

44. Ernest Harold Farmer und Frank Louis Warren:
Über die Eigenschaften konjugierter Verbindungen: die additive
Bildung von Cyclohexenen (eine Erwiderung).

Ans d. Imperial College of Science and Technology, London.
 (Eingegangen am 4. Dezember 1929.)

Da Diels und Alder in einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ implicite ihre Unzufriedenheit über die Veröffentlichung unserer VII. Mitteil. dieser Reihe²⁾ ausdrücken, so scheinen uns noch einige Bemerkungen zu diesem Gegenstand angebracht.

Während der eine von uns damit beschäftigt war, die Einwirkung von bekannten und mutmaßlichen Addenden auf Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zu untersuchen, wobei auf die Auffindung von zuverlässigen Proben zur Charakterisierung und Feststellung der Homogenität von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen besonderes Gewicht gelegt wurde (als notwendige Vorstudie zur Untersuchung der Alkylierung und der Wirkung des Ringschlusses auf gewisse physikalische Eigenschaften von konjugierten Substanzen), veröffentlichten Diels und Alder einen Bericht über die Addition von Acrylsäure-äthylester, Maleinsäure-anhydrid und ähnlichen Substanzen an verschiedene Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen. Dieser Bericht erschien unter dem Titel: „Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe, I. Mitteil.“³⁾. Der darin beschriebene fundamentale additive Vorgang ist offenbar von höchster Bedeutung, und zwar nicht nur als Mittel zur Ausführung von Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe, sondern auch deshalb, weil er wahrscheinlich das beste bis jetzt aufgefundene Mittel liefern wird, um die butadien-ähnlichen Kohlenwasserstoffe zu charakterisieren.

Die den Additionsverbindungen zugeschriebenen Konstitutionen waren von gleichem Typus: Alle wurden als Cyclohexene aufgefaßt, die sich „durch Öffnen der Doppelbindung des ungesättigten Anhydrids (oder eines ähnlichen Addenden) und Angliederung der dadurch frei gewordenen Valenzen in 1,4-Stellung an den reagierenden Kohlenwasserstoff“ bilden. Merkwürdigweise blieb jedoch die Annahme dieser Struktur in erheblichem Ausmaße ungestützt durch experimentelle Beweise.

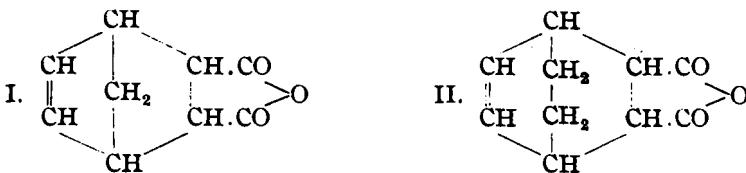
Im Hinblick auf die weitgehende polare Verschiedenheit der verwendeten Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen und die im hiesigen Laboratorium mit entsprechenden sich spaltenden Addenden erhaltenen Resultate erschien uns die für die Additionsprodukte angenommene strukturelle Gleichartigkeit merkwürdig und die in so bestimmter Weise gegebene Erklärung des Additionsmechanismus zum mindesten gewagt. In einer Reihe von Versuchen untersuchten wir mit Hilfe einiger, in unserem Besitz befindlicher Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, ob die Bildung von Verbindungen mit der angenommenen Cyclohexen-Struktur sicher und ausschließlich stattfindet. Zwar wurde kein Grund gefunden, irgendeine der angenommenen Formeln zu verwerfen, doch konnte auch bei mehreren Beispielen ein direkter strenger Konstitutions-Beweis nach den von uns angewandten Methoden nicht erbracht werden. Mit Bezug hierauf sei erwähnt,

¹⁾ B. 62, 2087 [1929].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 897.

³⁾ A. 460, 98 [1928].

daß die Werte für den Parachor der tricyclischen Verbindungen aus Cyclopentadien ($P = 335.5$, ber. 335.1) und 1,3-Cyclohexadien ($P = 371.3$, ber. 369.3), die Dr. S. Sugden zu der Zeit freundlicher Weise für uns bestimmte, mit den Formeln I bzw. II in Übereinstimmung stehen.



Unsere Untersuchungen wurden noch in einer anderen Richtung weiter ausgedehnt, nämlich auf die Feststellung, ob geometrisch-isomere Substanzen befähigt sind, dasselbe cyclische Additionsprodukt zu liefern. Von dieser Fähigkeit hängt nämlich die Bedeutung des Maleinsäure-anhydrids als allgemein anwendbares Reagens auf die Homogenität von Kohlenwasserstoff-Proben ab. Da die Ungewissheit betreffs der Homogenität lange Zeit ein Nachteil bei bestimmten Arten von Arbeiten mit konjugierten Kohlenwasserstoffen war, so erschien die Feststellung einer zuverlässigen Probe darauf im höchsten Grade erwünscht.

Die von uns erhaltenen Resultate wurden zum Teil in der Englischen Chemischen Gesellschaft vorgetragen, vor ihrer Veröffentlichung wurde jedoch ein zusammenfassender Auszug an Hrn. Prof. Diels gesandt. Als wir hörten, daß zwei weitere Arbeiten über Additionsreaktionen (Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe, II. und III. Mitteil.) im Druck waren, zögerten wir die Veröffentlichung unserer Arbeit hinaus, um den oben erwähnten Arbeiten die Priorität des Erscheinens zu überlassen. Außerdem wurden die Versuche über die Anwendung von Substanzen mit der Gruppe .OH:CH.CO. als Addenden, die von dem einen von uns vor dem Erscheinen der ersten Veröffentlichung von Diels und Alder begonnen worden waren, unterbrochen.

Wir wollten die Grundlagen für die von den deutschen Autoren gemachten Angaben über einen Gegenstand, der auch für uns von großem Interesse ist, prüfen. Ihren Wunsch, allein die von ihnen gemachte Entdeckung weiter auszuarbeiten, werden wir respektieren; das augenscheinliche Verlangen jedoch, daß wir auf jede Verwendung einer so wertvollen Reaktionskomponente wie Maleinsäure-anhydrid verzichten sollten, betrachten wir als zu weitgehend.