

**Dicarbonsäuren und Lactonsäuren aus  
tert. Butyl-3,6-methylen-  
1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid vom Schmp. 74°**

10. Mitt. über Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens\*

Von

**R. Riemschneider und H. Horak<sup>1</sup>**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)\*\*

Mit 6 Abbildungen

Konstitution und Konfiguration der dem 1- und 2-tert. Butylcyclopentadien entsprechenden 3- und 4-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure werden durch Untersuchungen ihrer Lactonsäuren III, V und VI, VII mit *endo*- und *exo*-ständiger COOH-Gruppe weiter gestützt.

Sodabehandlung des bei 74° schmelzenden tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid-Präparates<sup>2, 3</sup> (I) führt zu 4 Säuren, und zwar II vom Schmp. 165°, III vom Schmp. 232—234°, IV vom Schmp. 171° und V vom Schmp. 186°, von denen II und IV bereits als 3- bzw. 4-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure<sup>3</sup> identifiziert worden sind. Die nähere Untersuchung der Säuren III und V stützt die früheren Ergebnisse und zeigt, daß alle 4 Säuren der *endo*-Reihe angehören: III ist eine II entsprechende Lactonsäure mit *endo*-ständiger COOH-Gruppe, V eine IV entsprechende *endo*-Lactonsäure. Die aus I

---

\* Fortsetzung der 5. Mitt. der Reihe „Substitutionsprodukte des Cyclopentadiens“, Mh. Chem. **91**, 805 (1960).

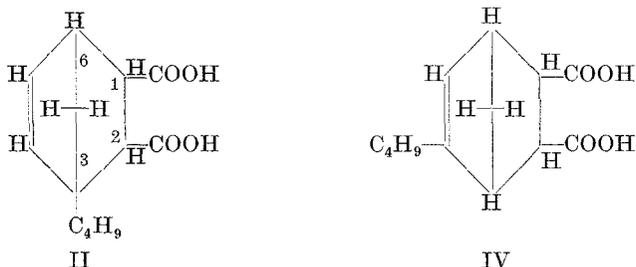
\*\* Auf Wunsch der Autoren erscheint diese Abhandlung erst im Herbst 1961.

<sup>1</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

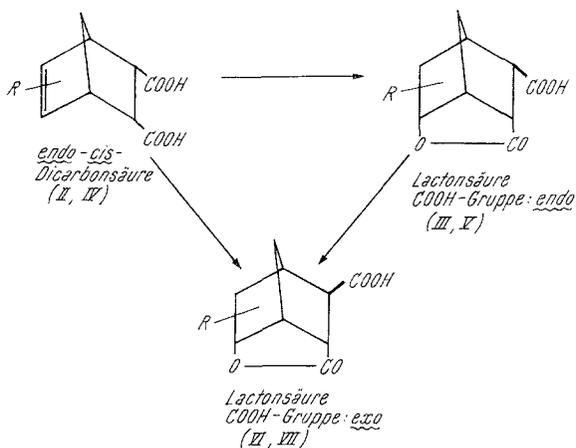
<sup>2</sup> 3. Mitt., Mh. Chem. **90**, 569 (1959).

<sup>3</sup> Mh. Chem. **91**, 805 (1960).

erhaltenen Säuren lassen sich 2 Reihen zuordnen, und zwar II und III (VI), hervorgegangen aus einem 1-substituierten Cyclopentadien, und IV und V (VII), hervorgegangen aus einem 2-substituierten Cyclopent-



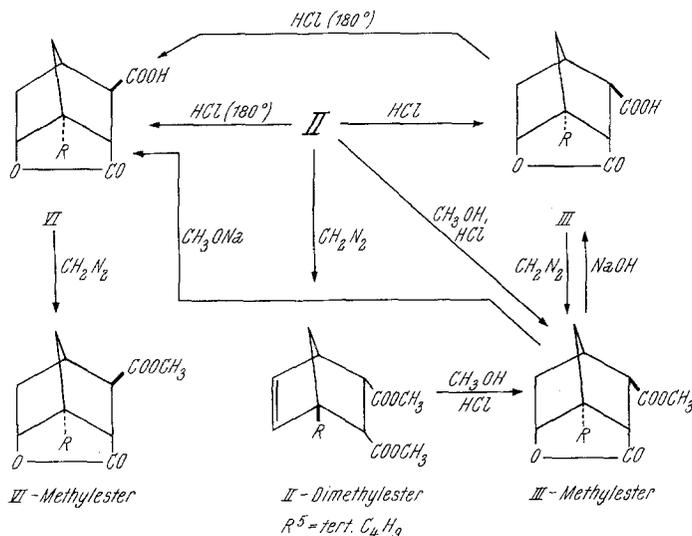
tadien. Säuren mit einem Substituenten in einer Brücke, entsprechend einem 5-substituierten Cyclopentadien, konnten wiederum nicht<sup>3</sup> gefunden werden. Die Lactonsäuren VI und VII mit *exo*-ständiger COOH-Gruppe lassen sich unter Isomerisierung aus den Verbindungen II bis V erhalten.



Daß nur die aus I isolierten Säuren II und III sich entsprechen, d. h. die tert. Butylgruppe in der gleichen Stellung tragen, ergibt sich aus folgenden Reaktionen: Aus der Säure II<sup>3</sup> entsteht beim Verestern mit Diazomethan der zugehörige Dimethylester vom Schmp. 75° (II-Dimethylester), beim Verestern mit Methanol/HCl ein bei 92—93° schmelzender Lactonester, der auch bei Methanol/HCl-Behandlung des II-Dimethylesters erhalten wird. Nach IR-Spektrum und dem Resultat der Br-Addition (Übersicht) handelt es sich hier um den Ester der Lactonsäure III. Die zu diesem Ester vom Schmp. 92—93° gehörende Lactonsäure III entsteht beim Kochen von II mit konz. HCl oder durch alkal.

Verseifung ihres Esters. Dieses III-Präparat ist identisch mit der aus I durch Sodabehandlung hergestellten Säure III. Wurde dagegen Säure II (oder auch III) mit HCl im Rohr bei 180° behandelt, so gelangt man zu der bei 191—192° schmelzenden Lactonsäure VI mit *exo*-ständiger COOH-Gruppe, deren Methyl ester bei 67—70° schmilzt<sup>4</sup>.

Die aus I durch Sodabehandlung isolierte Säure V vom Schmp. 186° läßt sich zu keiner der aus II erhaltenen Verbindungen in Beziehung bringen. V ist eine Lactonsäure, die den Stellungsisomeren IV entspricht. Ihr bei 103° schmelzender Methyl ester zeigt Lactonbanden und



negative Bromaddition (Übersicht). Mit HCl im Rohr bei 180° erhielten wir nicht die bei 191° schmelzende Säure VI, sondern VII vom Schmp. 160—165°; ihr Methyl ester schmilzt bei 105—107°.

Eine weitere Sicherstellung der Konstitution der Lactonkörper konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen erreicht werden. Charakteristisch für die Lactonbildung ist die Verschiebung der Ester-carbonyl-bande von 1735 cm<sup>-1</sup> nach 1770 cm<sup>-1</sup>, der Bande des  $\gamma$ -Lacton-carbonyls. Ferner spricht das gleichzeitige Auftreten einer Bande bei 970—985 cm<sup>-1</sup> ebenfalls für das Vorliegen einer Lacton-gruppierung: Vgl. Abbildungen.

Für die Aufnahme der IR-Spektren sind wir Herrn Dr. G. Kresze zu Dank verpflichtet.

<sup>4</sup> Die Lactonkörper haben wir aus zeichnerischen Gründen (Formelschema, Abbildung) mit R in 3-Stellung formuliert. Bewiesen ist nur die Stellung von R an der Brücke (Brückenkopf).

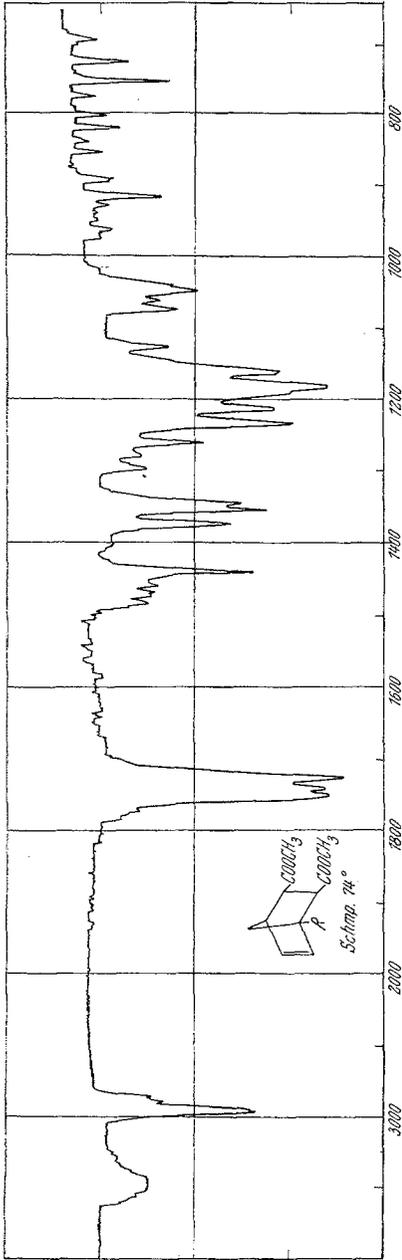


Abb. 1

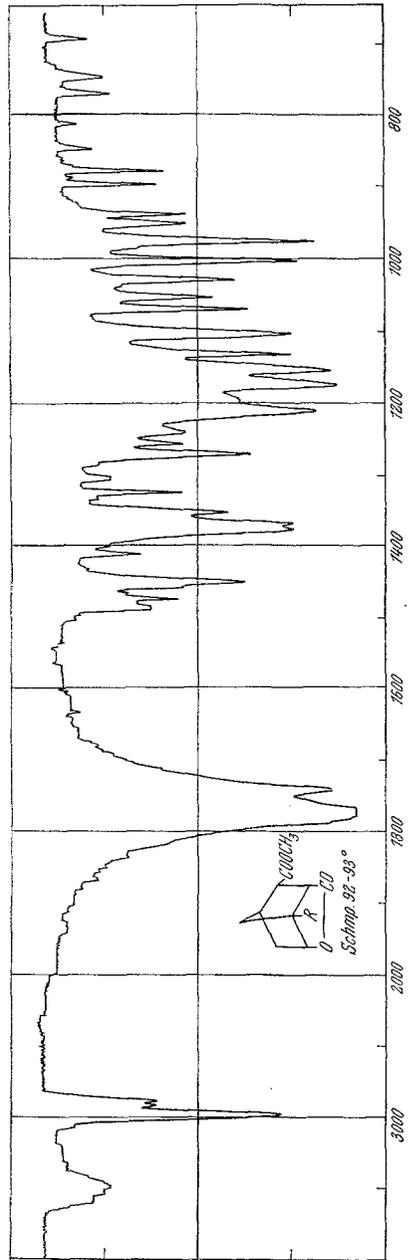


Abb. 2

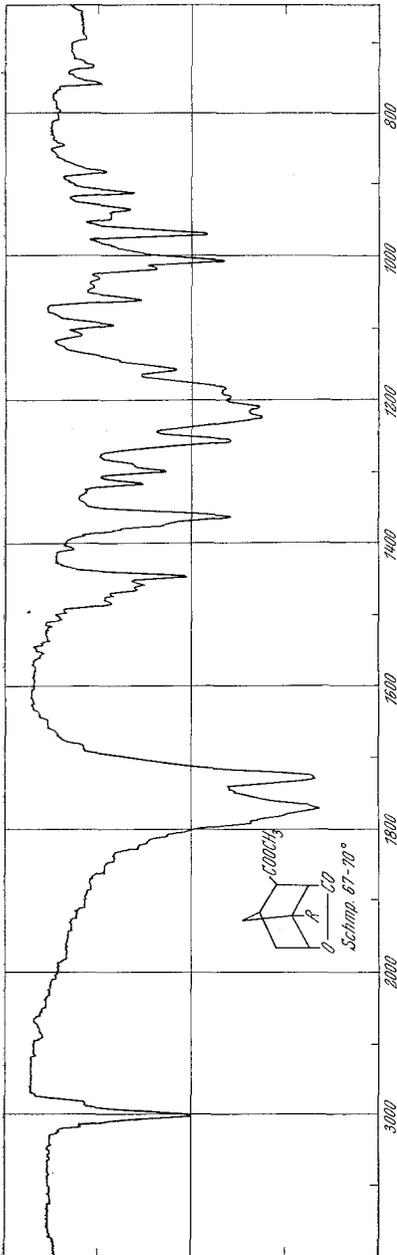


Abb. 3

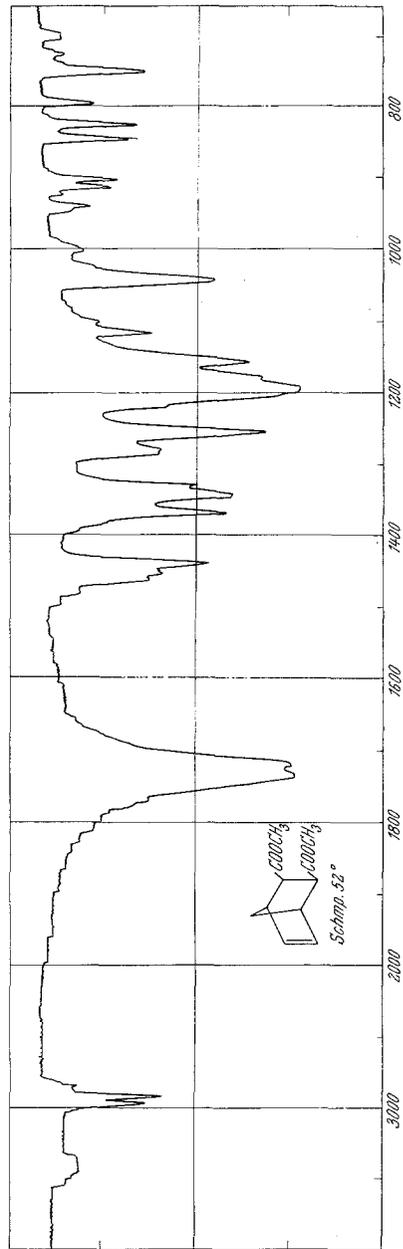


Abb. 4

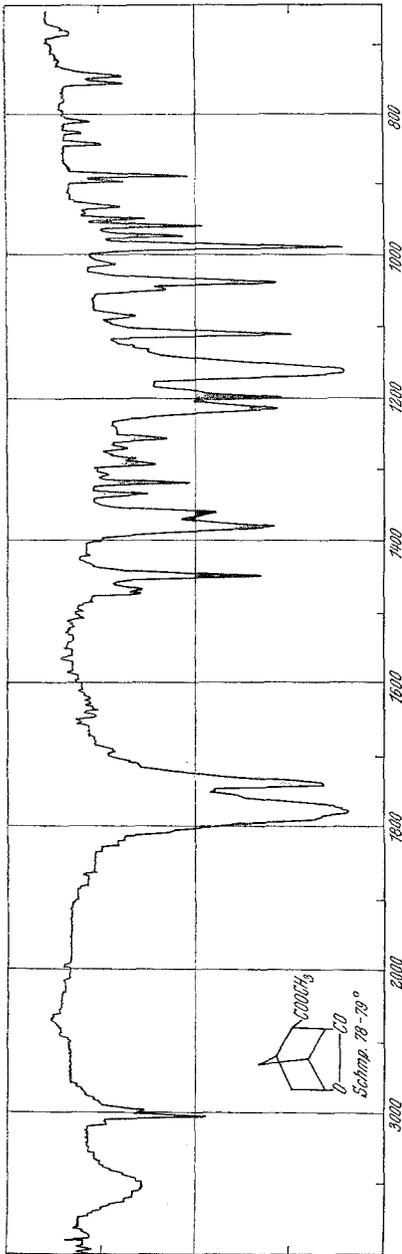


Abb. 5

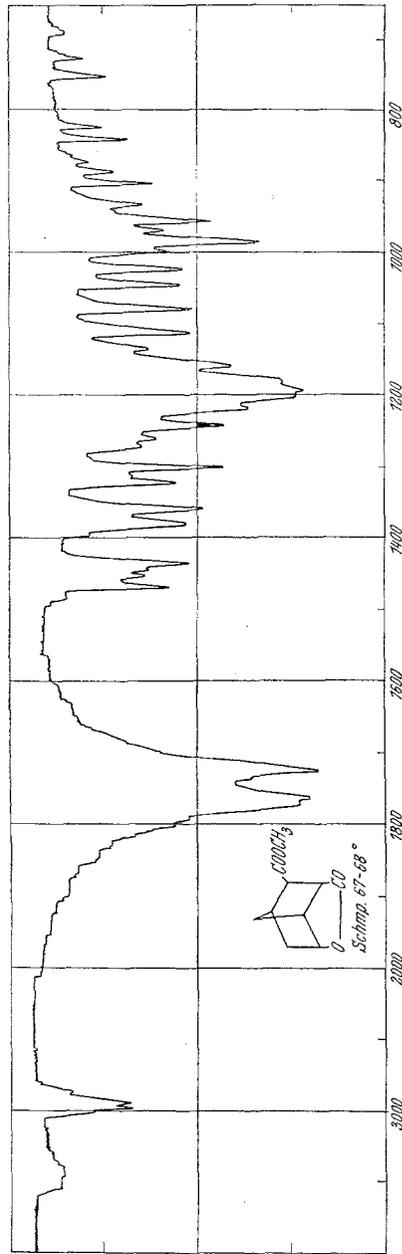


Abb. 6

### Experimenteller Teil

*II-Dimethylester*: 770 mg II vom Schmp.  $165^{\circ}$  werden in 25 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm Diazomethanlösung versetzt. Nach 1stdg. Stehen und Abziehen des Äthers resultieren 850 mg II-Dimethylester vom Schmp.  $75^{\circ}$ .

$C_{15}H_{22}O_4$  (266,35). Ber. C 67,6, H 8,3. Gef. C 67,6, H 8,3.

*III-Methylester*: a) In 2 g II vom Schmp.  $165^{\circ}$ , gelöst in 40 ccm Methanol, wird HCl-Gas eingeleitet, wobei die Lösung ins Sieden kommt. Nach dem Abkühlen wird Methanol abdestilliert und der beschriebene Vorgang noch zweimal wiederholt. Das zurückbleibende Öl wird durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1,8 g; Schmp. nach Umkristallisieren aus Ligroin bei  $92-93^{\circ}$ .

$C_{14}H_{20}O_4$  (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 67,4, H 7,7.

b) 260 mg II-Dimethylester vom Schmp.  $74-75^{\circ}$ , gelöst in 25 ccm Methanol, werden wie unter a) beschrieben mit HCl-Gas behandelt: Ausb. 240 mg; Schmp.  $92-93^{\circ}$ .

c) Durch Behandlung von III mit Diazomethan entsteht ebenfalls der III-Methylester.

*III*: a) Beim Lösen des Anhydrids I vom Schmp.  $74^{\circ}$  in konz. Soda-lösung fällt ein Teil des gebildeten Salzes aus. Dieses ist in der Hitze in starker HCl löslich. Daraus fallen beim Abkühlen Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei  $232-234^{\circ}$  schmelzen.

$C_{13}H_{18}O_4$  (238,3). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,4, H 7,6.

b) Beim Kochen von II mit konz. HCl bildet sich ebenfalls die Lactonsäure vom Schmp.  $232-234^{\circ}$ , ebenso beim Behandeln von II mit  $H_2SO_4$ .

c) Einige mg III-Methylester vom Schmp.  $92-93^{\circ}$  werden mit 2 ml 5proz. NaOH einige Min. gekocht und mit HCl angesäuert. Es fallen Flocken aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei  $232^{\circ}$  schmelzen.

*VI*: a) 2,2 g II<sup>3</sup> werden mit 7,5 ccm konz. HCl 3 Stdn. im Bombenrohr auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Die nach dem Abkühlen abfiltrierten Kristalle werden mehrmals aus Wasser umkristallisiert: 0,8 g VI vom Schmp.  $191-193^{\circ}$ .

$C_{13}H_{18}O_4$  (238,3). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,3, H 7,7.

In analoger Weise läßt sich auch III in VI überführen.

b) 240 mg III-Methylester vom Schmp.  $92-93^{\circ}$  werden in einer Lösung von 240 mg Na in 5 ccm Methanol 4 Stdn. gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wird der Alkohol weitestgehend abdestilliert. Beim Ansäuern mit verd.  $H_2SO_4$  fallen 162 mg VI aus. Schmp.:  $192-194^{\circ}$  (aus Wasser).

*VI-Methylester*: Zur Veresterung wird VI vom Schmp.  $191-194^{\circ}$  in Äther gelöst und mit Diazomethan behandelt. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin:  $67-70^{\circ}$ .

$C_{14}H_{20}O_4$  (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 66,5, H 8,0.

*V*: 1 g Anhydrid I vom Schmp.  $74^{\circ}$  wird in einer Lösung von 3 g Soda in 25 ccm Wasser bei Zimmertemp. unter Rühren gelöst, mit HCl angesäuert und nach einigem Stehen die klare Lösung vom ausgefallenen Öl abgegossen.

Aus der Lösung bildeten sich nach einigen Tagen Kristalle vom Schmp. 186—187° (aus Wasser): V.

$C_{13}H_{18}O_4$  (238,3). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,2, H 7,6.

Aus dem ausgefallenen Öl, das nach längerem Stehen fest wird, lassen sich II und IV isolieren.

II vom Schmp. 165° erhält man jedoch einfacher und in besserer Ausbeute in folgender Weise: 2 g 3-tert. Butyl-3,6-methylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthal-säureanhydrid vom Schmp. 89° (aus 1-tert. Butyl-cyclopentadien und Malein-säureanhydrid<sup>6</sup>) werden in einer Lösung von 8 g Soda und 70 ccm Wasser bei ca. 80° gelöst und dann mit HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Es fallen farblose Flocken (ca. 1,5 g), die nach häufigem Umkristallisieren aus Wasser bei 165° schmelzen: II.

	Schmp. °C	Lage [Zahl] der Gruppe(n) COOH	COOCH <sub>3</sub>	Brom- addition	IR-Spek- trum. Lacton- banden
<i>Tert. Butyl-Gruppe an der Brücke</i>					
II	165°	endo [2]		+	
II-Dimethylester	75°		endo [2]	+	— <sup>6</sup>
III	232—234°	endo [1]		—	
III-Methylester	92—93°		endo [1]	—	+ <sup>6</sup>
VI	191—193°	exo [1]		—	
VI-Methylester	67—70°		exo [1]	—	+ <sup>6</sup>
<i>Tert. Butyl-Gruppe nicht an der Brücke</i>					
IV	171°	endo [2]		+	
IV-Dimethylester	Öl		endo [2]	+	—
V	186°	endo [1]		—	
V-Methylester	103°		endo [1]	—	+
VII	160—165°	exo [1]		—	
VII-Methylester	105—107°		exo [1]	—	+

Die Säure II, die aus I vom Schmp. 74° erhalten worden ist, läßt sich ins Anhydrid vom Schmp. 89° zurückverwandeln, indem 0,5 g II 30 Min. mit 10 g Acetylchlorid erhitzt werden. Der nach Abdestillieren des Acetylchlorids zur Kristallisation gebrachte Rückstand schmilzt nach Umkristallisieren aus Ligroin bei 87—89°.

In Übereinstimmung mit der Theorie reagieren die Lactonsäuren III und V bei entsprechender Acetylchloridbehandlung nicht unter Anhydridbildung.

*V-Methylester*: a) 50 mg V vom Schmp. 186° werden in Äther gelöst und mit Diazomethanlsg. versetzt, bis die Lösung gelb bleibt. Aufarbeitung wie üblich. Schmp.: 103° (aus Ligroin).

$C_{14}H_{20}O_4$  (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 67,1, H 8,1.

b) Beim Einleiten von HCl-Gas in eine methanol. Lösung von V entsteht ebenfalls der V-Methylester vom Schmp. 103°.

<sup>6</sup> Vgl. Abb. 1, 2 bzw. 3.

VII: 260 mg V-Methylester vom Schmp. 103° werden in einer Lösung von 260 mg Na in 5 ccm Methanol 4 Stdn. gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wird der Alkohol weitestgehend abdestilliert. Beim Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fallen 190 mg VII aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 160—165° schmelzen.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238,2). Ber. C 65,5, H 7,6. Gef. C 65,1, H 7,3.

VII-Methylester: Bei Diazomethanbehandlung von VII resultiert der VII-Methylester vom Schmp. 105—107° (aus Ligroin).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (252,3). Ber. C 66,7, H 8,0. Gef. C 66,4, H 8,2.

*Bromaddition:* Etwa 200 mg Säure bzw. Ester werden im Reagensglas in je 5—10 ml reinstem Eisessig gelöst und aus einer Bürette wenige Tropfen einer Lösung von Brom in Eisessig (2—3 Tr. Brom in 8—10 ml) hinzugegeben. Während die Substanzen mit intakter Doppelbindung schon bei Zimmertemperatur sofort Brom addieren, bewirken die Lactonkörper, selbst nach kurzem Erwärmen, keine Entfärbung der Bromlösung. Ergebnisse in umstehender Übersicht (S. 1091).