

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 9

S. 1697—2100

KURT ALDER und OTTO ACKERMANN

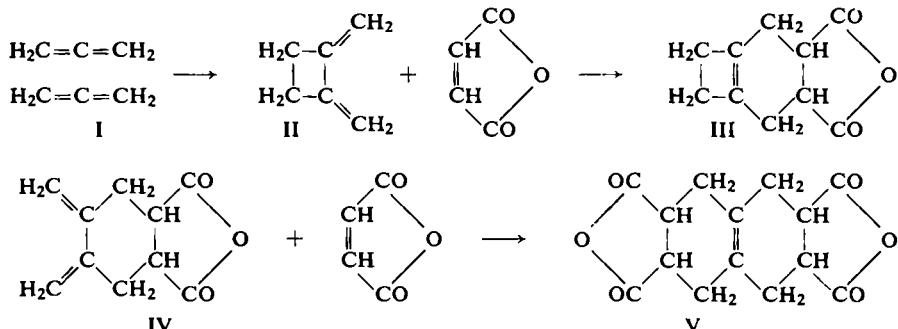
ÜBER DIE BILDUNG VON VIERGLIEDRIGEN RINGEN BEI DER ADDITION VON MALEINSÄURE-ANHYDRID AN ALLENE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 6. Mai 1957)

Bei der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Allene findet die Bildung von viergliedrigen Ringen statt, eine Additionsform, wie sie bei Anlagerungen von Maleinsäure-anhydrid bislang noch nicht beobachtet worden ist. Daneben entstehen auch Addukte des Acetylen-Typus durch En-Synthese an C-1 oder C-3 des Allen-Systems. Sind die Voraussetzungen dafür gegeben (durch die Anwesenheit eines H-Atoms an einem zur Allen-Gruppierung α -ständigen C-Atom), so setzt auch an C-2 eine En-Synthese ein, der eine echte Dien-Synthese folgt. — Beim unsubstituierten Allen ist das Bild der Addition von Maleinsäure-anhydrid dadurch kompliziert, daß dort die normalen, d. h. unter Bildung von Acetylen- und Cyclobutanderivaten verlaufenden Additionen von der Dimerisation des Kohlenwasserstoffs mit nachfolgender Dien-Synthese begleitet sind. — Total aromatisch substituierte Allene wie Tetraphenyl-allen oder Diphenyl-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-allen reagieren — mutatis mutandis — als Abkömmlinge des Styrols.

Vor kurzem¹⁾ konnten wir über die Bildung eines Additionsproduktes von 2 Moll. Maleinsäure-anhydrid an 2 Moll. Allen (I) berichten. Seine Konstitution ließ erkennen, daß der Vorgang durch eine Dimerisation des Kohlenwasserstoffes zum

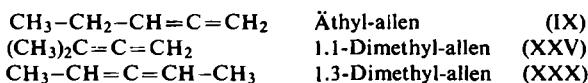


¹⁾ K. ALDER und O. ACKERMANN, Chem. Ber. 87, 1567 [1954].

1,2-Dimethylen-cyclobutan (II) eingeleitet wurde. Die Aufnahme des Maleinsäure-anhydrides erfolgt durch eine Dien-Synthese II → III. Das Addukt III erleidet unter den Versuchsbedingungen eine thermische Isomerisation zum Dien IV, das schließlich ein zweites Molekül Maleinsäure-anhydrid unter Bildung von V addiert.

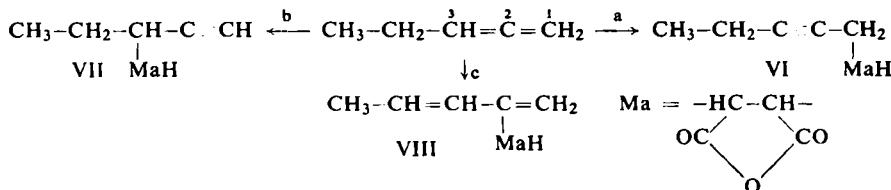
Kürzlich haben A. T. BLOMQUIST und A. VERDOL²⁾ diese Interpretation einer Nachprüfung unterzogen und sie bestätigt gefunden, wobei ihnen die Isolierung des Zwischenproduktes III der Reaktionsfolge gelang. Inzwischen haben wir die Untersuchung der Reaktion des Maleinsäure-anhydrides mit Allen weiter verfolgt und sind darüber hinaus vor allem beim Studium einfacher Homologer des Allens zu erweiterten Einsichten in die Eigenart dieser Vorgänge gelangt, über die hier berichtet wird.

Als Objekte der Untersuchung dienten — neben dem Allen (s. weiter unten Abs. IV) — die drei Isomeren:



I. ÄTHYL-ALLEN

Für Additionen von Maleinsäure-anhydrid an ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind bislang zwei Additionsformen bekanntgeworden, die Dien-Synthese und die indirekt substituierende Addition (En-Synthese)³⁾. Die zuerst genannte scheidet für die Allen-Kohlenwasserstoffe aus, jedenfalls als primär erfolgender Akt. Wendet man das Schema der zweiten darauf an, so gelangt man in dem als Beispiel gewählten Falle des Äthyl-allens zu folgendem Bild:



Je nachdem, ob die Addition an den Zentren C-1, C-3 oder C-2 des Allen-Systems einsetzt, sind die Addukte VI, VII oder VIII zu erwarten, von denen die beiden ersten der Acetylen-Reihe angehören, während das dritte ein Dien vorstellt und Anlaß gibt zu einer nachfolgenden Dien-Synthese. Soweit die formale Betrachtung, wie sie sich aus einer Übertragung bekannter Erfahrungen auf Allen-Kohlenwasserstoffe ergibt.

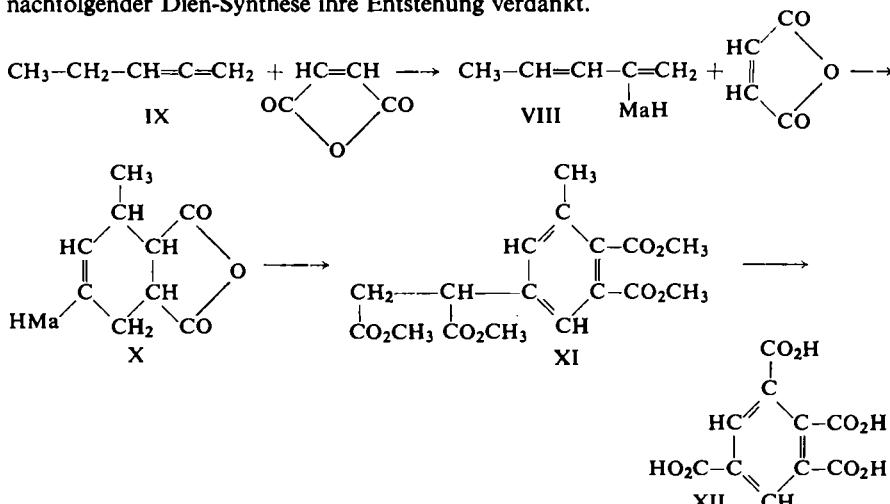
Das Experiment zeigt, daß das Schema a, b und c für die Additionen von Maleinsäure-anhydrid an Allene tatsächlich gilt, daß es jedoch unvollständig ist und die Hauptvorgänge noch nicht erfaßt.

Wir beschreiben die Verhältnisse zunächst am System Äthyl-allen und Maleinsäure-anhydrid, dessen Untersuchung am weitesten fortgeschritten ist. Die Vereinigung der Komponenten zu definierten Verbindungen vollzieht sich bei 50 stdg. Erhitzen auf 145–150° in einer Gesamtausbeute von annähernd 50%.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 109 [1956].

³⁾ Zusammenfassung bei K. ALDER und M. SCHUMACHER, Chem. Ber. 87, 447 [1954].

Aus dem Reaktionsgut scheidet sich eine Verbindung kristallinisch ab, die die Komponenten Äthyl-allen (IX) und Maleinsäure-anhydrid im Verhältnis 1:2 aufweist. Es hat sich zeigen lassen, daß diese Verbindung einer Reaktion nach c mit nachfolgender Dien-Synthese ihre Entstehung verdankt.



Die Konstitution X folgt aus dem Ergebnis der Dehydrierung des Esters (entspr. X), die zu XI führt, dessen Oxydation mit Salpetersäure die Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) (XII) (Prehnitsäure) ergibt.

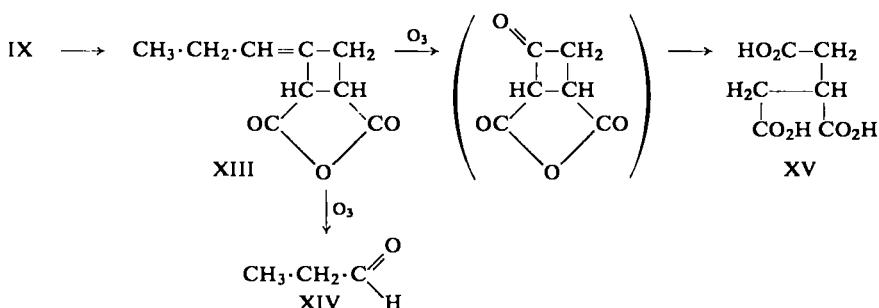
Wird das Rohprodukt, wie es aus der Addition von Äthyl-allen an Maleinsäure-anhydrid hervorgeht, nach Abtrennung des kristallinen Anteils im Feinvakuum destilliert, verestert und anschließend i. Vak. an der Drehbandkolonne destilliert, so erhält man neben zwei Fraktionen, von denen sogleich noch die Rede sein wird, zwei weitere Anteile, deren Untersuchung ergab, daß es sich um die beiden nach a und b zu erwartenden Verbindungen der Acetylen-Reihe VI und VII handelt. Beide Verbindungen stellen nur einen geringen Anteil der Gesamtausbeute dar. Der nur in sehr geringer Quantität auftretende Typ VII ist vorerst nur spektroskopisch an der C-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 3295 cm^{-1} nachgewiesen worden.

Die katalytische Hydrierung des Dimethylesters (entspr. VI) führt bei einem Verbrauch von 4 Atomen Wasserstoff zum n-Pentyl-bernsteinsäure-dimethylester.

Für das Hauptprodukt der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Äthyl-allen und ein weiteres, mengenmäßig dahinter zurückbleibendes Reaktionsprodukt ließ sich der Nachweis führen, daß die Bildung nicht im Rahmen des seinerzeit entworfenen Additionsschemas⁴⁾ vor sich geht, daß vielmehr hier eine neue, für die Anlagerung des Maleinsäure-anhydrids an Kohlenwasserstoffe noch nicht beobachtete Reaktionsweise in Erscheinung tritt, die gegenseitige Aufrichtung zweier Doppelbindungen unter Entstehung von 4gliedrigen Ringen.

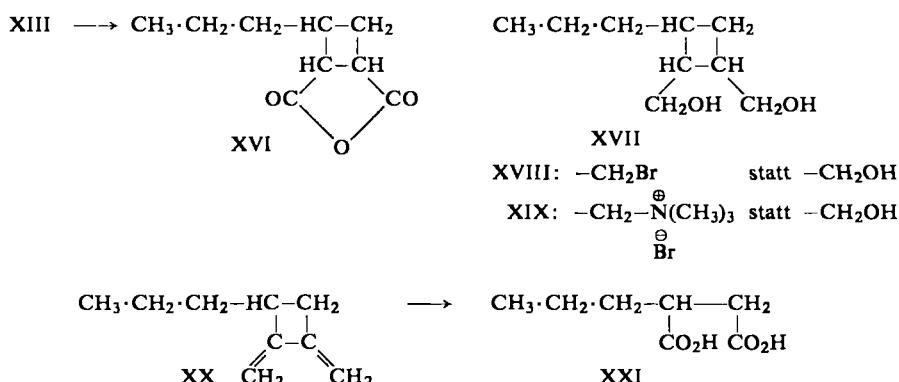
⁴⁾ K. ALDER, Neuere Entwicklung der Dien-Synthese, in: XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Zürich 1955. Experientia Suppl. II (Birkhäuser Verlag, Basel 1955).

Für die Konstitution XIII des Hauptproduktes der Addition von Maleinsäure-anhydrid an Äthyl-allen lassen sich die nachfolgenden Argumente ins Feld führen.



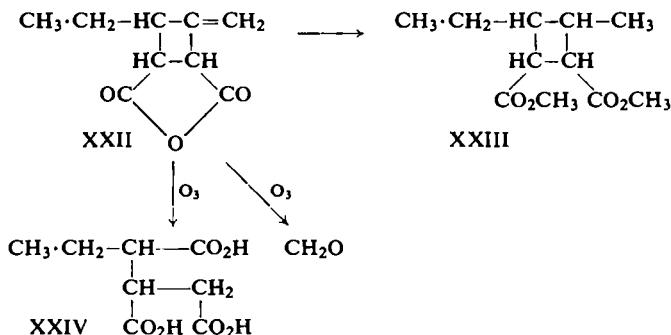
Der Abbau mit Ozon liefert Propionaldehyd (XIV) und Tricarballylsäure (XV). Ein solcher Befund wäre zwar auch mit der Struktur VI in Einklang zu bringen. Diese Deutungsmöglichkeit scheidet jedoch — von anderen Einwänden wie z. B. dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung ganz abgesehen — auch deshalb aus, weil sich das weiter unten (Abs. II) zu beschreibende Addukt aus 1,1-Dimethyl-allen an Maleinsäure-anhydrid bei der Ozonisation analog verhält, d. h. Aceton und Tricarballylsäure ergibt. Dort aber ist eine Acetylen-Struktur entspr. VI aus konstitutiven Gründen ausgeschlossen.

Von unseren weiteren Bemühungen um die Aufklärung der Konstitution XIII für das Hauptaddukt aus Äthyl-allen und Maleinsäure-anhydrid ist die katalytische Hydrierung anzuführen, bei der nur zwei Wasserstoffatome unter Bildung von XVI aufgenommen werden. Der gesättigte Dimethylester (entspr. XVI) ergibt bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die Diolverbindung XVII, die sich in bekannter Weise über die Stufen des Dibromides XVIII und der quartären Ammoniumverbindung XIX in ein Diolefin XX überführen lässt, dessen Oxydation mit Ozon schließlich n-Propyl-bernsteinsäure (XXI) ergibt.



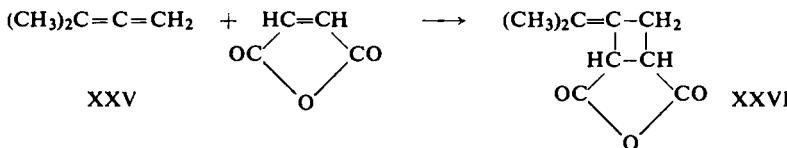
Das Ergebnis legt die Atome C-1 und C-2 als Additionszentren des Äthyl-allens und damit die Struktur eines Cyclobutan-Abkömlings (XIII) für das Hauptprodukt der Addition von Maleinsäure-anhydrid an den Kohlenwasserstoff fest.

Das in geringerer Menge anfallende Reaktionsprodukt hat die Struktur XXII. Es läßt sich als Dimethylester katalytisch hydrieren, wobei die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge verbraucht wird. Die hydrierte Verbindung XXIII erweist sich als gesättigt. Der Abbau mit Ozon liefert neben Formaldehyd α -Äthyl-tricarballylsäure (XXIV). Das Vorhandensein einer semicyclischen Methylengruppe wird durch folgende Banden: $\nu_{-\text{CH}_2}$ 3100 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1681 cm^{-1} , $\nu_{-\text{CH}_2}$ (wagging) 890 cm^{-1} , im IR-Spektrum bestätigt, offenbar handelt es sich auch hier um ein Cyclobutan-Derivat.

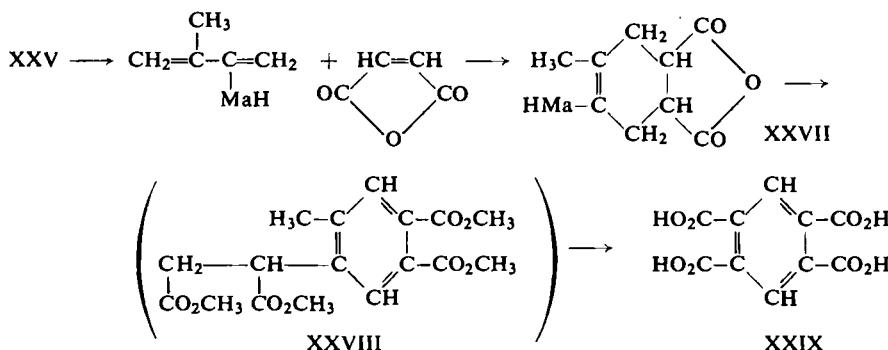


II. 1,1-DIMETHYL-ALLEN

Von der Addition des 1,1-Dimethyl-allens (XXV) an Maleinsäure-anhydrid war in anderem Zusammenhang bereits kurz die Rede. Dem Hauptprodukt dieser Anlagerung kommt die Struktur XXVI zu. Sein Abbau ergibt neben Aceton Tricarballylsäure.



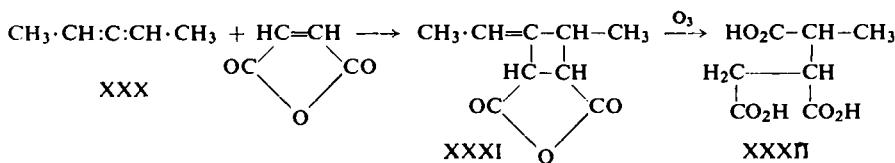
Auch ein Addukt XXVII von 2 Moll. Maleinsäure-anhydrid an den Kohlenwasserstoff wurde hier als Nebenprodukt aufgefunden, zweifellos das Pendant zu X in der Reihe des Äthyl-allens.



Der Abbau von XXVII durch Dehydrierung und nachfolgende Oxydation zu Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5) (Pyromellitsäure) (XXIX) stellt diese Aussage sicher.

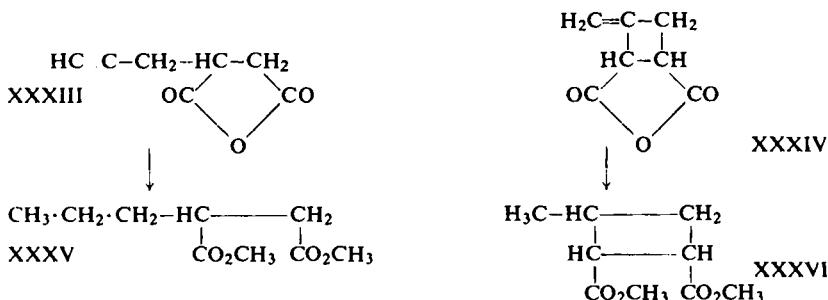
III. 1,3-DIMETHYL-ALLEN

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an die isomeren Kohlenwasserstoffe Äthyl-allen und 1,1-Dimethyl-allen haben wir ergänzt durch das Studium des dritten Isomeren, des 1,3-Dimethyl-allens (XXX). Die höhere Symmetrie des Kohlenwasserstoffes lässt hier übersichtlichere Verhältnisse voraussehen. Bei unserem Studium haben wir bisher nur ein Addukt an Maleinsäure-anhydrid isoliert, dem ohne Zweifel auch die Struktur eines Cyclobutan-Derivates XXXI zukommt. Die katalytische Hydrierung des Adduktes, die schon nach dem Verbrauch von nur zwei Atomen Wasserstoff zur Absättigung führt, sowie der oxydative Abbau, der α -Methyl-tricarballylsäure (XXXII) ergibt, zeigen die Analogie zu den Verhältnissen beim Äthyl-allen und beim 1,1-Dimethyl-allen.



IV. ALLEN

Die in der Reihe des Äthyl-allens und seiner Isomeren gewonnenen Erkenntnisse haben uns veranlaßt, das Verhalten von Allen selbst näher zu studieren. Dabei stellte sich heraus, daß neben dem bisher mitgeteilten¹⁾ Ergebnis, wonach der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid eine Dimerisation des Kohlenwasserstoffes vorangeht, auch Additionen an das monomere Allen stattfinden. Hierbei konkurrieren die Bildung eines Acetylen-Systems XXXIII mit derjenigen eines Cyclobutan-Derivates XXXIV.



Die beiden Additionsprodukte⁵⁾, die hierbei in etwa gleicher Quantität entstehen, lassen sich unschwer mit Hilfe des Silbersalzes der Acetylen-Komponente voneinander trennen. Die Existenz dieses Acetylids ist gleichzeitig beweisend für die Konstitution des Adduktes XXXIII.

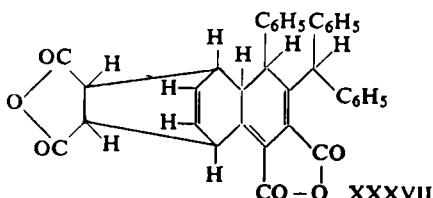
⁵⁾ A. SIEKMANN, Diplomarb. Köln 1957.

Die Strukturen erfahren eine Bestätigung durch die IR-Spektren, welche in dem einen Fall die für die Acetylen-Verbindung charakteristischen Banden $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 3290 cm⁻¹, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2113 cm⁻¹, im anderen Falle die für die semicyclische Doppelbindung zu erwartenden Frequenzen $\nu_{=\text{CH}_2}$ 3103 cm⁻¹, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1678 cm⁻¹, $\nu_{=\text{CH}_2}$ (wagging) 890 cm⁻¹ aufweisen.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das Adduktgemisch XXXIII + XXXIV ca. 3 Atome Wasserstoff auf. Die Trennung der anfallenden isomeren Perhydro-Verbindungen gelingt leicht durch fraktionierte Feindestillation ihrer Dimethylester XXXV und XXXVI. Das niedriger siedende Isomere XXXV konnte nach der Verseifung durch Mischprobe als n-Propyl-bernsteinsäure identifiziert und die Konstitution der Verbindung XXXVI durch Vergleich mit einem Präparat anderer Herkunft⁶⁾ als 3-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) gesichert werden.

V. TOTAL ARYLIERTE ALLENE

Im Zusammenhang mit den Befunden bei den Additionen in der Gruppe aliphatisch substituierter Allene wurde auch das Tetraphenyl-allen und 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-allen auf ihr Verhalten dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber untersucht. Beide Allen-Typen addieren mit großer Leichtigkeit und mit guten Ausbeuten.



Die wohldefinierten Addukte enthalten 2 Moleküle Maleinsäure-anhydrid auf ein Molekül Allen. Das Ergebnis ihrer näheren Bearbeitung⁷⁾, deren Darstellung an anderer Stelle erfolgen wird, läßt erkennen, daß hier keine Analogie zu den oben beschriebenen Vorgängen vorliegt. Vielmehr zeigen diese Systeme die Reaktionsweise des Styrols, genauer diejenige des α -Phenylstyrols. Die zweite Doppelbindung der Allen-Gruppierung nimmt am Additionsakt nur insofern teil, als sie hierbei eine charakteristische Verschiebung erleidet.

Wir beabsichtigen, das Studium der Addition von Maleinsäure-anhydrid und anderen Philodienen an Allene fortzusetzen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK sowie die FARBENFABRIKEN BAYER haben sie durch Überlassung von Chemikalien unterstützt. Auch ihnen gebührt unser Dank.

6) J. SCHLEGEL, Diplomarb. Köln 1957.

7) W. SCHRÖDER, Dissertat. Köln 1953; U. DÖLLING, Dissertat. Köln 1956; W. SPANKE, Dissertat. Köln 1956.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Äthyl-allen (IX)

Die Darstellung des Äthyl-allens erfolgt in Anlehnung an die von G. F. HENNION und J. J. SHEEHAN⁸⁾ gegebene Vorschrift für Hexadien-(1,2).

Aus Propionaldehyd und Natriumacetylen entsteht in 60-proz. Ausbeute Pentin-(1)-ol-(3) vom Sdp.₈₀ 69°.

Das entsprechende Chlorid siedet bei 70°/120 Torr (Ausb. 75%) und wird durch Reduktion mit Zn-Cu-Pulver in Äthyl-allen übergeführt, das durch Destillation über eine Drehbandkolonne rein erhalten wird. Sdp.₇₆₃ 44°. Das IR-Spektrum bestätigt die Allen-Gruppierung $\nu_{C=C} 1063 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{-CH_2(\text{wagging})} 851 \text{ cm}^{-1}$.

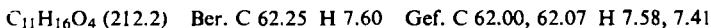
Äthyl-allen und Maleinsäure-anhydrid: 15 g *Kohlenwasserstoff IX* werden mit 20 g *Maleinsäure-anhydrid* in 30 ccm absol. Benzol gelöst und 50 Stdn. im Bombenrohr auf 145–150° erhitzt. Die anschließende Feinvakuum-Destillation ergibt neben unverändertem Ausgangsmaterial 16 g Addukt vom Sdp._{0.03} 86° (47% d. Th.).



Aus dem zum Teil verharzten Rückstand werden 2 g 2:1-Addukt isoliert (s. weiter unten).

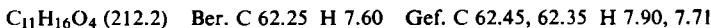
Dimethylester: 60 g vorstehenden *Anhydrids* werden mit 300 ccm *Methanol* und 10 ccm konz. Schwefelsäure 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man dampft das überschüssige Methanol zum größten Teil im schwachen Vak. ab und trägt das Reaktionsprodukt in Wasser ein, wobei sich der Ester abscheidet. Er wird in Äther aufgenommen, entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man durch Destillation über eine Drehbandkolonne folgende Fraktionen:

a) *1-Äthyl-2-methylen-cyclobutan-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester (entspr. XXII):* Sdp.₇₋₈ 120° (Ausb. etwa 25% d. Th.).



b) *1-Äthyl-propin-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureester (entspr. VII):* Sdp.₇₋₈ 122° (Ausb. etwa 5% d. Th. geschätzt).

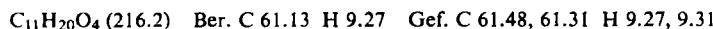
c) *1-Propylenidien-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (entspr. XIII):* Sdp.₇₋₈ 126° (Ausb. etwa 52% d. Th.).



d) *Pentin-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureester (entspr. VI):* Sdp.₇₋₈ 128° (Ausb. etwa 17% d. Th.).



n-Pentyl-bernsteinsäureester: Man löst 8 g *[Pentin-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureester (entspr. VI)]* in 80 ccm Essigester und hydriert in Gegenwart von fein verteilem Platin. Die für eine Drei-fachbindung berechnete Menge *Wasserstoff* wird innerhalb von 4 Stdn. aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der hydrierte Ester i. Vak. destilliert. Sdp.₈ 120°. Das IR-Spektrum des Esters ist identisch mit dem Spektrum von *n-Pentyl-bernsteinsäureester* anderer Herkunft⁹⁾.



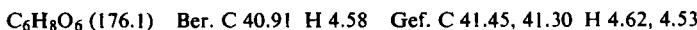
⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 1964 [1949].

⁹⁾ Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Bereitung der *n*-Propyl-bernsteinsäure, s. Anm.¹¹⁾.

I-Propyliden-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (XIII)

Ozonabbau: 6 g *Anhydrid XIII* werden in 100 ccm Essigester gelöst, auf -15° abgekühlt und mit einem 4-proz. Ozonstrom behandelt. Nach 7–8 Stdn. ist die Oxydation beendet.

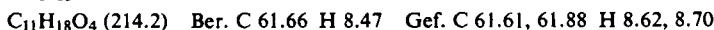
Ein Teil der Lösung wird nach Zusatz von 20 ccm Wasser und 5 ccm Perhydrol 24 Stdn. geschüttelt. Dann lässt man den Essigester und den größten Teil des Wassers an der Luft abdunsten. Der Rückstand wird auf dem Wasserbad i. Vak. zur Trockne eingedampft. Beim Anreiben mit wenig Essigester fällt die *Tricarballylsäure* kristallin an und schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester bei 162° . Im Gemisch mit der *Tricarballylsäure*¹⁰⁾ anderer Herkunft zeigt sie keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.



Die andere Hälfte der Ozonid-Lösung wird unter Zusatz von feinverteiltem Platin als Katalysator durch Hydrierung aufgearbeitet. Nach 2 Stdn. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Der in Essigester gelöste *Propionaldehyd* wird in eine salzaure Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin destilliert, wobei das Hydrazon des Propionaldehyds als orangefarbiger Niederschlag ausfällt. Die Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert und ergeben mit einem Produkt anderer Herkunft keine Schmp.-Depression. Schmp. 119° .

Katalytische Hydrierung

I-Propyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (entspr. XVI): 10 g *Dimethylester von XIII* werden in 100 ccm Essigester gelöst und unter Zusatz von Platindioxyd hydriert. Innerhalb von 4 Stdn. wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Essigesters wird der *Ester* (entspr. *XVI*) i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 129° .



I-Propyl-2,3-bis-hydroxymethyl-cyclobutan (XVII): Zu einer Lösung von 10 g Lithium-aluminiumhydrid in 500 ccm trockenem Äther lässt man 25 g *I-Propyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester* in 50 ccm Äther unter Röhren innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Man röhrt noch 4 Stdn. weiter und fügt anschließend 50 ccm Wasser und soviel verd. Salzsäure zu, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Man extrahiert die von der ätherischen Lösung abgetrennte wäßrige Schicht mit Äther. Die vereinigten ätherischen Fraktionen werden mit Hydrogencarbonat entsäuert, über Na_2SO_4 getrocknet und abgedampft. Bei der anschließenden Feinvakuum-Destillation des Rückstandes erhält man 16.5 g (90% d. Th.) einer konstant übergehenden farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 106° , die das *Diol XVII* vorstellt:



I-Propyl-2,3-bis-brommethyl-cyclobutan (XVIII): Zu 27 g *Phosphortribromid*, welches auf -10° gekühlt wird, lässt man tropfenweise unter Röhren 16 g des *Alkohols XVII* zufüllen. Nachdem die Mischung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird sie noch weitere 12 Stdn. bei 80° gehalten. Man kühlte anschließend wieder auf -10° ab, fügt 30 ccm Wasser zu und trennt die schwerere organische Substanz ab. Die wäßrige Schicht wird erschöpfend mit Äther extrahiert und die ätherischen Lösungen mit dem abgetrennten Bromid vereinigt. Nach dem Entsäuern und Trocknen wird das Lösungsmittel abgedampft und das Reaktionsprodukt bei $92^{\circ}/0.02$ Torr destilliert. Ausb. 24.5 g (85% d. Th.).

Trimethyl-ammonium-bromid XIX: Eine Mischung von 40 g *Trimethylamin*, 24 g *Dibromid* und 10 ccm Methanol werden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 85° erhitzt. Nach dem Entweichen des überschüssigen Amins wird das Rohprodukt milde i. Vak. erwärmt, wobei das quartäre

¹⁰⁾ W. O. EMERY, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2920 [1889].

Salz alsbald kristallisiert. Zur Reinigung werden die Kristalle mechanisch zerkleinert, mit Methylacetat gewaschen und wiederum i. Vak. getrocknet. Ausb. 31 g (91%).

1-Propyl-2,3-dimethylen-cyclobutan (XX): Zu 31 g *Trimethyl-ammonium-bromid XIX* wird in wäßriger Lösung solange frisch bereitetes Silberoxyd zugegeben, bis die Ausfällung an Silberbromid vollständig ist.

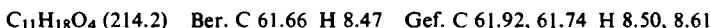
Nach dem Eindampfen des Filtrats bei 50–60° i. Vak. bleibt die rohe quartäre Base zurück. Diese wird unter Stickstoff i. Vak. (140–160 Torr) erhitzt. Die Zersetzung des Produktes beginnt bei 125° und ist nach langsamer Erhöhung der Ölbade-temperatur bis auf 145° innerhalb von 2 Stdn. beendet. Der von der wäßrigen Schicht abgetrennte Kohlenwasserstoff wird in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure gewaschen, entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers i. Vak. bleiben 5.2 g *Kohlenwasserstoff XX* (55%) zurück.

Eine eingehende Untersuchung des Kohlenwasserstoffs steht noch aus. Wir haben uns vorerst damit begnügt, ihn dem folgenden Abbau zu unterwerfen.

Ozonisation von 1-Propyl-2,3-dimethylen-cyclobutan (XX): 2 g XX werden in 100 ccm Essigester gelöst und unter Aceton-Trockeneis-Kühlung ozonisiert. Nach Beendigung der Oxydation werden 20 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben und die Mischung 2 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels anfallende *n-Propyl-bernsteinsäure (XXI)* wird mehrmals aus Essigester-Ligroin umkristallisiert und zeigt im Gemisch mit *n-Propyl-bernsteinsäure* anderer Herkunft¹¹⁾ keine Schmp.-Erniedrigung. Schmp. 92–93°.

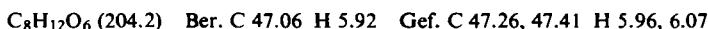


1-Methyl-2-äthyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester (XXIII): 6 g *Dicarbonsäure-ester entspr. XXII* werden in 60 ccm Essigester gelöst und unter Verwendung von Platindioxyd als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach 2 Stdn. ist die für eine Doppelbindung berechnete Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Man destilliert das Lösungsmittel nach dem Abfiltrieren vom Kontakt ab und reinigt das Hydrierungsprodukt durch Vakuumdestillation. Sdp.₁₃ 126°.



Ozonisation: Man löst 5 g des *Adduktes XXII* in 80 ccm Essigester und ozonisiert unter Eiskühlung so lange, bis freies Ozon durch Kaliumjodid-Stärkepapier nachgewiesen werden kann. Die Lösung wird sogleich unter Zusatz von Platindioxyd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird der im Essigester gelöste *Formaldehyd* in eine salzaure Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin destilliert, wobei sich das Hydrazon des Formaldehyds sogleich abscheidet. Dieses erweist sich mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat als identisch. Schmp. 164°.

Um das zweite Spaltprodukt zu isolieren, wird die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ccm Wasser und etwas Salzsäure versetzt, über Nacht geschüttelt und anschließend nach Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure noch 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wird die *α-Äthyl-tricarballylsäure (XXIV)* aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 152°.



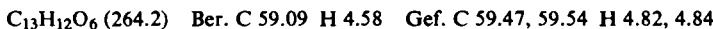
Vergleichspräparat: Die nach A. MICHAEL¹²⁾ dargestellte *α-Äthyl-tricarballylsäure* (Schmp. 150°) ergibt mit der oben erhaltenen eine Schmelzpunktserniedrigung. Aus diesem

¹¹⁾ K. ALDER, F. PASCHER und A. SCHMITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 27 [1943].

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3731 [1900].

Grunde werden 4 g der Säure vom Schmp. 150° mit konz. HCl 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Aus dem hierbei anfallenden Gemisch der diastereoisomeren Säuren (Schmp. 126°) kann durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril eine α -Äthyl-tricarballylsäure (Schmp. 152°) isoliert werden, die, wie die Mischprobe beweist, mit dem durch oxydativen Abbau erhaltenen Produkt XXIV identisch ist.

2:1-Addukt X aus Maleinsäure-anhydrid und Äthyl-allen: Der nach der Isolierung des 1:1-Adduktes hinterbleibende Destillationsrückstand wird in Essigester aufgenommen, mehrmals mit A-Kohle behandelt und über Nacht stehengelassen. Das anfallende *Dianhydrid X* schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester bei 216°. Ausb. ca. 5%.



Veresterung, Dehydrierung und oxydativer Abbau: 2 g *Dianhydrid X* werden wie üblich mit *Methanol-Schwefelsäure* verestert. Der rohe Ester wird mit 1.8 g Schwefel vermischt und im Ölbad 11/2 Stdn. auf 235–245° erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man das Reaktionsprodukt in 8 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) auf und oxydiert es 8 Stdn. bei 140–150° im Einschlußrohr. Nach dem Abdestillieren der Salpetersäure i. Vak. wird das trockene Produkt in Methanol aufgenommen und mit Diazomethan verestert. Der *Prehnitsäureester (entspr. XII)* vom Schmp. 109° gibt im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft¹³⁾ keine Schmp.-Depression.



II. 1,1-Dimethyl-allen (XXV)

Im wesentlichen erfolgt die Darstellung nach den Angaben von YA. I. GINZBURG¹³⁾.

1,1-Dimethyl-allen und Maleinsäure-anhydrid: Es werden 15 g *Kohlenwasserstoff XXV* mit 20 g *Maleinsäure-anhydrid* und 30 ccm Benzol 60 Stdn. im Bombenrohr auf 145–150° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Maleinsäure-anhydrids wird das *Addukt XXVI* bei 81°/0.02 Torr im Feinvakuum destilliert.

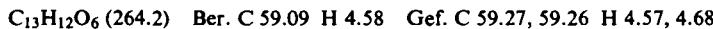


Ozonisation: 5 g *Addukt XXVI* werden, in Essigester gelöst, der Ozonisation unterworfen. Nach dem Zersetzen des Ozonids mit Wasserstoffperoxyd und Wasser wird das entstandene *Aceton* in eine salzaure Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin destilliert. Das Hydrazon fällt als gelber Niederschlag aus und erweist sich als identisch mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetons.

Die Isolierung der *Tricarballylsäure* erfolgt wie oben beschrieben.



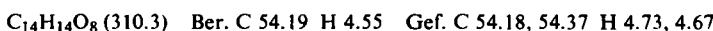
1:2-Addukt XXVII aus 1,1-Dimethyl-allen und Maleinsäure-anhydrid: Der dunkel gefärbte harzige Destillationsrückstand des Adduktes XXVI aus 1,1-Dimethyl-allen und Maleinsäure-anhydrid wird in Essigester aufgenommen und durch wiederholtes Aufkochen mit Tierkohle gereinigt. Aus der so behandelten, stark eingegangten Lösung kristallisiert nach längerem Stehenlassen das *Dianhydrid XXVII* vom Schmp. 173–174° in wohl ausgebildeten Blöckchen. Ausb. 15%.



Abbau des Dianhydrids XXVII zur Pyromellitsäure (Benzol-tetracarbonsäure-(1,2,4,5)): Die Veresterung sowie die Aromatisierung und anschließende Oxydation zur Pyromellit-

¹³⁾ J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) **10**, 513 [1940]; C. A. **34**, 7843 [1940].

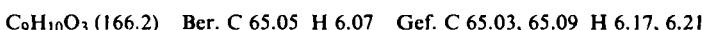
säure erfolgt wie oben angegeben. Schmp. des entsprechenden *Tetramethylesters* (entspr. *XXIX*) 142°¹⁴⁾.



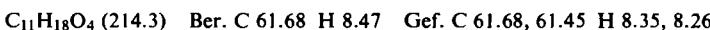
III. 1,3-Dimethyl-allen (XXX)

Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an die von F. ACREE JR. und F. B. LAFORGE¹⁴⁾ gegebene Vorschrift für 1-Phenyl-butadien-(1,2).

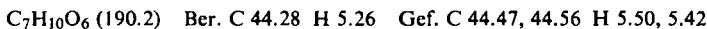
1,3-Dimethyl-allen und Maleinsäure-anhydrid: 20 g *Kohlenwasserstoff XXX* werden mit 20 g *Maleinsäure-anhydrid* in 45 ccm Benzol gelöst und 3 Tage im Einschlüßrohr auf 140–145° erhitzt. Bei der Destillation i. Vak. erhält man neben unverändertem Ausgangsmaterial 20 g *Addukt XXXI* (60% d. Th.) vom Sdp.₁₄ 148°.



Hydrierung und Veresterung: 10 g *Addukt XXXI* werden mit Platin als Katalysator in Essigester hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge *Wasserstoff* wird innerhalb von 5 Stdn. aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verestert man das zurückbleibende Hydrierungsprodukt mit *Methanol-Schwefelsäure*; Sdp.₁₂ 126°, n_D^{20} 1.4509.

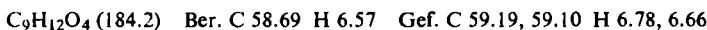


Ozonisation: 4 g *Addukt XXXI* werden in 100 ccm Essigester gelöst und unter Eiskühlung ozonisiert. Nach der üblichen Aufarbeitung des Ozonids erhält man in guter Ausbeute ca. 70% α -*Methyl-tricarballylsäure* (*XXXII*), die mit einem Vergleichspräparat¹⁵⁾ keine Schmp.-Depression zeigt. Schmp. 181° (aus Essigester).



IV. Allen

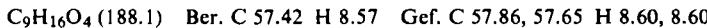
Allen und Maleinsäure-anhydrid: 10 g *Allen* werden mit 8 g *Maleinsäure-anhydrid* in 40 ccm Benzol 60 Stdn. im Bombenrohr auf 160–170° erhitzt. Nach Abtrennung des 2:2-Adduktes¹¹⁾ destilliert man das Benzol i. Vak. ab und verestert den Rückstand mit *Methanol* unter Zusatz von Schwefelsäure. Bei der fraktionierten Destillation erhält man neben Maleinsäureester 2.5 bis 3 g *Estergemisch* (entspr. *XXXIII* + *XXXIV*) vom Sdp.₁₀ 115–118°.



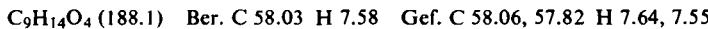
Hydrierung: 11 g des *Estergemisches* (entspr. *XXXIII* + *XXXIV*) werden in Essigester gelöst und in Gegenwart von Platindioxyd als Katalysator hydriert. Innerhalb von 6 Stdn. werden 1.8 l *Wasserstoff* aufgenommen.

Die nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibenden Ester werden durch Destillation über eine Drehbandkolonne getrennt⁵⁾.

n-Propyl-bernsteinsäure-dimethylester (*XXXV*), Sdp.₁₀ 100–102°.



I-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (*XXXVI*), Sdp.₁₀ 107–108°.



n-Propyl-bernsteinsäure: 0.8 ccm *n-Propyl-bernsteinsäureester* werden in 70-proz. Methanol mit 1 g Kaliumhydroxyd 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methanols säuert man den Rückstand an und äthert ihn aus.

¹⁴⁾ J. org. Chemistry 4, 569 [1939].

¹⁵⁾ K. AUWERS, E. KÖBNER und F. v. MEYENBURG, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2891 [1891].

Die ätherischen Auszüge hinterlassen die freie Säure, die, zweimal aus Acetonitril umkristallisiert, bei 94° schmilzt und im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft¹¹⁾ keine Schmp.-Erniedrigung ergibt. Schmp. 94°.

$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.58, 52.42 H 7.55, 7.60

1-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3): 2 ccm *Methyl-cyclobutan-dicarbonsäureester* werden, wie oben beschrieben, alkalisch verseift und aus Acetonitril umkristallisiert. Die *1-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)* ist mit einem von J. SCHLEGEL⁶⁾ dargestellten Vergleichspräparat identisch. Schmp. 113–114°.

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.42, 53.54 H 6.60, 6.54

KURT ALDER, FRANZ HEINZ FLOCK und HANS LESSENICH

ÜBER EINEN EINFACHEN WEG
VON DEN FULVENEN IN DIE REIHE DES
6,6-DISUBSTITUIERTEN CYCLOHEXADIENONS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 10. Mai 1957)

Die Oxydation von Keto-fulvenen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkali führt in guter Ausbeute zu dimeren Epoxyden, deren pyrolytische Spaltung 6,6-disubstituierte Cyclohexadienone liefert. Diese addieren glatt Maleinsäure-anhydrid und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und gehen schon bei Zimmertemperatur leicht in Dimere über, die sich bei höherer Temperatur wieder monomerisieren lassen. Die Acetylenester-Addukte zerfallen beim Erhitzen in Phthalsäure-dimethylester und disubstituierte Ketene. Bei der alkalischen Hydrolyse liefern sie Phthalsäure und die dem Keten entsprechende Säure. Mit Cyclopentadien reagieren die Cyclohexadienone unter Bildung von Addukten im einfachen Mol.-Verhältnis, in denen das Cyclopentadien offenbar der philodiene Reaktionspartner ist.

Die in 6-Stellung disubstituierten Cyclohexadienone stellen eine bisher schwer zugängliche Körperklasse dar, von der nur wenige Vertreter bekannt geworden sind. Das geminale Dimethyl-Derivat VII wurde kürzlich von E. N. MARVELL und E. MAGGON¹⁾ auf dem klassischen Wege über eine Methylierung von 2-Methyl-cyclohexanon nach HALLER und zweimalige Bromierung und HBr-Abspaltung in mäßiger Ausbeute erhalten und unter dem Gesichtspunkt der durch H-Ionen katalysierten Dienon-Phenol-Umlagerung untersucht. Die Autoren erwähnen auch eine schon in der Kälte verlaufende Veränderung des dünnflüssigen Dimethyl-cyclohexadienons zu einem teilweise kristallin erstarrenden zähen Sirup.

Bei der *p*-Claisen-Umlagerung von 2,6-disubstituierten Phenol-allylättern werden 6,6-disubstituierte Cyclohexadienone als Zwischenprodukte angenommen. In einem

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 2542 [1955].