $Sdp._{0.02}$ 195–205°.

$C_{24}H_{36}O_{12}$ (516.5) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.80, 56.08 H 6.91, 6.90

Ozonisation zum Decan-oktacarbonsäure-(1.2.4.5.6.7.9.10)-oktamethylester (XVIII): 6 g Hexamethylester (entspr. XVI) werden in 50 ccm Essigester gelöst und 3–4 Stdn. mit einem 0.023 Mol-% Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom behandelt. Das Ozon vertreibt man durch Einleiten von Stickstoff, versetzt dann den Ansatz mit 20 ccm 30-proz. Perhydrol, erhitzt ihn 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad, fügt 20 ccm Wasser hinzu und dampft das Ganze i. Vak. ein. Dabei bleibt ein Öl zurück, das mit Diazomethan nachverestert und i. Hochvak. destilliert wird. $Sdp._{0.015}$ 190–194°. Nach längerem Aufbewahren erstarrt das Öl zu einer klebrig-kristallinen Masse, die auf Ton abgepreßt wird. Mehrmals aus Methanol/Wasser umkristallisiert, erhält man den Decan-oktamethylester (XVIII) in feinen, farblosen Kristallen vom Schmp. 114–115°.

$C_{26}H_{38}O_{16}$ (606.6) Ber. C 51.48 H 6.31 OCH_3 40.9
Gef. C 51.57, 51.81 H 6.19, 6.28 OCH_3 40.16

Die Dehydrierung des Hexamethylesters (entspr. XVI) mit Schwefel führt zu einer öligen Säure, die mit Salpetersäure (*d* 1.4) 6 Stdn. im Bombenrohr auf 140° erhitzt wird. Nach der üblichen Aufarbeitung und dem Verestern mit Diazomethan erhält man den Mellophansäure-tetramethylester (entspr. XVII) vom Schmp. 127–128°.

n-Hexin-(1) und Maleinsäure-anhydrid

12 g Hexin-(1)[10]) und 15 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 75 ccm trockenem Benzol 22–24 Stdn. in einem Bombenrohr auf 175° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und überschüssig angewendeten Maleinsäure-anhydrids destilliert man den Rückstand im Hochvakuum. Dabei erhält man als erste Fraktion 2–3 g eines gelblich gefärbten Öls vom $Sdp._{0.07}$, das in der Vorlage zu einem geringen Teil kristallisiert, und als Hauptanteil 4–6 g eines dunkler gefärbten Öls vom $Sdp._{0.4}$ 210–215°.

Öl und fester Anteil der ersten Fraktion werden weitgehend voneinander getrennt und gesondert durch Kochen mit Wasser zur freien Säure aufgespalten. Aus dem festen Anteil erhält man eine Säure vom Schmp. 126–127°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.1) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.55, 60.74 H 7.15, 7.23

[10]) T. H. Vaughn, G. F. Hennion, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland, J. org. Chemistry 2, 1 [1937].

Da diese Säure in nur geringer Menge anfällt, konnte sie noch nicht näher bearbeitet werden.

Der ölige Anteil läßt sich sehr rasch durch Kochen mit Wasser zur freien Säure (entspr. XXIII) aufspalten. Sie bildet nach dem Umlösen aus heißem Wasser verfilzte, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 164–165°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.1) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.50, 60.37 H 7.31, 7.39

Katalytische Hydrierung: Die katalytische Hydrierung der Säure vom Schmp. 164–165° führt in glatter Reaktion zur bekannten[4]) *n*-Hexyl-bernsteinsäure (entspr. XX) vom Schmp. 87°.

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. C 59.38 H 8.97 Gef. C 59.28, 59.41 H 9.02, 9.00

Ozonabbau: Man löst eine abgewogene Menge der Säure vom Schmp. 164–165° in Essigester und behandelt diese Lösung unter Eiskühlung mit einem Ozonstrom. Nach beendeter Reaktion versetzt man den Ansatz mit einigen Tropfen Perhydrol und etwas Wasser und läßt das Lösungsmittel an der Luft verdampfen. Die sich allmählich abscheidenden Kristalle erweisen sich durch ihren Schmp. von 135° und die Mischprobe als identisch mit Malonsäure.

Das zweite Spaltstück konnte als *n*-Buttersäure identifiziert werden.

Bei 20stdg. Erhitzen der freien Säure (entspr. XXIII) mit Maleinsäure-anhydrid im Bombenrohr auf 180° erhält man neben Fumarsäure das weiter unten beschriebene Addukt XXIV vom Schmp. 141–142°.

Das Öl vom $Sdp._{0.4}$ 210–215° erstarrt beim Anreiben mit Essigester praktisch vollständig. Laut Analyse stellt es das Addukt XXIV vor. Schmp. 141–142° (aus Essigester).

$C_{14}H_{14}O_6$ (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.43, 60.49 H 5.09, 5.12

Durch Kochen mit Methanol/Schwefelsäure und anschließender Nachveresterung mit Diazomethan erhält man den zugehörigen Dimethylester als leicht gelb gefärbtes, zähflüssiges Öl vom $Sdp._{0.15}$ 155–160°.

Dehydrierung: 2.7 g des eben beschriebenen Dimethylesters werden mit der ber. Menge Schwefel in einem kleinen Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr in einem Ölbad auf 240–245° erhitzt. Nach etwa 1 Stde. ist die Schwefelwasserstoff-Entwicklung beendet. Man nimmt das Reaktionsprodukt in methylalkohol. Kalilauge auf und verseift es durch 5stdg. Kochen unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser verkocht man den Alkohol, säuert den Ansatz an und äthert ihn aus. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wird in Sodalösung aufgenommen, mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt, vom Mangandioxydhydrat befreit, erneut angesäuert und ausgeäthert. Da die Säure bisher nicht kristallin erhalten werden konnte, wird sie mit der 5fachen Menge Salpetersäure (*d* 1.4) 5 Stdn. im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten dampft man die Salpetersäure i. Vak. ab und versetzt den trockenen Rückstand sogleich mit überschüss. Diazomethanlösung. Aus Methanol umkristallisiert, schmilzt der Ester bei 127° und erweist sich durch die Mischprobe mit einem Präparat von Mellophansäure-tetramethylester (entspr. XVII) anderer Herkunft als identisch.

Die katalytische Hydrierung des Adduktes XXIV führte zu einem Öl, das bisher weder als Anhydrid noch als freie Säure kristallin erhalten wurde.

Pentin-(2) und Maleinsäure-anhydrid

Die Darstellung von Pentin-(2) erfolgt nach einer modifizierten[11]) Vorschrift von T. H. Vaughn und Mitarbb.[12]).

10 g Pentin-(2) vom Sdp. 58.5–62° und 14 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 50 ccm Benzol 18 Stdn. im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Bei der Destillation i. Hochvak. erhält man 6–8 g eines gelblichen Öls vom $Sdp._{0.1-0.2}$ 125°. Der Rest ist polymerisiert. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert werden. Schmp. 144°.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.93, 65.01 H 6.29, 6.26

[11]) Vergl. hierzu Diplomarb. G. Müller, Köln, 1952.

[12]) T. H. Vaughn, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2120 [1934].