

## Die thermische Polymerisation des Cyclo-pentadiens.

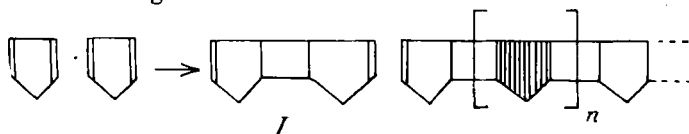
Von Prof. Dr. KURT ALDER und Dr. GERHARD STEIN

Chemisches Institut der Universität Kiel.

(Eingeg. 31. Oktober 1934.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 25. Mai 1934 von Kurt Alder.

Die thermische Polymerisation des Cyclo-pentadiens umfaßt die folgenden Phänomene: Läßt man frisch destilliertes Cyclo-pentadien bei Zimmertemperatur stehen, so erstarrt der anfangs leicht flüchtige Stoff allmählich zu einer festen, durchsichtigen, campherartigen Masse, dem Di-cyclo-pentadien (*Roscoe*<sup>1)</sup>, *Etard* u. *Lambert*<sup>2)</sup>, *Krümer* u. *Spilker*<sup>3)</sup>). Erhitzt man dagegen das Cyclo-pentadien im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur (140—200°), so erleidet der Kohlenwasserstoff eine weitere Veränderung. Neben dem Dimeren bilden sich höher schmelzende wachsartige Massen (*Kronstein*<sup>4)</sup>, *Weger*<sup>5)</sup>), die als ein Gemisch polymer-homologer Cyclo-pentadiene erkannt und in Tri-, Tetra- und Penta-cyclo-pentadien aufgetrennt wurden (*Staudinger*<sup>6)</sup>). Daneben entsteht ein Gemenge von Polycyclo-pentadienen höheren, vermutlich sechs-siebenfachen Assoziationsgrades.

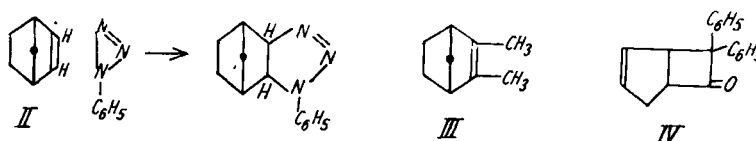


Als wir vor etwa vier Jahren der Untersuchung dieser Polymerisate unsere Aufmerksamkeit zuwandten, fanden wir die folgende Situation vor. Der symmetrische Ausdruck (I) eines Cyclo-butan-derivates für das Di-cyclo-pentadien galt als bewiesen (*Bergel* u. *Widmann*<sup>7)</sup>). Die Entstehung des dimeren Kohlenwasserstoffes setzte man in Analogie zu dem Übergang der Zimt- in die Truxillsäure. Nach dieser Interpretation konnte die Entstehung der höheren Polymeren genau so verstanden werden wie die erste Polymerisationsstufe, so daß man für die ganze thermische Polymerisation in allen Phasen nur einen einzigen Mechanismus anzunehmen brauchte, nämlich die gegenseitige Aufrichtung zweier Doppelbindungen zu einem Cyclobutanring. Begreiflicherweise hat man in dieser bestechenden Einfachheit eines der Hauptargumente für die symmetrische Formel des Di-cyclo-pentadiens (I) erblickt.

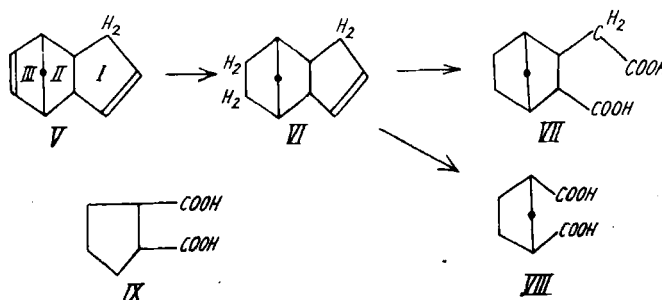
## I. Die Phenylazidreaktion und die Konstitution des Di-cyclo-pentadiens.

Eine zufällige Beobachtung veranlaßte uns, diese als bewiesen geltende Formel für das Dimer einer Revision zu unterziehen. Wir fanden nämlich, daß der Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlicher Leichtigkeit ein Molekül Phenylazid addiert und dabei ein Hydro-triazol bildet. Die Untersuchung einer größeren Zahl von Vergleichsobjekten ergab, daß diese Fähigkeit für alle Derivate des Bi-cyclo-heptens-[1,2,2] (II) in ausgesprochenem Maße charakteristisch ist<sup>8)</sup>. Das Santen (III) z. B. geht mit

großer Leichtigkeit in ein Hydro-triazol über, während umgekehrt Verbindungen wie das Addukt Cyclo-pentadien-diphenyl-keten<sup>9)</sup> (IV) auf das Phenylazid nicht ansprechen. Durch diese Erkenntnis war die alte Vierringformel (I) für das Dimer unhaltbar geworden.



An der Phenylazidreaktion orientiert, konnten wir den richtigen Weg einschlagen, um einen direkten Beweis für die unsymmetrische Konstitution (V) des Di-cyclo-pentadiens zu erbringen. Durch partielle katalytische Reduktion läßt sich der Kohlenwasserstoff in ein Dihydro-dicyclo-pentadien (VI) überführen, das mit Phenylazid nicht mehr reagiert und daher an der Bicyclo-hepten-doppelbindung abgesättigt sein muß. Aus diesem Reduktionsprodukt entsteht bei der Oxydation neben einer Dicarbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (VII), die bereits *Wieland*<sup>10)</sup> beschrieben hatte, unter Verlust von drei C-Atomen in reichlicher Menge die Cyclo-pentan-1,3-dicarbonsäure (VIII)<sup>11)</sup>, die das Vorliegen eines Bicyclo-heptan-[1,2,2]-derivates sicher beweist, da ein Stoff der alten Cyclobutanformel (I), dem gleichen Abbau unterworfen, zur Cyclo-pentan-1,2-dicarbonsäure (IX) führen mußte. Damit ist die erste Phase des Polymerisationsprozesses sichergestellt.



## II. Die Konstitution des Tri-cyclo-pentadiens und der höheren Polymeren.

Mit dem Nachweis der unsymmetrischen Formel (V) für das Di-cyclo-pentadien erhebt sich eine neue Schwierigkeit, da sie nicht mehr in der Lage ist, den weiteren Verlauf der Polymerisation nach dem gleichen Reaktionsschema zu erklären. Vielmehr muß dieser zweite Vorgang notwendig ein anderer sein. Bei der Dimerisierung reagieren zwei monomere Moleküle miteinander, die beide konjugierte Doppelbindungen enthalten; dagegen sind im Dicyclo-pentadien beide Doppelbindungen voneinander isoliert. Da gerade die Entstehung des Tri-cyclo-pentadiens als Paradigma für alle folgenden Poly-

1) Liebigs Ann. Chem. 232, 348 [1886].

2) C. R. Acad. Sci., U. R. S. S., Ser. A 112, 945.

3) Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 553 [1896].

4) Ebenda 35, 4151 [1902].

5) Diese Ztschr. 22, 345 [1909].

6) Liebigs Ann. Chem. 447, 99 [1926].

7) Ebenda 467, 76 [1928].

8) Ebenda 485, 211 [1931].

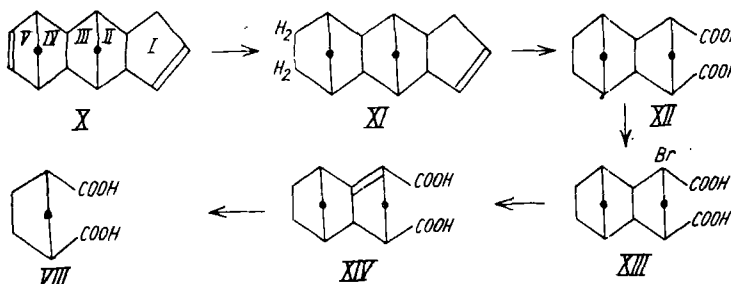
9) Helv. chim. Acta 7, 10 [1924].

10) Liebigs Ann. Chem. 446, 13 [1926].

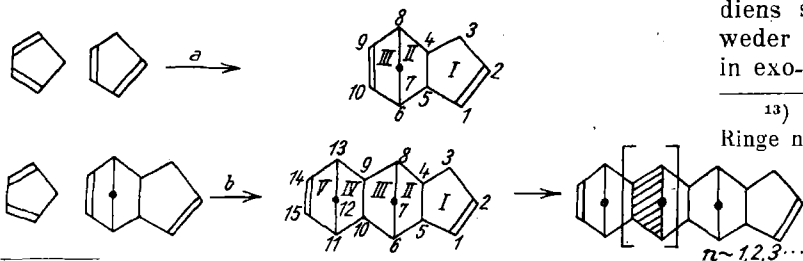
11) Ebenda 485, 228 [1931].

merisationsprozesse von ausschlaggebender Bedeutung ist, haben wir die Konstitution des trimeren Kohlenwasserstoffes in allen Einzelheiten festgelegt<sup>12)</sup>. Wir begnügen uns hier mit der Wiedergabe der Hauptstücke dieses Beweises.

Einen ersten Hinweis gab wieder die Phenylazidreaktion. Die rasche Hydro-triazolbildung deutete auch hier ein Bicycloheptensystem an, aber es blieb ungewiß, ob das addierende System der alte Ring III des Dimeren war, oder ob es sich bei der Addition neu gebildet hat. Die zweite Annahme erwies sich als zutreffend. Das



durch partielle Reduktion aus dem Trimeren (X) entstehende Dihydro-tri-cyclopentadien (XI) erleidet bei der energischen Oxydation vom Ring I her den gleichen Abbau, der beim Dimeren zur Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure führte. Dabei entsteht die Dicarbonsäure  $C_{12}H_{16}O_4$  (XII), die sich ihrerseits schrittweise über die gebromten und ungesättigten Zwischenstufen (XIII) und (XIV) zur Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure (VIII) abbauen läßt. Damit ist die Verknüpfung des zuletzt addierten dritten Cyclopentadiens mit dem ursprünglichen Dimeren klargelegt. Die Angliederung des dritten Cyclopentadiens ist eine 1,4-Addition des Monomeren an die Doppelbindung im Ring III des Dimeren (V). Da sich in ähnlicher Weise Argumente für die Konstitution des Tetra-cyclopentadiens beibringen lassen, bilden diese Ergebnisse den Schlüssel für das Verständnis des Aufbaues der ganzen polymer-homologen Reihe. Man erkennt sofort, daß dasjenige Strukturelement, das den Übergang von Di- in Tri-cyclopentadien vermittelt, nämlich die Bicycloheptendoppelbindung, bei der Bildung des Trimeren erneut auftritt, so daß von hier ab jede weitere Anlagerung die strukturelle Voraussetzung schafft für den nächsten Additionsprozeß. Die thermische Polymerisation des Cyclopentadiens beruht also auf zwei Reaktionen, und zwar einmal auf der partiellen 1,4-Addition zweier konjugiert ungesättigter Moleküle nach dem Schema der Dipentenbildung und der Diensynthese (a), zum anderen auf der Anlagerung eines konjugierten Systems an die isolierte Doppelbindung des Bicycloheptens (b).



<sup>12)</sup> Liebigs Ann. Chem. 496, 204 [1932].

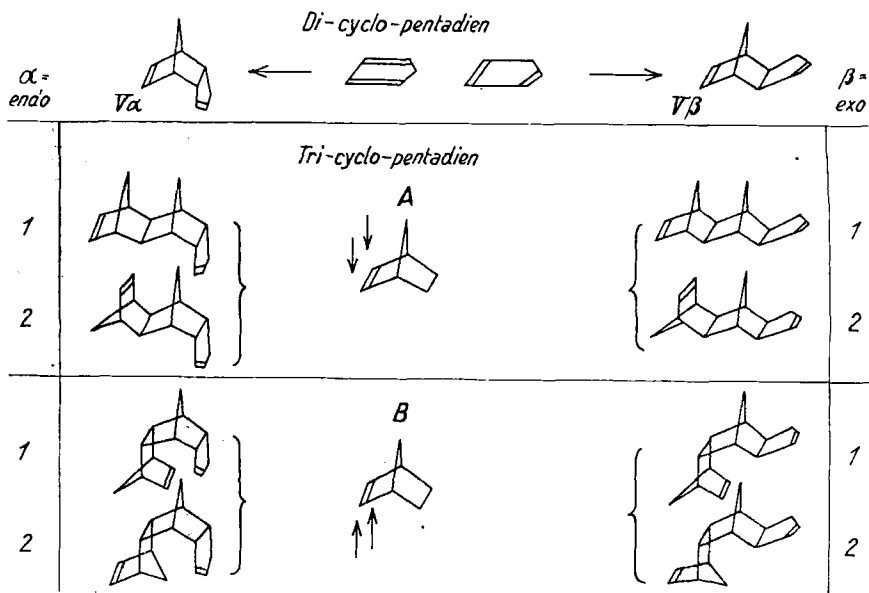
Jedes der entstehenden Polymeren besitzt also die Fähigkeit, ein weiteres Molekül zu addieren, und das Aufsteigen einer lückenlosen Reihe von Homologen findet lediglich eine Grenze an ihren physikalischen Eigenschaften, deren Löslichkeit vom Tetra-cyclopentadien an so rapid abnimmt, daß die Polymerisation praktisch beim Hepta-cyclopentadien ihr Ende erreicht.

### III. Die Reihe der $\beta$ -Isomeren.

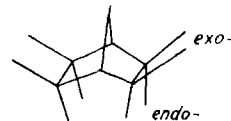
So übersichtlich die strukturellen Verhältnisse in der Reihe der Poly-cyclopentadiene liegen, so kompliziert erscheinen sie zunächst, wenn man auch ihre sterische Seite ins Auge faßt. Gehen wir von der Modellbetrachtung aus und übertragen das eben abgeleitete Strukturschema in den Raum, so erkennen wir, daß zwei stereoisomere Di- und nicht weniger als acht Tri-cyclopentadiene möglich sind.

In der folgenden Tabelle<sup>13)</sup> sind die sterischen Möglichkeiten nach den folgenden Gesichtspunkten geordnet.

Das monomere Cyclopentadien ist eben gebaut, und erst durch gegenseitige Aufrichtung zweier Moleküle bei der Addition entstehen dreidimensionale Gebilde. Je nach der Lage des Seitenringes I zur Brücke des Bicyclo-



heptens sind zwei Raumisomere möglich. Unter Benutzung der von J. Brecht<sup>14)</sup> in der Camphanreihe eingeführten Nomenklatur liegt der Seitenring I bei dem einen Di-cyclopentadien in endo- ( $V\alpha$ ), bei dem anderen in exo-Stellung ( $V\beta$ ).



Von den acht möglichen Trimeren gehören, was die Lage des Seitenringes I anbetrifft, je vier zum endo- bzw. exo-Typus (vertikale Kolonnen). Je nach der Lage des dritten an das Dimere herantretenden Cyclopentadiens sind weitere Unterteilungen vorzunehmen. Entweder die Addition des dritten Cyclopentadiens erfolgt in exo-Stellung, Hauptgruppe A, oder sie findet in endo-

<sup>13)</sup> Aus Gründen der Einfachheit sind trans-verknüpfte Ringe nicht berücksichtigt. Wegen der absoluten Starrheit des Bicycloheptensystems schon modellmäßig höchst unwahrscheinlich, sind sie auch durch die Ergebnisse des Abbaus, der — richtig geleitet — primär stets zu cis-Säuren führt, sicher ausgeschlossen.

<sup>14)</sup> J. prakt. Chem. 121, 153 [1929].

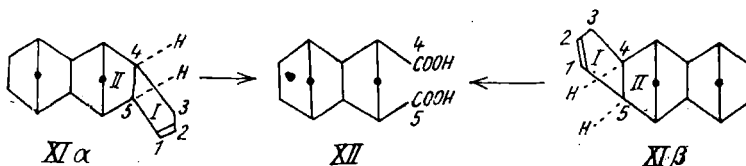
Stellung statt, Hauptgruppe B. Diese Hauptgruppen A und B lassen sich nun je nach der Lage der beiden Brücken zueinander nochmals unterteilen (jeweils Typus 1 und 2 bei A und B).

Während also die Konfigurationen der beiden Dimeren durch ihre Zugehörigkeit zum endo- oder exo-Typus eindeutig festliegen, sind zu einer vollständigen Charakteristik eines Tri-cyclo-pentadiens drei Angaben erforderlich:  $\alpha$  oder  $\beta$  für die Konfiguration des Ringes I, A oder B für die Lage des dritten Cyclo-pentadiens und schließlich 1 oder 2 für die Stellung der beiden Brücken zueinander.

Angesichts der vielen theoretischen Möglichkeiten war es besonders auffällig, daß von jedem Poly-cyclo-pentadien nur ein Vertreter bekannt war. Die Dimerisation bei Raumtemperatur führt ausschließlich zum Di-cyclo-pentadien von Krämer u. Spilker, und auch bei den höheren Homologen hat Staudinger die Entstehung von nur jeweils einem einzigen Typus als besonders bemerkenswertes Faktum hervorgehoben. Offenbar findet bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe eine weitgehende sterische Auslese statt. Hätte uns schon der Wunsch, die Gesetze dieser Auslese kennenzulernen, dazu bestimmt, die mühsame Konfigurationsbestimmung der bereits bekannten Polymeren zu versuchen, so wurde diese Aufgabe zur Notwendigkeit, als es gelang, ein zweites Tri-cyclo-pentadien (als partielles Reduktionsprodukt XI  $\beta$ ) zu isolieren<sup>18</sup>). Wir haben es als  $\beta$ -Tri-cyclo-pentadien von dem bereits bekannten  $\alpha$ -Isomeren Staudingers unterschieden.

Bei der Untersuchung der konfigurativen Beziehungen der beiden Kohlenwasserstoffe sind wir von einer Arbeitshypothese ausgegangen, die sich später als unrichtig erwiesen hat. Da sich, wie bereits hervorgehoben, Mono-cyclo-pentadien bei Zimmertemperatur nur zu einem und nicht zu beiden denkbaren Dimeren polymerisiert, lag die Annahme nahe, daß die Isomerie erst bei der Addition des dritten Cyclo-pentadien-Moleküls auftritt, daher innerhalb einer der vertikalen Reihen zu suchen sei, der stets ein und dasselbe Dimere zugrunde liegt. Das Experiment hat uns eines anderen belehrt.

Der oxydative Abbau des neuen Dihydro- $\beta$ -tri-cyclo-pentadiens (XI  $\beta$ ) führt über mehrere Zwischenstufen hinweg zu einer Säure  $C_{12}H_{16}O_4$ . Überraschenderweise erwies sich diese Säure als identisch mit dem Abbau-produkt der gleichen Formel aus Dihydro- $\alpha$ -tri-cyclo-pentadien.



Durch diesen Übergang ist die Beziehung des  $\alpha$ -Tri-cyclo-pentadiens zum  $\beta$ -Isomeren restlos klargelegt. Bei der Oxydation werden lediglich die Asymmetriezentren 4 und 5, die die Ringe I und II miteinander verknüpfen, vernichtet. Da hierbei die Isomerie der beiden Kohlenwasserstoffe verschwindet, muß ihre Verschiedenheit auf der sterischen Anordnung des Seitenringes I an dem im übrigen gleichen Rest beruhen. Diese Forderung wird nur erfüllt von den vier nebeneinander liegenden Isomerenpaaren der Tabelle, S. 838. Welches dieser vier Paare vorliegt, und wie innerhalb eines Paares die Zuordnung zum  $\alpha$ - oder zum  $\beta$ -Typus vorzunehmen ist,

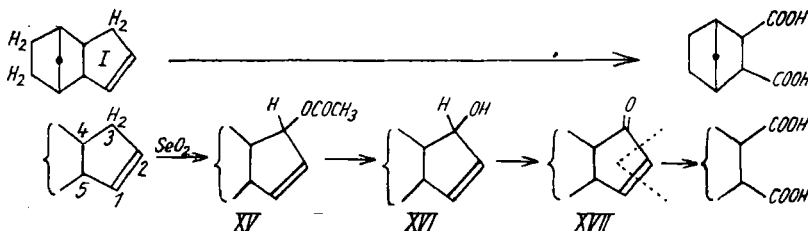
bleibt einer besonderen Beweisführung vorbehalten. Dagegen steht eine andere Konsequenz ohne weiteres fest.

Da das neue  $\beta$ -Tri-cyclo-pentadien nicht in die gleiche Vertikalgruppe obiger Anordnung hineingehört wie das  $\alpha$ -Isomere, so bleibt keine andere Möglichkeit, als anzunehmen, daß es sich von dem zweiten damals noch unbekannten ( $\beta$ )-Di-cyclo-pentadien ableitet, als dessen Abfangprodukt man es ansprechen muß. Diese Folgerung, die uns veranlaßte, die bereits von anderen Autoren vergeblich durchgeführte Suche nach einem zweiten Di-cyclo-pentadien wieder aufzunehmen, konnte keine überzeugendere Bestätigung erfahren als durch das Auffinden dieses unbekannten  $\beta$ -Di-cyclo-pentadiens<sup>19</sup>) in den Vorläufen, die bei der Darstellung der Tri-cyclo-pentadiene abfallen. Der Beweis, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Di-cyclo-pentadien tatsächlich stereoisomer im Sinne der Formeln (V  $\alpha$ ) und (V  $\beta$ ) miteinander sind, wird erst im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit der Konfigurationsfrage erbracht werden; hier sei nur das bisher Abgeleitete noch einmal zusammengefaßt. Es gibt zwei stereoisomere Di-cyclo-pentadiene, an die sich beim Übergang in die trimere Stufe ein drittes Cyclo-pentadien strukturell und sterisch in gleicher Weise anlagert.

Wenden wir uns nun dem Konfigurationsbeweis für die Lage des Seitenringes I in den Di- und Tri-cyclo-pentadienen zu.

IV. Der Abbau der Poly-cyclo-pentadiene mit seleniger Säure und der Nachweis ihrer konfigurativen Zugehörigkeit zur endo- ( $\alpha$ )- und exo- ( $\beta$ )-Reihe.

Die experimentelle Voraussetzung für die Durchführung dieses Beweises ist, wie sich weiter unten ergeben wird, ein Abbau der polymeren Cyclo-pentadiene vom Ring I her zu den entsprechenden Bernsteinsäuren, der unter Verlust des C-Atoms 2 vor sich gehen muß:



Dieser Abbau, der mit Hilfe der üblichen Oxydationsmittel nicht zu erreichen war, gelang erst, als wir die von Riley<sup>17</sup>) für die Oxydation reaktionsfähiger Methylen-gruppen empfohlene selenige Säure anwandten und in Abänderung des Originalverfahrens in Essigsäure-anhydrid zur Einwirkung brachten. In jedem Falle führte die Reaktion sehr glatt zu dem Acetat (XV) des erwarteten Alkohols (XVI). Nach erfolgter Verseifung entsteht daraus bei vorsichtiger Oxydation das Keton (XVII), das schließlich bei durchgreifender Oxydation mit Permanganat den angestrebten Abbau zur Bernsteinsäure erleidet. Da alle diese Übergänge mit guten Ausbeuten und nachweislich ohne Konfigurationsänderungen vor sich gehen, konnte nunmehr die Konfigurationsbestimmung von diesen Säuren her in Angriff genommen werden.

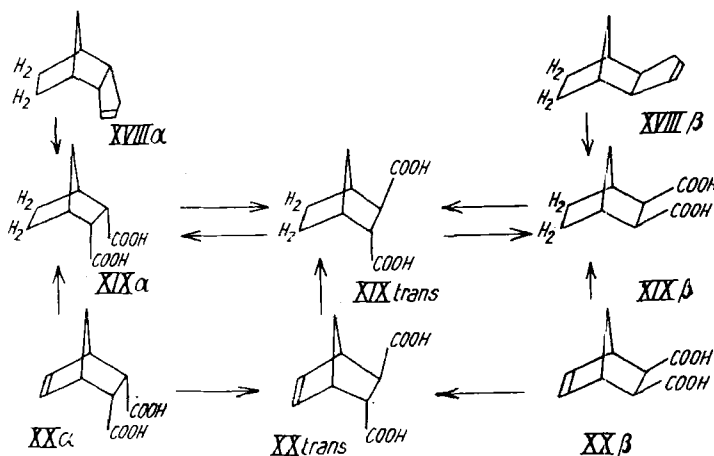
Im Fall der beiden Di-cyclo-pentadiene steht zunächst der Beweis für ihre Stereoisomerie im Sinne der Formeln (V  $\alpha$ ) und (V  $\beta$ ) noch aus. Er war mit Hilfe des neuen Abbauprozesses leicht zu erbringen. Aus den partiell reduzierten Kohlenwasserstoffen (XVIII a) und

<sup>18</sup>) Liebigs Ann. Chem. 504, 238 [1933].

<sup>17</sup>) J. chem. Soc. London 1932, 1875, und die H. Mitteilungen.

(XVIII  $\beta$ ) entstehen zwei cis-3,6-Endomethylen-hexahydro-phthalsäuren (XIX  $\alpha$ ) und (XIX  $\beta$ ), die bei der Umlagerung die gleiche trans-Säure (XIX trans) ergeben. Umgekehrt führt die Destillation dieser trans-Säure zu einem Gemisch der beiden cis-Anhydride. Die beiden Di-cyclo-pentadiene sowie ihre Hydrierungs- und Abbauprodukte, insbesondere die beiden cis-Säuren (XIX  $\alpha$ ) und (XIX  $\beta$ ), sind also endo-exo-isomer.

Die drei Abbausäuren (XIX  $\alpha$ , trans und  $\beta$ ) sind es nun, die zum Hauptteil des Beweisganges überleiten, indem sie die Verknüpfung mit den drei entsprechenden in  $\Delta^1$ -Stellung ungesättigten Säuren (XX  $\alpha$ , trans,  $\beta$ ) vermitteln, aus denen sie durch katalytische Reduktion leicht zu erhalten sind.



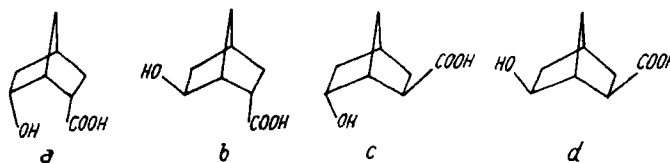
Von diesen drei ungesättigten Säuren waren zwei bereits bekannt. Die erste (XX  $\alpha$ ) entsteht bei der Addition von Maleinsäure an Cyclo-pentadien<sup>18)</sup>. Sie muß der  $\alpha$ -Reihe angehören, da sie bei der katalytischen Reduktion in die gleiche gesättigte  $\alpha$ -cis-Säure übergeht, deren Entstehung aus dem  $\alpha$ -Di-cyclo-pentadien wir soeben besprochen haben. Die Dimerisierung des Cyclo-pentadiens bei Raumtemperatur und die ebenfalls bei niedriger Temperatur erfolgende Addition von Maleinsäure-anhydrid an Cyclo-pentadien verlaufen sterisch in genau der gleichen Weise und führen ausschließlich zu dem gleichen ( $\alpha$  = endo) Typus.

Die zweite ungesättigte Säure (XX trans) stellt die trans-Form der ersten dar, aus der sie in der üblichen Weise durch Äthylatverseifung des cis-Esters zu erhalten ist.

Die dritte Säure, die  $\beta$ -cis-Form (XX  $\beta$ ), war unbekannt. Sie entsteht bei der Addition nicht und mußte auf einem Umwege dargestellt werden: Man addiert an das Anhydrid von (XX  $\alpha$ ) Brom, lagert die gebromte Säure in die trans-Form um und unterwirft diese schließlich der thermischen Zersetzung<sup>19)</sup>. Dabei erhält man ein Anhydrid, das mit dem ersten nicht identisch ist. Eliminieren man das Brom wieder, so entsteht die gesuchte ungesättigte  $\beta$ -cis-Säure (XX  $\beta$ ), die sich erwartungsgemäß in die gleiche trans-Säure umlagern läßt wie das  $\alpha$ -cis-Isomere (XX  $\alpha$ ). Damit sind alle drei für den Konfigurationsbeweis erforderlichen Isomeren dargestellt.

Der Beweis selbst beruht auf dem folgenden Prinzip: Erzeugt man an einem der beiden C-Atome der Doppelbindung in den drei Säuren eine OH-Gruppe, so steht diese sicher in  $\gamma$ -Stellung zu einer der Carboxylgruppen und wird daher zum Lactonringschluß neigen. Diese Tendenz erfährt aber durch die Starrheit des Moleküls eine starke Beeinträchtigung, denn unter den vier räum-

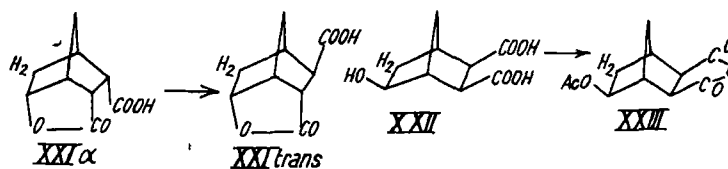
lichen Lagen, die Carboxyl und Hydroxyl zueinander einnehmen können, gibt es nur eine einzige ( $\alpha$ ), bei der ein Ringschluß möglich ist.



Jede andere Kombination (b–d) würde zu total verzerrten Modellen führen, deren Existenz nach den Vorstellungen der Spannungstheorie unwahrscheinlich ist.

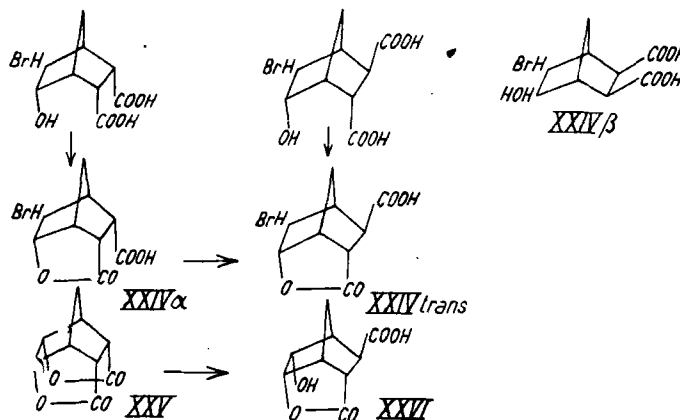
Von den Reaktionen, die wir zur experimentellen Prüfung dieser Vorstellungen herangezogen haben, sollen nur die beiden beschrieben werden, die die zu beweisenden sterischen Verhältnisse am einfachsten und überzeugendsten hervortreten lassen, nämlich die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindung der drei ungesättigten Säuren sowie ihre Bromierung in wäßriger Lösung.

Behandelt man die ungesättigten Säuren mit 50%iger Schwefelsäure, so lagern sich die Elemente des Wassers an die Doppelbindung an. Dabei liefern sowohl die  $\alpha$ -cis- (XX  $\alpha$ ) wie auch die trans-Säure (XX trans) quantitativ die Lactone (XXI  $\alpha$ ) und (XXI trans). In beiden Fällen wird man die primäre Entstehung der zugehörigen Oxy-säuren annehmen dürfen, die unter Lactonringschluß spontan Wasser verlieren. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der  $\beta$ -cis-Säure. Diese liefert bei der Hydratisierung die erwartungsgemäß stabile Oxy-säure (XXII), die wegen der ungeeigneten Lage von Carboxyl- und Hydroxylgruppe auch unter dem Einfluß wasserabspaltender Mittel nicht zur Lactonbildung befähigt ist. Vielmehr geht sie z. B. bei der Behandlung mit Acetylchlorid in ein acetyliertes Anhydrid (XXIII) über.



Dieses Verhalten der drei ungesättigten Säuren läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit der getroffenen sterischen Zuordnung aufkommen: Die Carboxyle der  $\alpha$ -cis-Reihe sind endo-, die der  $\beta$ -cis-Form exo-ständig. Die trans-Säure mit einem endo- und einem exo-ständigen Carboxyl nimmt eine Mittelstellung ein.

Zu dem gleichen Resultat führt die Bromierung der drei stereoisomeren ungesättigten Säuren in wäßriger



Lösung, bei der die Elemente der unterbromigen Säure angelagert werden. Von den drei hierbei entstehenden einfach gebromten Oxy-säuren gehen auch hier die beiden Verbindungen der  $\alpha$ -cis- und der trans-Reihe spielend

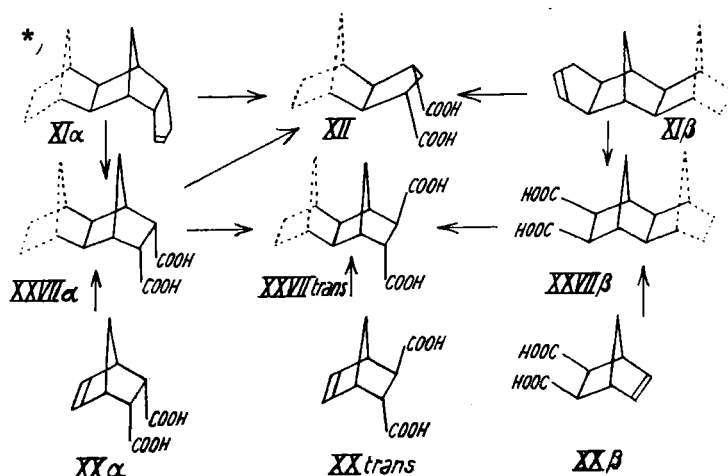
<sup>18)</sup> Diels u. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 111 [1928].

<sup>19)</sup> Alder u. Stein, ebenda 504, 247 [1933].

leicht in Lactone (XXIV  $\alpha$ ) und (XXIV trans) über, während die Oxybromsäure vom  $\beta$ -Typus (XXIV  $\beta$ ) wiederum durch Beständigkeit ausgezeichnet ist. Bei der  $\alpha$ -cis-Form (XXIV  $\alpha$ ) wird die endo-Stellung auch des zweiten Carboxyls besonders dadurch evident, daß die Hydrolyse des Broms mit Alkali zu dem interessanten, hochbeständigen Di-lacton (XXV) hinführt, dessen Formel durch die vier bei kleinster Raumerfüllung kondensierten Fünfringe auffällt.

Selbstverständlich gilt der Beweis für die Stellung der Carboxyle in den ungesättigten Säuren auch für ihre Reduktionsprodukte, die gesättigten Säuren (XIX  $\alpha$ , trans,  $\beta$ ), und da diese wiederum in durchsichtiger Weise aus den Di-cyclo-pentadienen erhalten werden, auch für die Lage des Ringes I bei den Kohlenwasserstoffen. Das  $\alpha$ -Di-cyclo-pentadien, das bei Raumtemperatur ausschließlich entsteht, hat endo-Konfiguration, das  $\beta$ -Isomere ist die entsprechende exo-Form. Danach haben wir uns den Verlauf der Dimerisierung so vorzustellen, daß sie prinzipiell in zwei Konkurrenzreaktionen verläuft, von denen die eine, die zur  $\alpha$ =endo-Form führt, bei normaler Temperatur außerordentlich viel schneller abläuft als die andere. Die Reaktion, die zur  $\beta$ =exo-Form führt, ist offenbar stärker temperaturabhängig und tritt erst bei höherer Temperatur in Erscheinung.

Durch den Konfigurationsbeweis für die Di-cyclo-pentadiene ist auch die Zuordnung der beiden Trimeren, jedenfalls was die räumliche Lage des Ringes I angeht, zum  $\alpha$ =endo- bzw.  $\beta$ =exo-Typus ermöglicht. Baut man die partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe XI  $\alpha$  und XI  $\beta$  wieder mit Hilfe der selenigen Säure ab, so erhält man die zu erwartenden zwei verschiedenen cis-Säuren (XXVII  $\alpha$ ) und (XXVII  $\beta$ ), die bei der Umlagerung die gleiche trans-Säure ergeben. Diese cis-Abbausäuren stehen in einer verblüffend einfachen Verbindung mit den ungesättigten Säuren, deren Konfiguration soeben abgeleitet wurde. Die Addition von Cyclo-pentadien an XX  $\alpha$ , XX trans und XX  $\beta$  und die Reduktion der drei Addukte führt nämlich zu den gleichen Säuren, wie sie auch durch Abbau der partiell hydrierten Trimeren (XI  $\alpha$ ) und (XI  $\beta$ ) erhalten werden.



\*) Die Lage des gestrichelt gezeichneten Cyclo-pentadien-moleküles ist zunächst willkürlich angenommen.

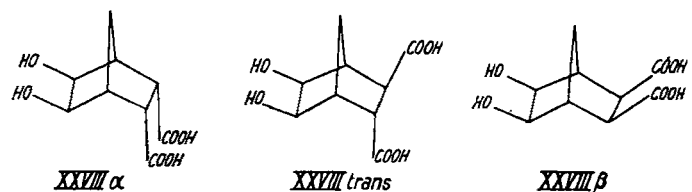
Dadurch ist auch das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Tri-cyclo-pentadien eindeutig mit den drei Säuren (XX) verknüpft und besitzt, was den Ring I angeht, deren Konfiguration. Dagegen ist die Anordnung des dritten Cyclo-pentadiens (A oder B, jeweils 1 oder 2 der Tabelle, S. 838) noch zu beweisen.

## V. Die Additionsrichtung an der Bicyclo-hepten-doppelbindung und die Konfiguration der Tri-cyclo-pentadiene.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der nächste und wichtigste Schritt der Konfigurationsbestimmung für das Tri-cyclo-pentadien die Entscheidung der Frage, ob die Addition des dritten Cyclo-pentadien-moleküls an die Bicyclo-hepten-doppelbindung in endo- oder in exo-Stellung erfolgt (entsprechend A oder B).

Nun ist uns gerade die Bicyclo-hepten-doppelbindung durch eine Reihe von Eigentümlichkeiten aufgefallen, die sie aus der Zahl der anderen Doppelbindungen hervorhebt. Ihr einzigartig dastehendes Additionsvermögen für Phenylazid wurde eingangs schon erwähnt, auf ihrer — für eine isolierte Doppelbindung ungewöhnlichen — Fähigkeit zur Addition von Dien-Kohlenwasserstoffen beruht die ganze thermische Polymerisation des Cyclo-pentadiens, und auch ihre Hydrierwärme hat sich vor kurzem<sup>20)</sup> als sehr hoch herausgestellt. Aber alle diese Besonderheiten werden durch ihr merkwürdiges sterisches Verhalten übertroffen. Wir haben nämlich gefunden, daß diese doppelte Bindung bei einer ganzen Reihe von Additionsreaktionen die Addenden stets nur in einer der beiden möglichen Richtungen (A oder B) aufnimmt, so daß immer nur ein Additionsprodukt entsteht, wo man deren zwei erwarten sollte. Wie bereits gezeigt wurde, folgt der Addend Cyclo-pentadien dieser Gesetzmäßigkeit sehr präzise, denn die Addition des Kohlenwasserstoffs an  $\alpha$ -Di-cyclo-pentadien sowie an die drei ungesättigten Säuren erfolgt — unabhängig von der Lage des Seitenringes I in (XI  $\alpha$ ) und (XI  $\beta$ ) sowie der Carboxyle in (XX  $\alpha$ ), (XX trans) und (XX  $\beta$ ) — stets einheitlich und immer in der gleichen Richtung, da sich alle Addukte letzten Endes auf die gleiche Säure C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (XII) zurückführen lassen, die noch das addierte dritte Cyclo-pentadien unversehrt enthält.

Andere Addenden, bei deren Aufnahme die gleiche ausgesprochene sterische Einseitigkeit zu beobachten war, sind naszierender Wasserstoff, Phenylazid und OH-Gruppen bei der Permanganat-oxydation nach Wagner<sup>21)</sup>. Eine vollständige Darstellung aller Umsetzungen ist aus Platzmangel nicht möglich und wird a. a. O. erfolgen. Hier sei nur ein übersichtliches Beispiel angegeben, das mit besonderer Deutlichkeit das Resultat der ganzen Untersuchung erkennen läßt. Genau so wie das Cyclo-pentadien werden auch die OH-Gruppen bei der Permanganatoxydation nach Wagner, die ja bekanntlich zu cis-Glykolen führt, nur in einer Richtung angelagert. So entsteht aus der  $\alpha$ -cis-Säure (XX  $\alpha$ ) eine Di-oxy-säure (XXVIII  $\alpha$ ), die mit Acetylchlorid ein zweifach acetyliertes Anhydrid liefert. In dieser Di-oxy-säure beweist das Ausbleiben jeglicher Lactonbildung, daß die OH-Gruppen sicher in exo-Stellung stehen, also offenbar von der Brücke her (nach Schema A) an die Doppelbindung herangetreten sind, da bei Addition in endo-Stellung das Di-lacton (XXV) entstehen müßte.



Ganz entsprechend erhält man aus der trans-Säure eine Di-oxy-trans-säure (XXVIII trans), die von Acetylchlorid nur acetyliert wird und auch keine Neigung zur

<sup>20)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 616 [1934].

<sup>21)</sup> Wahrscheinlich auch aktiver Sauerstoff.

Lactonbildung zeigt. Da die OH-Gruppen also sicher in exo-Stellung stehen, ist auch hier die Addition von der Brücke her erfolgt. Eine Addition in endo-Stellung müßte zu einem Oxy-lacton (XXVI) führen, das wir durch Umlagerung aus dem oben beschriebenen Di-lacton (XXV) erhalten haben. Davon entsteht aber bei der Permanganat-oxydation der ungesättigten trans-Säure (XX trans) keine Spur. Endlich entsteht auch aus der  $\beta$ -cis-Säure eine Di-oxy-säure von der Konfiguration (XXVIII  $\beta$ ). In allen drei ungesättigten Säuren erfolgt also die Addition der OH-Gruppen unabhängig von der Konfiguration der Carboxyle stets in der gleichen Richtung, und diese bevorzugte Richtung ist die von der Brücke her, die zur exo-Stellung der Addenden führt.

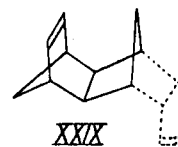
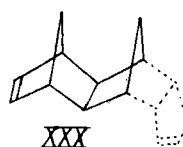
Es ist nun besonders hervorzuheben, daß sich auch für alle übrigen Addenden, bei denen sterische Selektivität auftritt, die gleiche Additionsrichtung nachweisen läßt. Will man nicht die Annahme machen, daß die ebenfalls streng selektiv und untereinander in der gleichen Richtung verlaufenden fünf Fälle der Cyclo-pentadien-addition gerade die umgekehrte Richtung bevorzugen wie alle übrigen Addenden, so kommt man zu dem Schluß, daß auch das Cyclo-pentadien in exo-Stellung addiert wird. Damit fallen in unserer Tabelle die beiden unteren Isomerenpaare (Schema B), die durch endo-Addition von Cyclo-pentadien an das Dimere zustande kommen würden, fort. Es ist nicht möglich, hier im einzelnen die Momente anzuführen, die es gestatten, diese Schlußweise weiter auszugestalten und zu vertiefen. Wir beschränken uns auf den Hinweis, daß auch die Modellbetrachtung zu dem gleichen Ergebnis führt, denn in den beiden unteren Formelpaaren für  $\alpha$ -Tri-cyclo-pentadien ( $\alpha B_1$  und  $\alpha B_2$ ) kommen die Enden der äußeren Ringe einander so nahe, daß einzelne nicht miteinander verbundene Kohlenstoffatome geringere Abstände voneinander aufweisen, als im Modell für die C—C-Bindungen festgelegt ist. Man darf wohl annehmen, daß solche Formen bei der Addition nicht bevorzugt gebildet werden, insbesondere dann

nicht, wenn sie, wie bei ( $\alpha B_1$ ), für die Angliederung weiterer Cyclo-pentadiene nach der gleichen Gesetzmäßigkeit keinen Raum mehr bieten.

#### VI. Die Lage der Brücken in den Tri-cyclo-pentadienen.

Mit der Feststellung, daß die Konfiguration der Tri-cyclo-pentadiene durch eins der beiden Formelpaare ( $A_1$ ) oder ( $A_2$ ) dargestellt wird, ist der Stand unserer heutigen Kenntnisse über die thermische Polymerisation des Cyclo-pentadiens gekennzeichnet. Innerhalb des Typus A bleibt noch die Entscheidung für die gegenseitige Lage der Brücken (1 oder 2) zu treffen. Für das  $\alpha$ -Tri-cyclo-pentadien etwa stehen noch die beiden Formeln (XXIX) und (XXX) zur Diskussion.

Auch diese letzte Alternative ist nunmehr einer Entscheidung zugänglich, deren experimentelle Durchführung zwar noch aussteht, die aber im Prinzip kurz angedeutet werden mag. Vergleicht man in beiden Raumformeln (XXIX) und (XXX) die Konfiguration des zuletzt gebildeten Bi-cyclo-hepten-systems, so erkennt man, daß die eine (XXIX) den (in der Zeichnung stark ausgezogenen) Rest des  $\alpha$ -, die andere (XXX) denjenigen des  $\beta$ -Di-cyclo-pentadiens enthält.



Gelingt es, das Tri-cyclo-pentadien bis auf diesen Rest abzubauen, so ist die Entscheidung zwischen (XXIX) und (XXX) auf die Konfiguration des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Di-cyclo-pentadiens zurückgeführt und damit die restlose Klärung des Verlaufs der thermischen Polymerisation des Cyclo-pentadiens gelungen; denn es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, daß die gleichen sterischen Gesetzmäßigkeiten, die den Übergang von Di- in Tri-cyclo-pentadien beherrschen, sich bei den folgenden — strukturell gleich verlaufenden — Additionen wiederholen. [A. 131.]

## Der Düngewert der westfälischen Steinkohlenaschen.

Von Dr. H. MÖNNIG.

(Eingeg. 6. Oktober 1934.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Westf. Berggewerkschaftskasse zu Bochum.)

Die düngenden Eigenschaften der Steinkohlenaschen sind eine schon lange bekannte Tatsache; besonders der Kleingärtner benutzt die durch den Rost fallende Asche, um sie im Garten vermischt mit Stallmist, Torf und Kompost als Düngemittel zu verwenden. Als man daran ging, die wirksamen Bestandteile der Aschen analytisch festzuhalten, mußte man die Erfahrung machen, daß die düngenden Faktoren nur in verhältnismäßig geringer Menge darin enthalten waren. Man schrieb daher die wachstumsfördernden Eigenschaften mehr dem physikalischen Einfluß der Aschen, wie Bodenauflockerung, zu.

Für den Pflanzenwuchs bedeutsam sind die wasser- und säurelöslichen Bestandteile der Aschen<sup>1)</sup>, da nur diese sich an der eigentlichen Düngung beteiligen; Lessing<sup>2)</sup> hat sie für die Gefügebestandteile einer Steinkohle ermittelt. Auf die Bedeutung der basenaustauschenden Mineralien habe ich bereits früher<sup>3)</sup> hingewiesen.

#### Zahlentafel 1.

Löslichkeit der Gefügebestandteile nach Lessing.

	Durchschnittl. Aschengehalt	wasser- löslich	HCl- löslich	HCl- unlöslich
	%	%	%	%
Vitrit . . .	1,1	69,52	20,46	10,02
Clarit . . .	1,2	65,24	17,86	16,90
Durit . . .	6,2	3,48	23,81	72,71
Fusit . . .	15,5	16,57	71,38	12,05

Vitrit und Clarit enthalten viele wasserlösliche, alkalische Verbindungen, die aus den kohlebildenden Pflanzen stammen, Durit enthält meist unlösliche, eingeschwemmte und eingewehte mineralische Substanzen und Fusit viel säurelösliche, infiltrierte Carbonate und Phosphate.

Kreulen<sup>4)</sup> hat ähnliche Untersuchungen angestellt und aus den Aschenrückständen von 4000 Ruhrkohlenproben eine Durchschnittsprobe zur Analysierung gezogen. Er stellte folgendes fest: löslich in Wasser: 4,8%; löslich in Salzsäure: 41,0%; unlöslich in Salzsäure 54,2%.

<sup>4)</sup> Kreulen, Brennstoff-Chem. 24, 399 [1928].

<sup>1)</sup> Über die in der Steinkohlenasche enthaltenen Verbindungen vgl. Muck, Die Chemie der Kohle, Leipzig 1916, S. 123.

<sup>2)</sup> Lessing, Brennstoff-Chem. 9, 135 [1922].

<sup>3)</sup> Mönnig, diese Ztschr. 46, 691 [1933].