

Die nach a) und b) hergestellten Osazon-Präparate lieferten identische Debye-Scherrer-Röntgenogramme und UR-Spektren. Der Misch-Schmelzpunkt war nicht erniedrigt.

Das reine 3- β -Galaktosido-glucose-phenylosazon ist leicht löslich in Eisessig und in Pyridin, schwer in Äther und Essigester. In absol. Äthanol löst es sich in der Kälte beträchtlich, in der Hitze leicht. Absol. Methanol löst auch in der Hitze schwer, feuchtes Methanol leichter. Ebenso wird das Osazon von wasserhaltigem Aceton schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst, während es in trockenem Aceton auch in der Hitze fast unlöslich ist. Interessanterweise löst heißes Wasser das reine krist. Osazon recht schwer, während es sich bei der Darstellung (Anwesenheit von Verunreinigungen und Salzen) nicht aus der heißen wäbr. Lösung abscheidet.

247. Kurt Alder und Otto Ackermann: Über die Reaktion von Maleinsäure-anhydrid mit Allen

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

(Eingegangen am 10. August 1954)

Allen reagiert bei höherer Temperatur mit Maleinsäure-anhydrid. Das kristalline Reaktionsprodukt stellt ein Addukt von 2 Moll. Kohlenwasserstoff mit 2 Moll. Maleinsäure-anhydrid dar und ist ein Δ^9 -¹⁰-Oktahydronaphthalin-tetracarbonsäure-(2.3.6.7)-dianhydrid. Der Addition des Maleinsäure-anhydrids geht eine Dimerisation des Allens zum 1.2-Bis-methylen-cyclobutan voraus.

Vor kurzem haben K. Alder und M. Schumacher¹⁾ über die Reaktionsformen berichtet, die bisher bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Art beobachtet worden sind. Wir liefern im folgenden einen neuen Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung ungesättigter Systeme aufeinander und berichten über die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Allen.

Erhitzt man die Komponenten in benzolischer Lösung, so erhält man eine wohldefinierte Verbindung. Ihre Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure liefert einen Methylester, dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung darauf schließen lassen, daß das Addukt Allen + Maleinsäure-anhydrid die Zusammensetzung $2C_3H_4 + 2C_4H_2O_3$ besitzt.

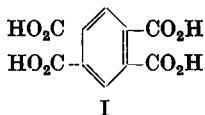
Die energische Dehydrierung des Dianhydrids mit Palladium-Tierkohle führt unter vollständiger Decarboxylierung in mäßiger Ausbeute zum Naphthalin. Eine partielle Dehydrierung erzielt man durch Erhitzen des Tetramethylesters mit Schwefel bzw. des Dianhydrids mit Selendioxyd in Acetanhydrid. In beiden Fällen werden nur 4 Atome Wasserstoff eliminiert und die Verbindungen nachgewiesenermaßen zum gleichen System dehydriert. Dabei entsteht, wie die Absorption des Esters im UV zeigt (λ_{\max} 279 m μ , $\log \epsilon$ 3.00; λ_{\max} 240 m μ , $\log \epsilon$ 3.97; in methanol. Lösung), eine Verbindung vom Typ der *o*-Phthalsäure. Ihre Oxydation mit Salpetersäure im Rohr nach M. Freund und K. Fleischer²⁾ ergibt eine Benzol-tetracarbonsäure.

Um sie exakt zu identifizieren, wurden die drei isomeren Benzol-tetracarbonsäuren dargestellt: die 1.2.3.4-Tetracarbonsäure (Mellophansäure) aus

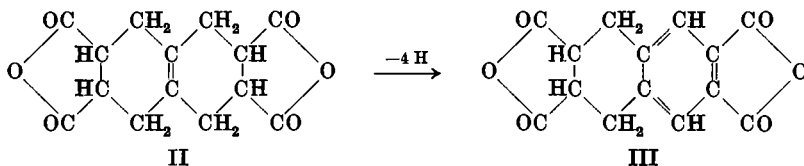
¹⁾ Chem. Ber. 87, 447 [1954].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 411, 14 [1916].

1,4-Dimethyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid mit nachfolgender Dehydrierung des Adduktes und anschließender Oxydation³⁾, die 1,2,3,5-Tetracarbonsäure (Prennitsäure), entsprechend aus 1,3-Dimethyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid⁴⁾, und die 1,2,4,5-Tetracarbonsäure (Pyromellitsäure) (I) aus 2,3-Dimethyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid⁴⁾, und mit dem aus dem Addukt erhaltenen Abbauprodukt verglichen. Seine Identität mit der zuletzt genannten Säure I steht außer Zweifel.

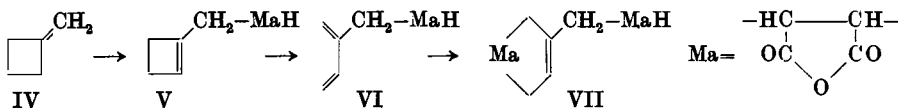


Im Verein mit den oben dargestellten Beobachtungen läßt der oxydative Abbau den Schluß zu, daß dem Addukt aus zwei Molekülen Maleinsäure-anhydrid und zwei Molekülen Allen die Konstitution eines $\Delta^{9,10}$ -Oktahydronaphthalin-tetracarbonsäure-(2.3.6.7)-anhydrids (II) zukommt.



Der bei seiner partiellen Dehydrierung entstehende Benzolabkömmling hat die Konstitution einer Tetralin-tetracarbonsäure (III).

Der Verlauf der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Allen und die Entstehung von II lassen sich mit Hilfe von zwei älteren Beobachtungen unschwer deuten. Wie K. Alder und H. A. Dortmann⁵⁾ gezeigt haben, reagiert Maleinsäure-anhydrid mit Methylen-cyclobutan (IV) in charakteristischer Weise nach dem Schema einer kombinierten „indirekt substituierenden Addition“ (IV→V) mit einer nachfolgenden Diensynthese (VI→VII).



Die Voraussetzung für die zweite Addition ist die thermische Spaltung des zunächst stehenden Cyclobuten-Derivates (V→VI).

Die andere Erfahrung, die für die Reaktion von Maleinsäure-anhydrid und Allen aufschlußreich ist, geht auf S. Lebedew⁶⁾ zurück, der schon im Jahre 1914 gefunden hat, daß das Allen beim Erhitzen im Druckrohr auf 140° allmählich in höhermolekulare Kohlenwasserstoffe übergeht und dabei eine polymerhomologe Reihe bildet, deren erste Glieder (bis zum Hexameren) angereichert und durch Angaben von Brechung und Dichte allgemein charakteri-

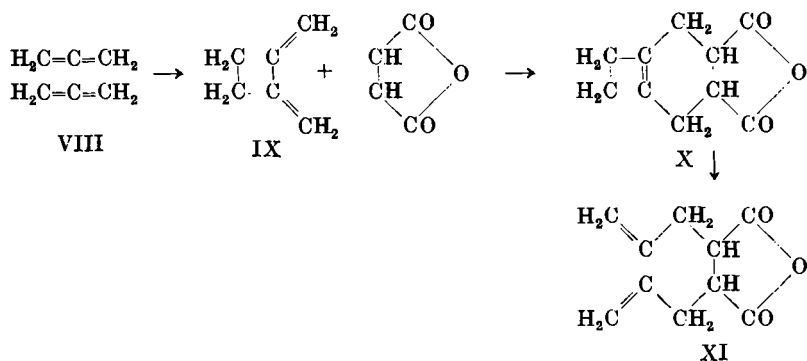
³⁾ K. Alder u. W. Vogt, *Liebigs Ann. Chem.* **571**, 137 [1951].

⁴⁾ O. Diels u. K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **470**, 62 [1929].

⁵⁾ *Chem. Ber.* **85**, 556 [1952].

⁶⁾ *J. russ. physik.-chem. Ges.* **45**, I 249 [1913]; (*C.* 1914 I, 1402).

siert wurden. Das Ergebnis von orientierenden Oxydations- und Hydrierungsversuchen ließ den ungesättigten Charakter der Polymeren des Allens erkennen, reichte indessen nicht aus, um ihre Konstitution im einzelnen festzulegen. Lebedew nahm an, daß die Überführung des Allens in höhermolekulare Gebilde vornehmlich nach dem Prinzip der Bildung viergliedriger Ringe erfolgt, ohne in Einzelfällen die zusätzliche Entstehung von sechsgliedrigen Cyclen ausschließen zu können. Treffen die Annahmen von Lebedew das Richtige, so verläuft die Dimerisation des Allens (VIII) nach dem folgenden Schema und führt zu dem 1.2-Bis-methylen-cyclobutan (IX):



Wir fanden in der Tat, daß die Fraktion von Allen-Polymeren, in der nach Lebedew das Dimere enthalten ist, beim Kochen in benzolischer Lösung mit Maleinsäure-anhydrid das gleiche Addukt II liefert wie das monomere Allen (VIII). Offenbar geht der Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid eine Dimerisation des Allens zum 1.2-Bis-methylen-cyclobutan (IX) voraus.

Den Schlüssel für das Verständnis des Verlaufs der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid und für die Bildung von II gibt die oben beschriebene Beobachtung von K. Alder und H. A. Dortmann bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Methylen-cyclobutan (IV). Hier wie dort führt die Anlagerung des ersten Moleküls Maleinsäure-anhydrid (wenn auch auf verschiedene Weise) zu einem Cyclobuten-Derivat (X), das nach seinem Übergang in das Butadien-System XI noch ein zweites Molekül Maleinsäure-anhydrid unter Bildung des Oktalin-Abkömmlings II zu addieren vermag. In diesem Ergebnis sehen wir eine starke Stütze für den von Lebedew angenommenen Verlauf der thermischen Polymerisation von Allen, jedenfalls für deren erste Phase. Es ist beabsichtigt, auch die höheren Polymeren des Allens eingehender zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden noch andere Allenabkömmlinge auf ihr Verhalten gegenüber Maleinsäure-anhydrid untersucht. Die Ergebnisse der z.Tl. sehr glatt verlaufenden Reaktionen sollen in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- & Sodafabrik danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Allen und Maleinsäure-anhydrid: 5 g Allen⁶⁾ (VIII) und 4 g Maleinsäure-anhydrid werden, in 20–25 ccm Benzol gelöst, in einem Bombenrohr 3 Tage auf 175° erhitzt. Hierbei wird jedoch nur ein Teil des Allens umgesetzt, so daß eine beträchtliche Menge zurückgewonnen wird. Nach dem Erkalten des Rohres hat sich das Addukt, das $\Delta^{9,10}$ -Oktahydronaphthalin-tetracarbonsäure-(2.3.6.7)-dianhydrid (II) kristallin abgeschieden. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester, in dem es verhältnismäßig schwer löslich ist, bildet es Nadeln vom Schmp. 240–242°. Ausb. 0.8 bis 1.0 g.

$C_{14}H_{12}O_8$ (276.2) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.77, 60.98 H 4.57, 4.51

Tetramethylester: 1 g des Adduktes (II) werden mit 25 ccm Methanol und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird der größte Teil des Methanols abdestilliert, etwas Wasser zugesetzt und der auskristallisierende Ester abfiltriert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bildet er silbrig-glänzende Nadeln vom Schmp. 134°.

$C_{18}H_{24}O_8$ (368.4) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.68, 58.89 H 6.62, 6.67 Mol.-Gew. 335

Dehydrierung des Esters (entspr. II) mit Schwefel: 0.8 g des Esters vom Schmp. 134° werden mit 0.4 g Schwefelblüte 1 Stde. auf 210–230° und anschließend noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf 250° im Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Alkohol aufgenommen, die gelblich-braune Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisiert das Dehydrierungsprodukt (entspr. III) in Würfeln vom Schmp. 149° aus (Ausb. 35% d. Th.).

$C_{18}H_{20}O_8$ (364.3) Ber. C 59.33 H 5.53 Gef. C 59.44, 59.25 H 5.60, 5.58

Dehydrierung des Dianhydrids II mit Selendioxyd: 1.2 g Dianhydrid II werden mit der gleichen Menge Selendioxyd 6 Stdn. in Acetanhydrid unter Rückfluß gekocht und die noch heiße Reaktionsflüssigkeit sogleich vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Acetanhydrids nimmt man den Rückstand in Essigester auf und behandelt die Lösung mit Tierkohle. Durch öfteres Umkristallisieren aus Essigester erhält man das Dianhydrid der Tetrahydronaphthalin-tetracarbonsäure (III) in glänzenden Nadeln vom Schmp. 267°.

$C_{14}H_8O_6$ (272.2) Ber. C 61.77 H 2.96 Gef. C 61.81, 61.71 H 3.11, 2.94

Die Veresterung des Dianhydrids III mit Methanol und Schwefelsäure führt zum gleichen Ester vom Schmp. 149° (s.o.).

Dehydrierung des Dianhydrids II mit Palladium-Tierkohle: 1.5 g Dianhydrid II werden mit 0.7 g Palladium-Tierkohle gemischt und in einen Kolben gefüllt, der durch ein Gasableitungsrohr mit einem Meßzylinder in einer pneumatischen Wanne in Verbindung steht. Den Kolben macht man durch Spülen mit Stickstoff sauerstofffrei und erhitzt ihn anschließend im Salzbad. Innerhalb von 4 Stdn. wird die Temp. von 240° auf 320° gesteigert, wobei etwa $\frac{2}{3}$ der ber. Menge Wasserstoff im Meßzylinder aufgefangen werden. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes nimmt man das im Liebigkühler abgeschiedene Naphthalin heraus und reinigt es durch Sublimation. Es schmilzt bei 80° und ergibt, mit Naphthalin anderer Herkunft gemischt, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Oxydation des Dehydrierungsproduktes III zur Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5) (I): 0.6 g des Dianhydrids III (Schmp. 267°) werden nach M. Freund und K. Fleischer²⁾ mit 3 ccm konz. Salpetersäure (d 1.4) im Bombenrohr 7–8 Stdn. auf 140° erhitzt. Im Rohr hat sich bereits ein Teil der gebildeten Säure kristallin abgeschieden, der Rest wird nach dem Abdampfen der Salpetersäure i. Vak. gewonnen. Man verestert die Säure ohne vorherige Reinigung mit einer ätherischen Diazomethanlösung. Nach wiederholtem Umlösen aus Methanol schmilzt der Tetramethylester (entspr. I) bei 143–144° und gibt im Gemisch mit Pyromellitsäure-tetramethylester anderer Herkunft (s. u.) keine Erniedrigung des Schmp., wohl aber mit den Tetramethylestern der isomeren 1.2.3.4-Tetracarbonsäure und der 1.2.3.5-Tetracarbonsäure.

$C_{14}H_{14}O_8$ (310.3) Ber. C 54.19 H 4.56 Gef. C 54.15, 54.19 H 4.74, 4.69

Dimeres Allen und Maleinsäure-anhydrid: 22 g polymeres Allen⁷⁾ werden im Stickstoffstrom fraktioniert. Bei 62–68° geht das dimere Allen als eine farblose Flüssigkeit über. Diese verändert sich nicht weiter an der Luft, während die übrigen Fraktionen sich innerhalb weniger Stunden verfärben und am anderen Tage bereits schwarz sind.

0.5 g dimeres Allen werden in 10 ccm Benzol gelöst, mit 0.6 g Maleinsäure-anhydrid versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Kristalle ab. Diese werden abfiltriert, in Essigester aufgenommen, mit Tierkohle behandelt und umkristallisiert. Schmp. 240°. Sie erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen Addukt II aus monomerem Allen und Maleinsäure-anhydrid.

Synthesen der isomeren Benzol-tetracarbonsäuren

1. Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (Mellophansäure): Die Darstellung der Säure erfolgt nach der von K. Alder und W. Vogt³⁾ beschriebenen Methode.

2. Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) (Prehnitsäure): Die Addition von 1.3-Dimethyl-butadien an Maleinsäure-anhydrid erfolgt nach der von O. Diels und K. Alder⁴⁾ gegebenen Vorschrift. Die 3.5-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-*o*-phthalsäure wird mit Schwefel bei 220–240° zum 3.5-Dimethyl-*o*-phthalsäure-anhydrid dehydriert. Schmp. 116° (aus Methanol). Beim Erhitzen des Anhydrids mit Salpetersäure im Rohr erhält man Prehnitsäure²⁾, die nach dem Verestern mit Diazomethan den zugehörigen Tetramethylester vom Schmp. 109° liefert.

3. Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5) (Pyromellitsäure) (I): Das durch Anlagerung von 2.3-Dimethyl-butadien an Maleinsäure-anhydrid⁴⁾ und nachfolgende Dehydrierung mit Schwefel entstandene 4.5-Dimethyl-*o*-phthalsäure-anhydrid (Schmp. 206°) wird mit Salpetersäure im Rohr zur Pyromellitsäure⁸⁾ oxydiert, deren Tetramethylester bei 143° schmilzt und im Gemisch mit dem Oxydationsprodukt aus Allen und Maleinsäure-anhydrid keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ergibt.

248. Clemens Schöpf und Hans Wild: Notiz über den Abbau der *d*-Glucose zu 2-Formyl-*d*-glyceraldehyd mit Perjodsäure

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 14. August 1954)

Die oxydative Spaltung der *d*-Glucose mit Perjodat in ungesättigter wäßr. Lösung erfaßt primär die Kohlenstoffatome 1–3 der Pyranform und liefert, wie durch Titration und präparative Aufarbeitung gezeigt werden konnte, als erste faßbare Spaltprodukte 2-Formyl-*d*-glyceraldehyd und 2 Moll. Ameisensäure.

Eine vor kurzem erschienene Mitteilung von A. S. Perlin¹⁾ über den stufenweisen Abbau von Hexosen mit Blei(IV)-acetat bzw. Natriumbismutat veranlaßt uns, über ähnliche Versuche zur Oxydation der *d*-Glucose mit Perjodsäure zu berichten.

⁷⁾ Gewonnen durch thermische Polymerisation des Allens nach R. N. Meinert u. C. D. Hurd (J. Amer. chem. Soc. 52, 1143 [1930]).

⁸⁾ M. Freund u. K. Fleischer, Liebigs Ann. Chem. 414, 42 [1917].

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 2595 [1954].