

aus Alkohol umgelöst bei 129° schmelzen und mit  $\alpha$ -Diisoeugenol-diäthyläther<sup>11)</sup> keine Schmp.-Erniedrigung geben.

$\Delta^3$ -Dehydro-disoeugenol-diäthyläther, *trans*-Racemat (VIb): Entsteht aus Vb mit methanol. Kalilauge wie VIa. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 107–108° (aus Alkohol). Mit Brom-Eisessig-Lösung tritt rasch verschwindende smaragdgrüne Färbung auf.

$C_{24}H_{30}O_4$  (382.5) Ber. C 75.4 H 7.9 Gef. C 75.5, 75.4 H 8.1, 8.1

*trans*-6-Methoxy-2-methyl-1-*p*-anisyl-indanon-(3) (VIIIa): Eine Aufschlammung von 1 g 6-Methoxy-2-methyl-1-*p*-anisyl- $\Delta^1$ -indenon<sup>10)</sup> in 30 ccm Eisessig nimmt i. Ggw. von 0.1 g vorhydriertem Platinoxid 95 ccm Wasserstoff auf (5 Stdn.). Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende farblose Öl wird in Äther aufgelöst und mit verd. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Die getrocknete und auf etwa 10 ccm konzentrierte Lösung kristallisiert beim Stehenlassen (0.6 g). Zweimaliges Umlösen aus Alkohol ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 88–90°.

$C_{18}H_{18}O_3$  (278.3) Ber. C 77.6 H 6.5 Gef. C 77.5 H 6.6

Die Umsetzung mit dem berechneten sowie mit einem 50-proz. Überschuss an Äthylmagnesiumbromid in Äther<sup>11,12)</sup>, Zersetzung des Komplexes mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung und übliche Aufarbeitung ergab bei nachfolgender Hydrierung in mehreren Versuchen ausschließlich *cis-cis*-konfiguriertes  $\beta$ -Metanethol<sup>11)</sup> vom Schmp. 99–100°.

*trans*-5-Methoxy-6-äthoxy-2-methyl-1-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-indanon-(3) (VIIIb): Entsteht aus 5-Methoxy-6-äthoxy-2-methyl-1-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]- $\Delta^1$ -indenon<sup>11)</sup> durch Hydrierung wie VIIIa. Die filtrierte Lösung gibt beim Abdampfen des Eisessigs ein aus Alkohol rasch kristallisierendes Öl. Aus Methanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 116–117° (2.0 g).

$C_{22}H_{26}O_5$  (370.4) Ber. C 71.3 H 7.1 Gef. C 71.0 H 7.2

Die Grignardierung mit Äthylmagnesiumbromid und anschließende Hydrierung ergab auch hier unter verschiedenen Versuchsbedingungen nur das *cis-cis*- $\beta$ -Racemat des Diisoeugenol-diäthyläthers<sup>11)</sup> vom Schmp. 114–115°.

## 277. Kurt Alder, Franz Heinz Flock, Arnold Hausweiler und Rudolf Reeber: Über die Konstitution der Cyclopentadien-carbonsäure aus Cyclopentadien-kalium<sup>1)</sup>

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

(Eingegangen am 29. September 1954)

Es wird gezeigt, daß in der aus Cyclopentadien-kalium (bzw. Cyclopentadienyl-magnesiumbromid) und Kohlendioxyd hergestellten Cyclopentadien-carbonsäure die Carboxygruppe nicht, wie bisher angenommen, in 5- sondern in 1-Stellung haftet.

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Kaliumverbindung des Cyclopentadiens erhielt J. Thiele im Jahre 1901 eine Cyclopentadien-carbonsäure in ihrer dimeren Form<sup>2)</sup>. Er fand, daß sich ihr Methylester wie das Dicyclopentadien in der Wärme zum Monomeren depolymerisieren läßt. Über die

<sup>11)</sup> XII. Mitteil.: A. Müller, L. Toldy, G. Halmi u. M. Mészáros, J. org. Chemistry **16**, 481 [1951].

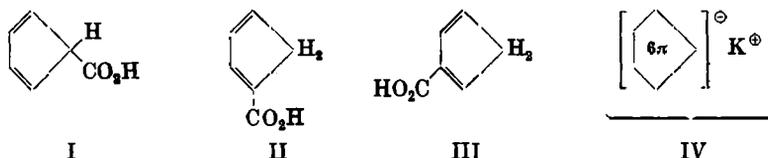
<sup>12)</sup> J. M. van der Zanden u. G. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 407 [1949].

<sup>1)</sup> Diplomarb. F. H. Flock Köln, 1952; Diplomarb. A. Hausweiler Köln, 1953; Dissertat. R. Reeber Köln, 1951. <sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 68 [1901].

Konstitution der Cyclopentadien-carbonsäure liegen nähere Untersuchungen nicht vor. Thiele erteilte ihr die Struktur einer Cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(5) (I), offenbar auf Grund des Prinzips der kleinsten Strukturänderung, in der Annahme also, das Kaliumatom sowohl als auch die Carboxygruppe nähmen den gleichen Platz ein wie das verdrängte Wasserstoffatom der Methylengruppe.

Die Formel von Thiele wurde in der Folge von anderen Autoren übernommen, so von V. Grignard<sup>3)</sup>, der die gleiche Säure aus Cyclopentadienyl-magnesiumbromid und Kohlendioxyd gewann, von K. Alder und G. Stein<sup>4)</sup>, die ihre Dien-Eigenschaften untersuchten und von O. Süs<sup>5)</sup>, der sie durch Photolyse von *o*-Chinon-diazid erhielt.

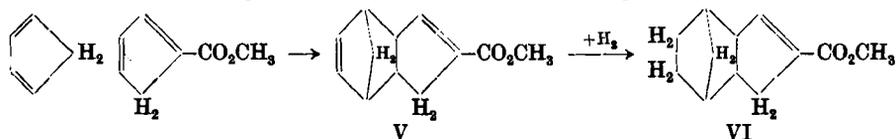
Es ist bekannt, daß nach neueren Anschauungen die Annahme einer Lokalisierung des Metallatoms am Cyclopentadien-Kern hinfällig ist, daß vielmehr das Metall als Kation dem symmetrisch gebauten Cyclopentadienyl-Anion mit einem  $\pi$ -Elektronen-Sextett gegenübersteht (IV). Nach dieser Auffassung von den Bindungsverhältnissen in den Metallverbindungen des Cyclopentadiens erscheint die Thielesche Annahme der Struktur I für die Cyclopentadien-carbonsäure wenig wahrscheinlich, denn die Strukturen II und III, die Konjugationen der Doppelbindungen des Cyclopentadiens und der Carboxygruppe aufweisen, erscheinen vor I energetisch bevorzugt.



Im folgenden wird der Beweis dafür erbracht, daß sich der monomere Cyclopentadien-carbonsäure-ester von Thiele von der Cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1) (II) ableitet, daß er also eine Struktur mit durchlaufender Konjugation besitzt.

Der Anlaß zu einer Revision der Thieleschen Formel war die Untersuchung der „Funktions-Verteilung“ in dem System Cyclopentadien – Cyclopentadien-carbonsäure-ester, d. h. die Beantwortung der Frage, ob einer der beiden Partner und welcher ganz oder bevorzugt die Rolle des Diens bzw. diejenige des Philodiens bei der zu erwartenden Dien-Synthese übernimmt. Über diese allgemeine Frage liegen hier mehrere systematische Untersuchungen vor, von denen im einzelnen noch nicht die Rede sein soll.

Für das System Cyclopentadien – Cyclopentadien-carbonsäure-ester mag die im folgenden begründete Feststellung vorweggenommen werden, daß die Reaktion bei Raumtemperatur vornehmlich nach dem folgenden Schema verläuft.

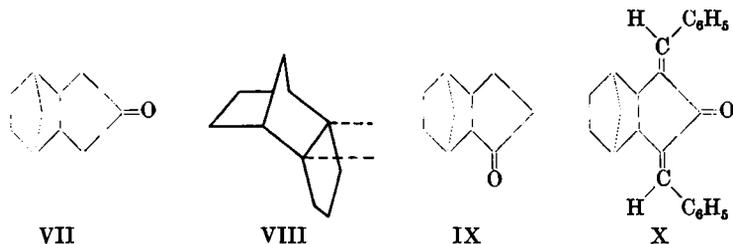


<sup>3)</sup> V. Grignard u. Ch. Courtot, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 158, 1768 [1914].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 514, 10 [1934]; 515, 195 [1935].

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 556, 65 [1944].

Daneben tritt in untergeordnetem Umfang eine Dimerisation der Komponenten ein. Bei Verwendung eines großen Überschusses an Cyclopentadien wird die Ausbeute an Addukt V fast quantitativ. Es zeigt alle Merkmale, die für eine Verbindung dieser Struktur nach vielfältigen Erfahrungen zu erwarten sind. Als Derivat des Bicyclo-[1.2.2]-heptens addiert es leicht ein Molekül Phenylazid und ist ebenso leicht partiell zu hydrieren. Die dabei erhaltene Dihydro-Verbindung VI reagiert nicht mehr mit Phenylazid. Ihre milde Verseifung führt zur freien Säure (entspr. VI), deren Abbau nach Curtius-Oesterlin die Konstitution der Verbindung VI eindeutig festlegt. Dieser Weg führt nämlich in glatter Reaktion unter hydrolytischer Abspaltung von Ammoniak zu dem Keton VII:



Die symmetrische Konstitution VII für das Keton folgt aus der Beobachtung, daß es bei der Kondensation mit Benzaldehyd die Dibenzalverbindung X ergibt. Seine Reduktion nach Wolff-Kishner führt zum *endo*-Tetrahydro-dicyclopentadien (VIII). Damit sind seine Konfiguration und zugleich der sterische Verlauf der Dien-Synthese, die zum Addukt V führt, eindeutig festgelegt. Der Vorgang entspricht – wie zu erwarten – den zahlreichen bekannten Prozessen des gleichen Typus, deren einfachstes Paradigma die Dimerisation des Cyclopentadiens vorstellt.

Man überzeugt sich leicht davon, daß die Entstehung des Ketons VII aus dem partiell hydrierten Addukt VI aus Cyclopentadien und dem Cyclopentadien-carbonsäure-methylester dann und nur dann möglich ist, wenn

1. die Säure von Thiele die Struktur einer Cyclopentadien-(1.3)-carbonsäure-(1) (II) hat, und wenn
2. die Addition ihres Methylesters an Cyclopentadien nach dem oben angegebenen Schema vor sich geht.

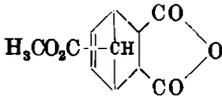
Ist eine dieser beiden Bedingungen nicht erfüllt, so müßten beim Curtius-schen Abbau entweder stabile, nicht hydrolysierbare Amine oder das unsymmetrische Keton IX entstehen.

Die nunmehr feststehende Struktur II der Thieleschen Säure gab Veranlassung, auch die Dien-Synthese ihres Methylesters mit Maleinsäure-anhydrid erneut zu studieren. Das dabei entstehende Addukt wurde schon vor längerer Zeit beschrieben<sup>6)</sup> und als 1.4-Endomethylen-1.2.3.4-tetrahydro-benzoltricarbonsäure-(2.3.7)-anhydrid-(2.3)-methylester-(7) (XI) angesprochen.

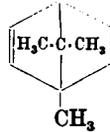
Dieser Struktur XI liegt noch die Thielesche Formel I der Cyclopentadien-carbonsäure zugrunde. Sie erfuhr eine scheinbare Stütze durch die Fest-

<sup>6)</sup> K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 514, 26 [1934].

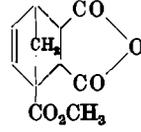
stellung, daß das Addukt in verdünnter Lösung das für Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Derivate charakteristische große Additionsvermögen nicht zeigte. Dieses exceptionelle Verhalten würde es nämlich in eine Reihe stellen mit gewissen, in der Brücke substituierten Typen wie Bornylen (XII) und Apobornylen<sup>7)</sup>. Nachdem jetzt die Konstitution II der Thieleschen Säure festliegt, muß dem



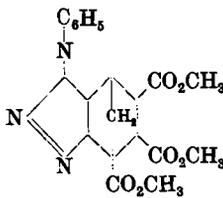
XI



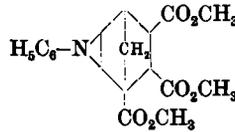
XII



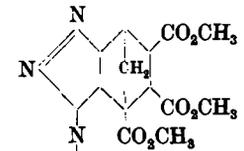
XIII



XIVa



XV



XIVb

Addukt ihres Methylesters mit Maleinsäure-anhydrid die Formel XIII zukommen, und die frühere Erklärung für das Ausbleiben der Phenylazid-Addition ist hinfällig. Wir haben daher die Verhältnisse einer erneuten Prüfung unterzogen und den aus dem Addukt XIII leicht zu gewinnenden Trimethylester, der über günstigere Löslichkeits-Verhältnisse als das Anhydrid verfügt, mit Phenylazid umgesetzt, mit dem Erfolg, daß jetzt die Addition unter Bildung des erwarteten Hydrotriazols in normaler Weise eintrat. Wegen der Unsymmetrie des Adduktes XIII sind zwei Strukturisomere des Hydrotriazols (XIVa bzw. XIVb) zu erwarten und tatsächlich auch gefunden worden. Sie geben beide bei der thermischen Zersetzung unter Abspaltung von elementarem Stickstoff das gleiche Phenylimin-Derivat XV.

Die Unsymmetrie des Adduktes XIII, die gleichfalls als Argument gegen die Richtigkeit der Thieleschen Formel (I) für die Cyclopentadien-carbonsäure geltend gemacht werden kann, geht im übrigen auch aus der Bildung von zwei strukturisomeren Methylester-Säuren hervor, die aus dem Addukt beim Kochen mit Methanol entstehen.

Schließlich bestätigt auch das Verhalten des Adduktes XIII beim oxydativen Abbau die Richtigkeit der Formel II für die Thielesche Säure. Er führt – sowohl mit Ozon als auch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung durchgeführt – nach bekannten Analogien<sup>8)</sup> zum Typus des „O<sub>5</sub>-Körpers“, hier zum Ester XVI.

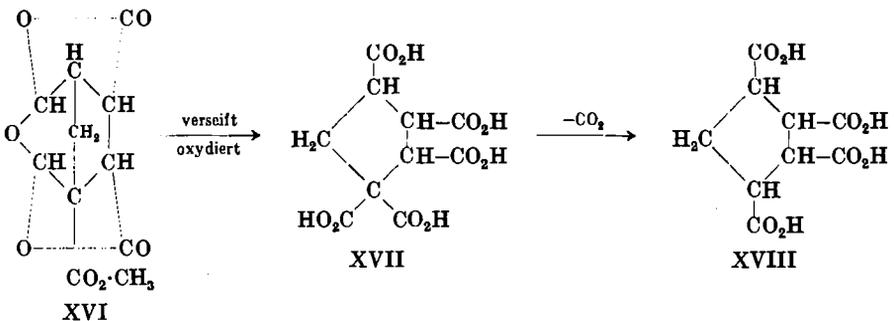
Wird der Ester XVI verseift und anschließend mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung weiteroxydiert, so resultiert schließlich die Cyclo-

<sup>7)</sup> K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 501, 4 [1933].

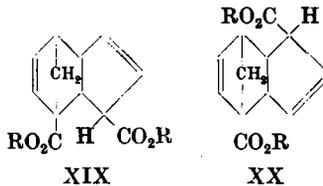
<sup>8)</sup> K. Alder u. St. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 524, 189 [1936].

pentan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (XVIII), bezeichnenderweise in ihrer „*all-cis*“-Form. Dieses Ergebnis läßt zwei Schlüsse zu:

1. der sterische Verlauf der Dien-Synthese des „Thiele-Esters“ mit Maleinsäure-anhydrid verläuft normal, d.h. in dem Addukt XIII nimmt die Anhydrid-Gruppe *endo*-Position ein<sup>9)</sup>, und
2. die Carboxygruppe in der Thieleschen Säure kann nicht in 5-Stellung des Cyclopentadiens haften. In diesem Falle müßte eine Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.2.3.4.5) als Endprodukt des oxydativen Abbaues auftreten. Eine Cyclopentadien-carbonsäure der Konstitution II führt statt dessen zur isomeren Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.2.3.4) (XVII), die als Derivat der Malonsäure zu XVIII decarboxyliert wird.



Für das Dimere der Thieleschen Säure (bzw. ihres Methylesters) stehen nach der Richtigstellung der Formel des Monomeren noch zwei Strukturen (XIX und XX) zur Diskussion.



Zwischen ihnen kann vorerst mit Sicherheit nicht entschieden werden.

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

### Beschreibung der Versuche

**Dimere Cyclopentadien-carbonsäure:** Die Darstellung der Säure wurde nach der Methode von Grignard-Courtot<sup>8)</sup> durchgeführt, die sich für große Ansätze (5 Mol) als wesentlich zweckmäßiger erwies als das Thielesche Verfahren. Zur Veresterung wurde das Natriumsalz der Säure in Methanol mit einem geringen Überschuß Dimethylsulfat versetzt. Aufarbeitung wie üblich.

**Cyclopentadien-carbonsäure-ester (II) und Cyclopentadien;** Darstellung des Adduktes V: Der monomere Ester wird in einem großen Überschuß von Cyclopentadien (1 Mol Ester auf 5–8 Mol Cyclopentadien) aufgelöst, die Mischung einige

<sup>9)</sup> K. Alder u. G. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 517 [1937].

Tage auf Raumtemperatur gehalten und dann mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das gebildete Dicyclopentadien destilliert man über eine kurze Kolonne i. Vak. aus dem siedenden Wasserbad ab. Der Rückstand wird i. Hochvak. destilliert. Nach einem bis 60° (0.05 Torr) übergelassenen Vorlauf destilliert die Hauptmenge zwischen 62° und 70° als farbloses Öl über. Der Rückstand kristallisiert nach einiger Zeit und zeigt nach dem Umlösen aus Essigester den Schmp. 85° des dimeren Esters. Die Gesamtmenge des Rückstandes beträgt 15–25% des als Hauptfraktion destillierten Anteils.

Zur Darstellung des Hydrotriazols aus dem Adduktester V werden 19 g der Hauptfraktion in 50 ccm Essigester mit 15 g frischdestilliertem Phenylazid versetzt. Nach einigen Tagen saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert sie aus Essigester um. Schmp. 162°.

$C_{16}H_{19}O_2N_3$  (309.4) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58 Gef. C 70.32 H 6.32 N 13.61

Verseifung des Adduktesters zur freien Säure (entspr. V): Zur vorsichtigen Verseifung werden 50 g der Hauptfraktion in der Kälte in 10-proz. methanol. Kalilauge gelöst und einige Tage im Eisschrank aufbewahrt. Dann fällt man den Überschuss des Hydroxyds mit Kohlendioxyd, saugt ab und scheidet nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Methanols durch Verdünnen mit Wasser und Ansäuern die Adduktsäure (entspr. V) ab. Getrocknet und aus Essigester umkristallisiert, zeigt sie den Schmp. 148°. Ausb. ca. 75% d. Theorie.

$C_{11}H_{12}O_2$  (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.02, 75.13 H 6.87, 6.90

Partielle Hydrierung der Adduktsäure (entspr. V): 40 g der Säure (entspr. V) in 400 g Eisessig werden mit  $PtO_2$  in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff hört die Gasabsorption auf. Die partiell hydrierte Säure (entspr. VI) wird aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 153°. Ihr Ester reagiert nicht mehr mit Phenylazid. Auch nach mehrwöchigem Stehenlassen können die Komponenten unverändert zurückgewonnen werden.

Abbau der partiell hydrierten Säure (entspr. VI) nach Curtius-Oesterlin zum Keton VII: Zu 50 ccm konz. Schwefelsäure, die mit 30 ccm Chloroform überschichtet ist, gibt man nach und nach in etwa äquivalenten Portionen 19 g der partiell hydrierten Säure und 7.5 g Natriumazid, beides in feingepulverter Form. Dabei ist häufiges Umschwenken und gelegentliches Kühlen erforderlich. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung. Man erwärmt anschließend die Flüssigkeit noch 2 Stdn. auf 50°. Sodann wird die vorsichtig verdünnte und stark alkalisch gemachte Reaktionsmischung nach dem Abdampfen des restlichen Chloroforms mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das Keton VII über, das schon im Kühler fest wird und nach der Sublimation i. Vak. den Schmp. 115° zeigt (Ausb. etwa 75% d.Th.). Es erinnert in Geruch und Konsistenz an Campher. Mit Semicarbazid bildet es sehr glatt ein Semicarbazon vom Schmp. 215° (aus Methanol).

$C_{11}H_{17}ON_3$  (207.3) Ber. C 63.74 H 8.27 N 20.27  
Gef. C 63.80, 63.81 H 8.19, 8.16 N 20.13, 20.20

Dibenzalverbindung: Eine Lösung von 3 g des Ketons VII und 5 g Benzaldehyd in 20 ccm Methanol wird mit 80 ccm 2-proz. methanol. Kalilauge versetzt. Unter Erwärmung und Rotfärbung scheidet sich ein intensiv gelbgefärbter kristalliner Niederschlag ab, dessen Schmp. nach dem Umkristallisieren aus viel Acetonitril bei 191° liegt. Ausb. 6.2 g. Eine Monobenzalverbindung hätte im Höchstfall in einer Menge von 5 g entstehen können.

$C_{24}H_{22}O$  (326.4) Ber. C 88.31 H 6.79 Gef. C 88.31, 88.42 H 6.86, 6.92

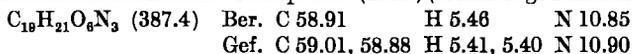
Mit 7 g Anisaldehyd wurde auf analoge Weise die Dianisalverbindung gewonnen. Schmp. 165°.

Reduktion des Ketons VII zu  $\alpha$ -Tetrahydro-dicyclopentadien (VIII) nach Wolff-Kishner: 1.5 g des Ketons werden in einer Lösung von 1 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat und 3 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Glykol 1 Stde. unter Rückfluß auf 180° erhitzt. Wird dann das Steigrohr durch einen absteigenden Kühler ersetzt, so destilliert

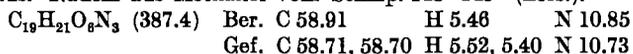
neben dem Wasser eine schnell erstarrende Substanz ab, die nach dem Trocknen und zweimaligem Sublimieren den Schmp. 77° zeigt und mit *endo*-Tetrahydro-dicyclopentadien (VIII) keine Schmelzpunkts-Depression ergibt.

Anlagerung von Phenylazid an den Trimethylester (entspr. XIII), Hydrotriazole XIVa und XIVb: Die Darstellung des Adduktes XIII ist bereits beschrieben<sup>6</sup>).

Versetzt man eine konz. Lösung des Trimethylesters entspr. XIII (s. w. u.) in Essigester mit der ber. Menge Phenylazid, so setzt nach einigen Tagen die Abscheidung von farblosen Kristallen ein. Schmp. 195° (Zers.) (sechseckige Prismen aus Methanol).

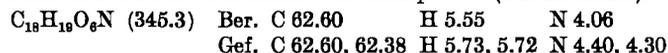


Aus der Mutterlauge kristallisiert nach etwa 4 Wochen ein isomeres Hydrotriazol aus. Nadeln aus Methanol vom Schmp. 148–149° (Zers.).

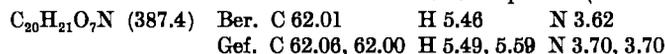


Phenylimin XV: Erhitzt man die Phenylazid-Addukte so lange auf 210° bis die Gasentwicklung beendet ist (etwa 15 Min.), so erhält man beim Verreiben der abgekühlten Schmelzen mit Methanol in beiden Fällen das gleiche Phenylimin XV vom Schmp. 149° (aus Methanol).

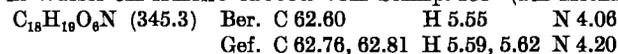
Zersetzung der Hydrotriazole XIVa und b zu den Amino-lactonen: Das Hydrotriazol vom Schmp. 195° wird mit Eisessig übergossen, wobei es unter Stickstoffentwicklung in Lösung geht. Bei Eingießen dieser Lösung in die fünffache Menge Wasser fällt ein Amino-lacton aus. Plättchen vom Schmp. 177° (aus Methanol).



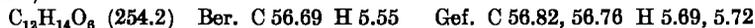
Acetylamino-lacton: Das Amino-lacton wird mit Acetanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt die Acetyl-Verbindung zunächst als Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallisiert. Schmp. 167° (aus Methanol).



Aus dem Hydrotriazol vom Schmp. 148° erhält man beim Zersetzen mit Eisessig und Eingießen in Wasser ein Amino-lacton vom Schmp. 133° (aus Methanol).



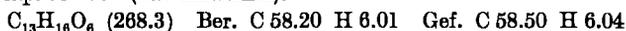
Dimethylester-säuren (entspr. XIII): Das Anhydrid XIII wird 4 Stdn. mit der 10fachen Menge Methanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Auflösung erfolgt nur sehr langsam. Nach dem Erkalten kristallisiert zunächst nur eine Dimethylester-säure aus. Sie wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Schmp. 183.5° (feine Nadeln aus Methanol).



Beim langsamen Eindunsten der Mutterlauge an der Luft bleibt eine isomere Dimethylester-säure zurück, die, aus Essigester-Ligroin umkristallisiert, große klare Kristalle vom Schmp. 103–104° bildet.



Trimethylester (entspr. XIII): Durch Nachveresterung beider eben beschriebenen Dimethylester-säuren mittels Diazomethans entsteht der gleiche Trimethylester. Die Verbindung kann auch durch Veresterung der freien Säure des Adduktes XIII dargestellt werden. Schmp. 79–80° (aus Methanol).



Umlagerung zur *trans*-Säure: Die Umlagerung erfolgt durch 4stdg. Kochen des Trimethylesters (entspr. XIII) mit 10-proz. Natriummethylat-Lösung. Die angesäuerte Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Essigester extrahiert. Durch Behandlung des aus der Essigester-Lösung gewonnenen Öls mit Wasser und an-

schließend mit Essigester kann man es von den harzigen Beimengungen befreien. Aus der Essigester-Lösung kristallisiert beim Einengen nach Wochen die *trans*-Säure aus. Schmp. 200–201°.

$C_{10}H_{10}O_8$  (226.2) Ber. C 53.10 H 4.46 Gef. C 53.30, 53.28 H 4.60, 4.57

Darstellung des „ $O_5$ -Esters“ XVI

a) durch Ozonisation von XIII: 4 g Addukt XIII werden in 120 ccm Essigester gelöst und unter Eiskühlung ozonisiert. Die Lösung des Ozonids gießt man in eine Suspension eines 2-proz. mit Wasserstoff gesättigten Pd- $CaCO_3$ -Katalysators in Essigester und schüttelt sie in einer Wasserstoffatmosphäre. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Lösungsmittels erwärmt man das zurückbleibende Öl einige Minuten mit wenig Wasser und versetzt es dann mit 5 ccm 2*n*HCl. Beim Erkalten und Anreiben kristallisiert der Ester XVI aus. Blöcke vom Schmp. 148° (aus Essigester). Ausb. 60% d.Theorie.

$C_{11}H_{10}O_7$  (254.2) Ber. C 51.97 H 3.97 Gef. C 51.83, 52.04 H 4.14, 4.00

b) durch Oxydation des Adduktes XIII mit Kaliumpermanganat: 6 g Addukt XIII werden durch Erhitzen mit Wasser zur freien Säure aufgespalten. Die Lösung füllt man mit Wasser auf 250 ccm auf und versetzt sie mit 35 ccm verd. Schwefelsäure (1:5). Dann versetzt man unter ständigem Rühren mit einer 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Temperatur der Lösung soll 0° nicht übersteigen. Nach dem Absaugen vom Mangandioxydhydrat dampft man die Lösung i. Vak. auf dem Wasserbad auf ein Fünftel des Gesamtvolumens ein, wobei der „ $O_5$ -Ester“ XVI in farblosen Kristallen ausfällt. Ausb. 60% d.Theorie.

Verseifung des „ $O_5$ -Esters“ XVI zur „ $O_5$ -Säure“: Der Ester XVI wird mit der 20fachen Menge 50-proz. Schwefelsäure mehrere Tage geschüttelt. Dann saugt man nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser durch eine Glasfritte ab. Prismen vom Schmp. 273° (aus Wasser).

$C_{10}H_8O_7$  (240.2) Ber. C 50.01 H 3.36 Gef. C 50.23, 50.30 H 3.61, 3.60

Oxydation der „ $O_5$ -Säure“ zur Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1°.2°.3°.4°) (XVIII): 3 g der Säure (entspr. XVI) werden in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 7 g Natriumcarbonat gelöst und unter ständigem Rühren bei 0° mit einer 2-proz. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Sobald die Rotfärbung bestehen bleibt, erwärmt man nach Zugabe von wenig Methanol auf etwa 35°, saugt vom Mangandioxydhydrat ab, säuert mit verd. Salzsäure an und dampft i. Vak. auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird 6 Stdn. mit Essigester extrahiert. Im Extraktionskolben setzt sich eine farblose Kristallkruste ab. Nach dem Erkalten gießt man das Lösungsmittel von den Kristallen ab und kristallisiert aus Acetonitril um. Das Oxydationsprodukt läßt sich als die Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1°.2°.3°.4°) vom Schmp. 194° durch die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>8)</sup> identifizieren. Die Veresterung beider Tetracarbonsäuren XVIII mittels Diazomethans führt zu dem gleichen Tetramethylester vom Schmp. 69°.

Nach dem Abdampfen des Essigesters aus der Extraktionslösung bleibt ein Öl zurück, das beim Anreiben erstarrt. Es handelt sich um Oxalsäure.