

KURT ALDER †<sup>1)</sup> und WALTER GÜNZL<sup>2)</sup>

(mitbearbeitet von KLAUS WOLFF<sup>3)</sup>)

**Über den sterischen Verlauf der Additionen von  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -methyl- bzw. -phenyl-substituierten Acrylsäuren  
an Cyclopentadien  
Ein Beitrag zur Stereochemie der Dien-Synthese**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 9. Dezember 1959)

Bei der Addition von  $\alpha$ - und  $\beta$ -methyl- bzw. -phenyl-substituierten Acrylsäuren an Cyclopentadien findet man in allen Fällen *endo*- und *exo*-Addukte nebeneinander. Die Trennung der Additions Gemische in die isomeren Säuren wird beschrieben und deren Konfiguration auf mehreren Wegen bewiesen.

In einer früheren Untersuchung haben K. ALDER und Mitarbb.<sup>4)</sup> über die Dien-Synthese von Cyclopentadien und halogenierten Acryl- und Crotonsäuren berichtet. Dabei galt ihre besondere Aufmerksamkeit neben der Erforschung des sterischen Verlaufes solcher Dien-Synthesen den Untersuchungen über die Bildungsweisen von Nortricyclen-Derivaten aus den erhaltenen Addukten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Umsetzung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -methyl- bzw. -phenyl-substituierten Acrylsäuren mit Cyclopentadien — bei den  $\beta$ -substituierten sowohl die *trans*- als auch die *cis*-Formen — zusammengefaßt<sup>5)</sup>, um einen weiteren Einblick in den sterischen Verlauf der Additionen dieser Systeme zu gewinnen.

Die an der Standardreaktion der Dien-Synthese, der Addition von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentadien, seinerzeit<sup>6)</sup> abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten über ihren sterischen Verlauf haben in zwei Regeln ihren Ausdruck gefunden. Die erste, das „Cis-Prinzip“, besagt, daß sich die Addition an der philodien Doppelbindung nach dem Schema einer *cis*-Addition abspielt, die Konfiguration des Philodiens sich somit während der Addition nicht ändert und sich in den Addukten wiederfindet. Diese Gesetzmäßigkeit ist in der Vielzahl der bisher untersuchten Fälle ausnahmslos bestätigt worden.

Die zweite Regel, das „Allgemeine Orientierungs-Schema“ deutet das andere Selektions-Phänomen — die bevorzugte Bildung der *endo*-Addukte bei der Addition

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit wurde noch vor dem Tode unseres verehrten Lehrers, Prof. Dr., Dr. h. c., Dr. E. h. KURT ALDER abgeschlossen.

<sup>2)</sup> Dissertat. W. GÜNZL, Univ. Köln 1958.

<sup>3)</sup> Dissertat. K. WOLFF, Univ. Köln 1953.

<sup>4)</sup> K. ALDER, R. HARTMANN und W. ROTH, Liebigs Ann. Chem. 613, 6 [1958].

<sup>5)</sup> Die zugrunde liegenden Untersuchungen wurden bereits 1952 begonnen. Zwei inzwischen erschienene Arbeiten, die sich ebenfalls mit der Addition von Cyclopentadien an Methacrylsäure (J. S. MEEK und W. B. TRAPP, J. Amer. chem. Soc. 79, 3909 [1957]) bzw. der Addition an *trans*-Zimtsäure befassen, und C. S. RONDESTVEDT JR. und CH. D. VER NOOY, ebenda 77, 4878 [1955], hatten andere Ziele.

<sup>6)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Angew. Chem. 50, 510 [1937].

an cyclische Diene — durch die Annahme eines Orientierungskomplexes. In diesem ordnen sich die Komponenten vor der Addition und reagieren bevorzugt aus einer Orientierung größtmöglicher Häufung der Doppelbindungen. Dieses Gesetz wurde in seinen Grenzen bereits damals erkannt, und es wurde auf bestehende Zusammenhänge mit der Reaktionskinetik der Additionsvorgänge verwiesen.

Eine Untersuchung der Einflüsse von Substituenten am Philodien auf den sterischen Verlauf der Addition versprach eine Bereicherung unserer Kenntnisse über die sterische Selektivität bestimmenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

## I. METHACRYL- BZW. ATROPASÄURE UND CYCLOPENTADIEN

Über eine Dien-Synthese von Methacrylsäure und Cyclopentadien berichten als erste A. A. PETROV und N. P. SOPOV<sup>7)</sup>, doch findet sich bei ihnen noch keine sterische Interpretation der Addition. K. WOLFF<sup>3)</sup> fand später, daß das Additionsprodukt aus einem Gemisch besteht, aus welchem er durch fraktionierte Kristallisation die beiden Isomeren anreichern und isolieren konnte. Lactonisierungsversuche mit 50-proz. Schwefelsäure sowie mit Brom führten zu einer vorläufigen Konfigurationsbestimmung.

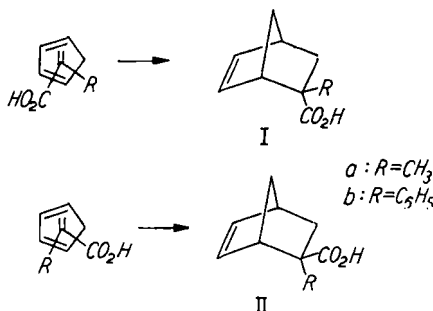
S. BECKMANN und Mitarbeiter<sup>8)</sup> untersuchten ebenfalls das Additionsprodukt, welches unter den bei PETROV und SOPOV<sup>7)</sup> angegebenen Bedingungen (12stdg. Erhitzen der Komponenten bei 150° im Autoklaven) erhalten wird, und erwarteten in dem Hauptprodukt der Addition, das sie zu 80% aus dem Isomerengemisch durch fraktionierte Kristallisation abtrennten, die *endo*-Verbindung<sup>9)</sup>.

Die bekannte Erfahrung<sup>10)</sup>, daß bicyclische Verbindungen dieses Typs unter dem Einfluß von Protonen Wagner-Meerwein-Umlagerungen eingehen, ließ uns das Problem eines exakten Konfigurationsbeweises wieder aufgreifen.

Eine Dien-Synthese der Atropasäure ist bislang noch nicht beschrieben worden.

### A. Der sterische Verlauf der Addition

Methacrylsäure und Atropasäure bzw. deren Säurechloride wurden bei Raumtemperatur und bis zu 150° im Autoklaven mit Cyclopentadien zur Reaktion gebracht,



und das jeweils erhaltene Isomerengemisch durch eine von E. E. VAN TAMELEN und M. SHAMMA<sup>11)</sup> beschriebene Trennungsmethode über die Jodlactone der *endo*-Verbindungen Ia und b analysiert. Bei beiden Additionen erhielten wir Isomerengemische, deren Zusammensetzung durch eine Erhöhung der Temperatur kaum beeinflussbar ist und für die *endo*-Addukte Ia und b zwischen 35% (Methacrylsäure) und

<sup>7)</sup> J. allg. Chem. (russ.) **18**, 1781 [1948].

<sup>8)</sup> S. BECKMANN und Mitarbb., Chem. Ber. **87**, 997 [1954].

<sup>9)</sup> Die Zuordnungen *endo*- bzw. *exo*- beziehen sich auf die Lage der Carboxyl-Gruppen in den Addukten.

<sup>10)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **514**, 9 [1934].

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 2315 [1954].

60% (Atropasäure), für die *exo*-Addukte IIa und b zwischen 65% (Methacrylsäure) und 40% (Atropasäure) schwankte<sup>12)</sup>.

Die Verwendung der Säurechloride anstelle der Säuren führte nur zu geringen (bis zu 5-proz.) Erhöhungen der *endo*-Anteile<sup>13)</sup>.

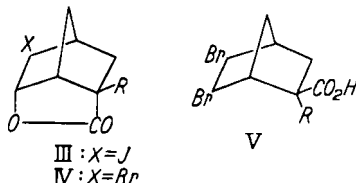
### B. Der Konfigurationsbeweis für die Addukte

#### 1. JOD- UND BROM-LACTON-BILDUNG

Während die *exo*-Säuren IIa und b nach der Neutralisation mit 2 *n* NaOH von Jod/Jodkalium-Lösung nicht verändert werden und nach Entfernen des Jods mittels Natriumthiosulfats durch Ansäuern wieder in Freiheit gesetzt werden können, liefern die *endo*-Verbindungen Ia und b unter den gleichen Bedingungen die Jodlactone IIIa und b.

Bei dieser schonenden Lactonisierungsmethode ist mit Wagner-Meerwein-Umlagerungen nicht zu rechnen, da aus den Jodlactonen durch Behandeln mit Zink und Eisessig die *endo*-Säuren Ia und b wieder zurück erhalten werden können.

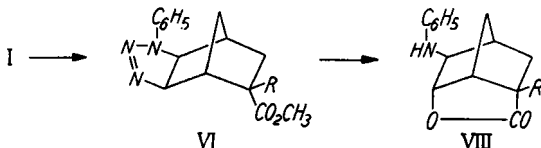
Die Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform führt im Falle der *endo*-Säuren Ia und b zu den Bromlactonen IVa und b, während die *exo*-Säuren IIa und b die Dibromverbindungen Va und b bilden, deren Carboxylgruppen mittels Diazomethans verestert werden können.



#### 2. ADDITION VON PHENYLAZID UND ABBAU DER PHENYL-DIHYDROTRIAZOLE

Als Abkömmlinge des Bicyclo-[1.2.2]-heptens addieren alle vier Adduktester leicht Phenylazid unter Bildung von Phenyldihydrotriazolen, die Zersetzungen erleiden, welche in charakteristischer Weise vom sterischen Bau der Addukte abhängen<sup>14)</sup>. Behandelt man sie mit verd. Säuren, so kommt es primär unter Abspaltung von elementarem Stickstoff zur Bildung von Phenyl-äthylenimininen, deren weitere Veränderung von der räumlichen Lage der Carboxylgruppen abhängig ist: stehen sie in *endo*-Stellung, so erfolgt sofort der Übergang in Anilino-lactone, während bei den *exo*-Säuren die Zersetzung bei den Phenyl-iminen Halt macht.

Beim Behandeln mit verd. Essigsäure liefern die Dihydrotriazole<sup>15)</sup> VIa und b der *endo*-Reihe die Anilino-lactone VIIa und b,



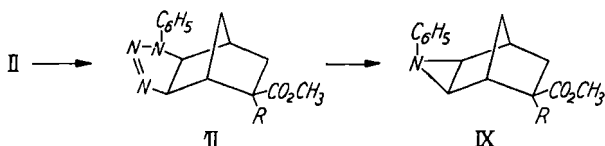
<sup>12)</sup> Bei der Addition im Autoklaven konnte darüberhinaus bei der Methacrylsäure eine dritte Additionsverbindung als 2:1-Addukt identifiziert werden, während bei der Atropasäure  $\alpha$ -Isatropasäure als Nebenprodukt der Addition über 100 erhalten wird.

<sup>13)</sup> Für alle Formeln gilt: a: R = CH<sub>3</sub>; b: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

<sup>14)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 504, 232 [1933]; 515, 185 [1935].

<sup>15)</sup> Da die *exo*-Addition des Phenylazids als gesichert betrachtet werden kann<sup>14)</sup>, bleibt lediglich die Stellung der Phenylgruppe im Dihydrotriazol offen.

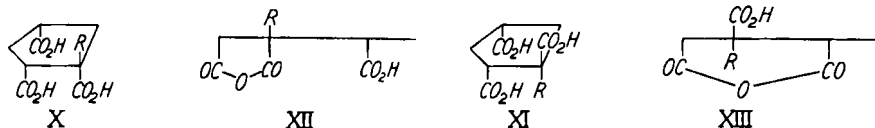
während die der *exo*-Reihe (VIIa und b) zu den Phenyl-imino-estern IXa und b führen:



Behandelt man die unveresterten Adduktsäuren mit Phenylazid, so erhält man im Falle der *endo*-Addukte Ia und b unter Abspaltung von Stickstoff bei der Addition sofort die Anilino-lactone VIIIa und b, während im Falle der *exo*-Säuren IIa und b — ebenfalls unter Stickstoffabspaltung während der Phenylazid-Addition — Phenyl-imino-säuren gebildet werden, deren Veresterung zu den bereits beschriebenen Phenyl-imino-estern IXa und b führt.

### 3. UNTERSCHIEDE IN DER LEICHTIGKEIT DER ANHYDRID-BILDUNG BEI DEN DURCH OZONISATION AUS DEN ADDUKTEN ERHALTENEN METHYL- BZW. PHENYL-CYCLOPENTAN-TRICARBONSÄUREN

Durch Oxydation mittels Ozons werden aus den Addukten Methyl- bzw. Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäuren erhalten, welche sterisch wohldefinierte Verbindungen darstellen, da bei der Oxydation Asymmetriezentren weder berührt noch neu geschaffen werden. Die so aus den *endo*-Verbindungen Ia und b erhaltenen 2<sup>f</sup>-Methyl- (bzw. 2<sup>f</sup>-Phenyl-)cyclopentan-tricarbonsäuren (1<sup>c</sup>. 2<sup>c</sup>. 4<sup>c</sup>) (Xa und b)<sup>16)</sup>



verfügen über *ortho-cis*-ständige Carboxylgruppen. Die den *exo*-Addukten IIa und b entsprechenden 2<sup>c</sup>-Methyl- (bzw. 2<sup>c</sup>-Phenyl-)cyclopentan-tricarbonsäuren-(1<sup>c</sup>. 2<sup>f</sup>. 4<sup>c</sup>) (XIa und b) besitzen keine benachbarten *cis*-ständigen Carboxylgruppen.

Da man bei dem ebenen, starren Cyclopentansystem nur aus *cis*-ständigen Carboxylgruppen monomolekulare Anhydride erwarten kann, nicht dagegen aus *trans*-ständigen<sup>17)</sup>, müssen die Tricarbonsäuren Xa und b 1.2-Anhydride, die Tricarbonsäuren XIa und b dagegen 1.3-Anhydride<sup>18,19)</sup> liefern, die sich durch die Leichtigkeit ihrer Bildung voneinander unterscheiden<sup>20)</sup>.

Unsere Versuche haben diese Vorstellungen bestätigt. Mit Acetylchlorid behandelt, bilden die Tricarbonsäuren Xa und b bereits bei Raumtemperatur die 1.2-Anhydride XIIa und b, die ohne Umlagerung entstanden sein müssen, da sie, mit Wasser erhitzt, die Ausgangssäuren Xa und b zurückliefern, während die Säuren XIa und b erst beim

<sup>16)</sup> Im folgenden sind die Ringformeln durch die anschaulichen Strichformeln ersetzt.

<sup>17)</sup> J. BREDT, Liebigs Ann. Chem. 437, 9 [1924].

<sup>18)</sup> H. WILMS, Liebigs Ann. Chem. 567, 96 [1950].

<sup>19)</sup> Daneben ist aber auch die Möglichkeit der Bildung polymerer Anhydride gegeben.

<sup>20)</sup> K. ALDER, H. MÖLLS und R. REEBER, Liebigs Ann. Chem. 611, 7 [1958].

Erwärmen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid bzw. beim Erhitzen auf 200° Wasser abspalten und in die Anhydride XIIIa und b übergehen, die — ebenfalls ohne Umlagerung — rückhydratisierbar sind.

Diese Beobachtungen erhärten den in den vorangegangenen Abschnitten gelieferten Konfigurationsbeweis über die *endo*-Stellung der Carboxylgruppen in den Addukten Ia und b. Den Isomeren IIa und b dagegen ist die *exo*-Konfiguration zuzuschreiben.

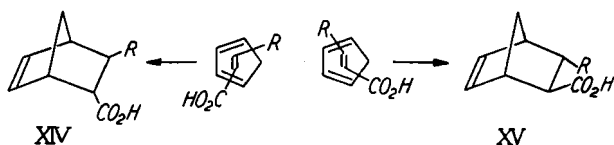
## II. *trans*- UND *cis*-CROTONSÄURE BZW. *trans*- UND *cis*-ZIMTSÄURE UND CYCLOPENTADIEN

Die Additionen von *trans*-Crotonsäure und -aldehyd waren schon früh Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>21)</sup>. Die damals getroffene sterische Zuordnung der Addukte wurde erst kürzlich durch S. BECKMANN und R. MEZGER<sup>22)</sup> in einem anderen Zusammenhang bestätigt.

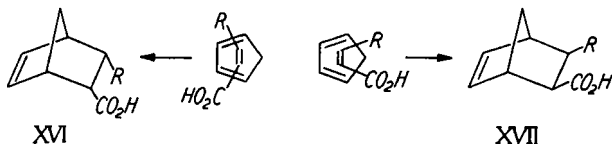
Auch über die Addition der *trans*-Zimtsäure liegen bereits sterische Aussagen vor<sup>23)</sup>, wogegen die *cis*-Formen beider Säuren bislang noch nicht an Cyclopentadien addiert wurden.

### A. Der sterische Verlauf der Additionen

Im Gegensatz zu den  $\alpha$ -substituierten Acrylsäuren verlaufen die Additionen der  $\beta$ -substituierten *trans*-Formen an Cyclopentadien bei Raumtemperatur außerordentlich langsam mit geringen Ausbeuten, während deren Säurechloride Cyclopentadien bereits bei Raumtemperatur nahezu quantitativ addieren, und zwar weitgehend selektiv zugunsten der *endo-trans*-Verbindungen XIVa und b.



Bei den freien Säuren aber verschiebt sich bei erhöhter Additionstemperatur das Isomerenverhältnis auf die Seite der *exo-trans*-Verbindungen XVa und b. Die *cis*-konfigurierten Säuren reagieren ebenfalls träge und liefern erst zwischen 80 und 120° Addukte in befriedigenden Ausbeuten, wobei die entstehenden Isomerengemische zu 85–90% aus den *endo-cis* (XVIa und b) und der Rest aus den *exo-cis*-Verbindungen (XVIIa und b) bestehen.



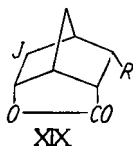
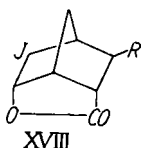
<sup>21)</sup> O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 470, 67 [1929]; K. ALDER und G. STEIN, ebenda 514, 210 [1943]; G. KOMPPA und S. BECKMANN, ebenda 523, 77 [1936].

<sup>22)</sup> Chem. Ber. 90, 1559 [1957].

<sup>23)</sup> F. WINTERNITZ, W. MOUSSERON und G. ROUZIER, Bull. Soc. chim. France 1955, 170; CH. S. RONDESTVEDT JR. und CH. D. VER NOOY, J. Amer. chem. Soc. 77, 4878 [1955].

## B. Der Konfigurationsbeweis für die Addukte

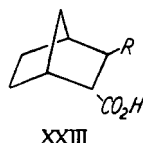
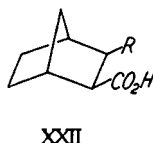
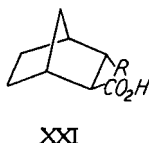
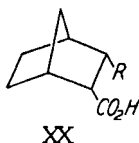
### 1. JODLACTONBILDUNG



Sowohl die *endo*-Addukte der *trans*-Reihe (XIVa und b) als auch die der *cis*-Reihe (XVIa und b) bilden voneinander verschiedene Jodlactone (XVIIIa und b, bzw. XIXa und b) während die *exo*-Säuren beider Reihen (XVa und b, bzw. XVIIa und b) mit Jod nicht reagieren.

### 2. KATALYTISCHE HYDRIERUNG UND UMLAGERUNG DER GESÄTTIGTEN ADDUKTSÄUREN

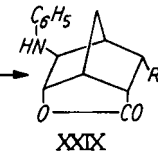
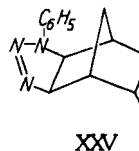
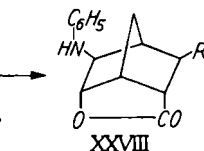
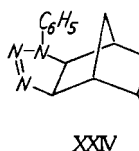
Alle acht Addukte nehmen mit  $\text{PtO}_2$  als Katalysator rasch die berechnete Menge Wasserstoff auf und gehen in die gesättigten Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Derivate über, von denen nur die aus den *cis*-Formen erhaltenen Addukte Umlagerungen der Carboxylgruppen gestatten. So werden aus den hydrierten *endo-cis*-Addukten XXa und b die *exo-trans*-Formen XXIa und b erhalten, während man auf dem gleichen Wege von den gesättigten *exo-cis*-Säuren XXIIa und b zu denen der *endo-trans*-Reihe (XXIIIa und b) gelangt:



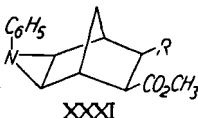
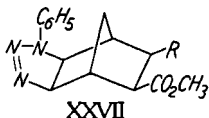
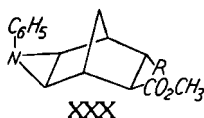
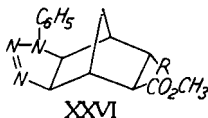
Durch diese Verknüpfung der beiden Reihen erfahren die Konfigurationszuordnungen der Addukte eine weitere Stütze.

### 3. ADDITION VON PHENYLAZID UND ABBAU DER PHENYL-DIHYDRO-TRIAZOLE

Sämtliche Adduktsäuren bzw. deren Ester addieren mit Leichtigkeit Phenylazid unter Bildung von Phenyl-dihydro-triazolen, aus welchen beim Behandeln mit verd. Säuren ein Mol. Stickstoff eliminiert werden kann. Dabei erhält man aus den *endo-trans*- bzw. -*cis*-Triazolen XXIVa und b, bzw. XXVa und b die Anilinolactone XXVIIa und b bzw. XXIXa und b:

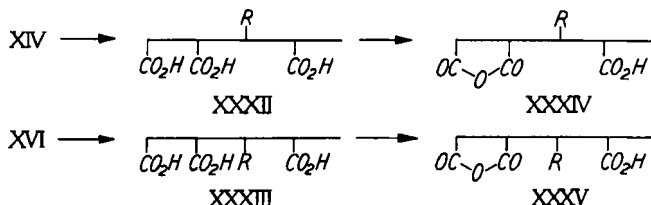


während bei den *exo-trans*- bzw. -*cis*-Formen XXVIa und b, bzw. XXVIIa und b die Phenylimino-ester XXXa und b, bzw. XXXIa und b resultieren:

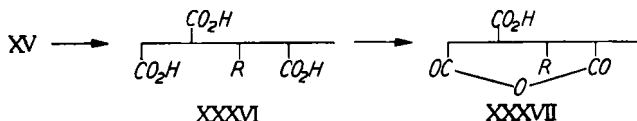


4. UNTERSCHIEDE IN DER LEICHTIGKEIT DER ANHYDRID-BILDUNG  
BEI DEN DURCH OZONISATION AUS DEN ADDUKTEN ERHALTENEN METHYL-  
BZW. PHENYL-CYCLOPENTAN-TRICARBONSÄUREN

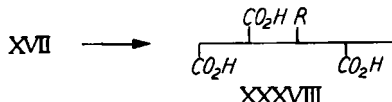
Alle acht Adduktsäuren ergeben bei der Ozonisation von einander verschiedene 3-Methyl- bzw. 3-Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäuren-(1.2.4), von denen wieder nur die den *endo*-Addukten (XIV a und b, bzw. XVI a und b) entsprechenden Tricarbonsäuren XXXII a und b, bzw. XXXIII a und b über *ortho-cis*-ständige Carboxylgruppen verfügen:



Sie bilden durch Behandeln mit Acetylchlorid bei Raumtemperatur mit Leichtigkeit die 1.2-Anhydride XXXIV a und b, bzw. XXXV a und b, während aus den Tricarbonsäuren XXXVI a und b die 1.3-Anhydride<sup>24)</sup> XXXVII a und b erst durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid erhalten werden können.



Die den *exo-cis*-Addukten XVII a und b entsprechenden Tricarbonsäuren XXXVIII a und b konnten bisher nur in geringen Mengen isoliert werden.



# BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## Cyclopentadien und Methacrylsäure-chlorid<sup>25)</sup>

37 g Methacrylsäure-chlorid (Sdp. 99°) werden portionsweise unter gelegentlicher Wasserkühlung mit 23.3 g frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt. Nach beendeter Hauptreaktion läßt man den Ansatz noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, verdünnt ihn mit 50 cm Aceton und läßt ihn hierauf unter Turbinieren einer wäßr. Natriumcarbonatlösung zutropfen. Beim Ansäuern unter Eiskühlung fällt das Rohprodukt kristallin aus. Es wird abgesaugt, das Filtrat ausgeäthert und der feste Anteil in dem zur Extraktion verwendeten Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleiben 49.5 g (82 % d. Th.) Adduktgemisch. Dieses wird zur Trennung in die Isomeren mit 20-proz. Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 1 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und mit einem

<sup>24)</sup> Auch hier ist die Möglichkeit zur Bildung polymerer Anhydride gegeben.

<sup>25)</sup> Dargestellt aus Methacrylsäure und Thionylchlorid.

geringen Überschuß einer Jod/Jodkalium-Lösung (0.1 Mol Jod und 0.3 Mol KJ in 150 ccm Wasser)<sup>11)</sup> mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt.

Das *Jodlacton IIIa* extrahiert man mit Äther, schüttelt die äther. Phase zur Entfernung von überschüss. Jod mit einer 20-proz. Natriumthiosulfatlösung und trocknet den Ätherauszug über  $\text{CaCl}_2$ . Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben 43 g *Jodlacton IIIa*. Sechseitige Tafeln vom Schmp.  $85^\circ$  (aus Essigester).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{JO}_2$  (278.1) Ber. C 38.87 H 3.99 Gef. C 39.10 H 4.24

*Freie endo-Säure Ia*: Die Lösung von 10 g *Jodlacton IIIa* in 50 ccm Eisessig wird unter Rühren portionsweise mit 6.5 g Zinkstaub versetzt und nach beendeter Reaktion noch 1 Stde. auf  $60-70^\circ$  erwärmt. Man filtriert warm vom Zinkstaub ab, dampft die Lösung i. Vak. zur Trockene, nimmt den Rückstand in 200 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, auf und äthert die ausfallende *Säure Ia* aus. Schmp.  $109^\circ$  (aus Acetonitril).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.98, 71.22 H 8.06, 8.00

*exo-Säure IIa*: Aus der vom *Jodlacton* befreiten wäßrig-alkalischen Lösung kann die *Säure IIa* durch Ansäuern mit verd. Salzsäure erhalten werden (23 g). Farblose Prismen vom Schmp.  $85-86^\circ$  (aus Acetonitril).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.91, 71.10 H 8.12, 8.12

Auf die gleiche Weise getrennt, erhält man aus *Cyclopentadien* und *Methacrylsäure* bei 6stdg. Erhitzen der Komponenten im Autoklaven auf  $150^\circ$  nach A. A. PETROV und N. P. SOROV<sup>7)</sup> die Isomeren im Verhältnis 35% *endo*- zu 65% *exo*-Verbindung.

Bei der *katalyt. Hydrierung* sowohl der *endo*- als auch der *exo*-Säure in Essigester mit  $\text{PtO}_2$  als Katalysator wird jeweils die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Schmp. der *hydrierten endo-Säure*  $69-70^\circ$ , der *hydrierten exo-Säure*  $38-39^\circ$ . (aus wenig Acetonitril). Beide Säuren verhalten sich gegen alkalische Permanganatlösung als gesättigt.

*Bromlacton IVa*: Beim Behandeln der *endo-Säure Ia* in Tetrachlorkohlenstoff mit *Brom* unter Eiskühlung, erhält man das *Bromlacton IVa* vom Schmp.  $84-85^\circ$  (aus Wasser).

*Dibrom-Verbindung Va*: Bei der Einwirkung von *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff auf die *exo-Säure IIa* läßt sich als krist. Reaktionsprodukt die *Dibromcarbonsäure Va* vom Schmp.  $203^\circ$  isolieren (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$  (311.9) Ber. C 34.65 H 4.33 Gef. C 34.67, 34.66 H 3.99, 4.01

Der zugehörige *Methylester* schmilzt nach dem Umlösen aus Äther/Petroläther bei  $102^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$  (326.0) Ber. C 36.84 H 4.33 Gef. C 37.08, 37.01 H 4.41, 4.47

*Hydrotriazol VIa*: 1 g der *veresterten Säure Ia* wird mit der berechneten Menge *Phenylazid* in Essigester versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das *Hydrotriazol VIa* vom Schmp.  $115-116^\circ$  (aus Essigester) ab.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (285.3) Ber. C 67.34 H 6.71 N 14.73  
Gef. C 67.52, 67.32 H 6.78, 6.72 N 14.91

*Anilino-lacton VIIa*: Die Zersetzung des *Hydrotriazols VIa* mit verd. Essigsäure führt zu einem Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallin erstarrt. Nadeln vom Schmp.  $134^\circ$  (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04 N 5.76  
Gef. C 74.30, 74.19 H 7.07, 7.11 N 5.77, 5.55

Zu dem gleichen Anilinolacton gelangt man, wenn man die *endo*-Säure Ia selbst mit der berechneten Menge Phenylazid in wenig Methanol mehrere Tage sich selbst überläßt.



Die *Phenyl-iminosäure* (entspr. IXa) gewinnt man aus der *exo-Säure IIa* nach 2–3 tägiger Einwirkung von *Phenylazid*. Rhomben aus Essigester/Petroläther vom Schmp. 187–188° (Zers.).

$C_{15}H_{17}NO_2$  (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04 N 5.76  
Gef. C 74.15, 74.04 H 7.19, 7.12 N 5.59, 5.57

*Methylester IXa*: Hexagonale Tafeln vom Schmp. 131° (aus Essigester/Petroläther).

*2'-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>,2<sup>c</sup>,4<sup>c</sup>) (Xa)*: 2 g der *endo-Säure Ia* werden in Essigester unter Eiskühlung ozonisiert. Anschließend versetzt man den Ansatz mit 40 ccm Peressigsäure und verdampft den Essigester auf dem Wasserbad bei 60–70° durch Einblasen von Luft. Der Rückstand wird erneut unter Zusatz von 40 ccm Peressigsäure 6 Stdn. auf 60–70° erwärmt und zum Schluß 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen der Essigsäure i. Vak. wird der Rückstand über Ätzkali im Exsikkator getrocknet und dann mit Acetonitril angerieben. Dabei kristallisiert die *Tricarbonsäure Xa* aus. Sie bildet sechseckige Tafeln vom Schmp. 186° (aus Essigester/Methanol).

$C_9H_{12}O_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.26, 50.05 H 5.80, 5.69

*Anhydrid XIIa*: Durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Raumtemperatur auf die *Säure Xa* erhält man das zugehörige *Anhydrid XIIa*. Mehrmals aus Essigester/Petroläther umkristallisiert, schmilzt es bei 143°.

$C_9H_{10}O_5$  (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.69, 54.54 H 5.18, 5.22

Beim Kochen dieses Anhydrids mit Wasser, gewinnt man die Ausgangssäure *Xa* wieder zurück.

Die *2<sup>c</sup>-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>,2<sup>c</sup>,4<sup>c</sup>) (XIa)* wird durch Ozonisation der *exo-Säure IIa* erhalten; Schmp. 155° (aus Essigester/Petroläther).

$C_9H_{12}O_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.97, 49.86 H 5.53, 5.48

Das zugehörige *Anhydrid XIIIa* konnte bei 3–4 stdg. Kochen der *Säure XIa* mit der 5fachen Menge Acetylchlorid erhalten werden. Schmp. 154° (aus Essigester/Ligroin).

$C_9H_{10}O_5$  (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.63, 54.66 H 5.12, 5.13

Aus den Mutterlaugen läßt sich eine zweite Verbindung isolieren, deren Analyse darauf schließen läßt, daß sie durch Abspaltung von 3 Moll. Wasser aus 2 Moll. Tricarbonsäure entstanden ist.

$C_{18}H_{18}O_9$  (378.3) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.04 H 4.83

Beide Anhydride geben beim Kochen mit Wasser die Tricarbonsäure *XIa* wieder zurück.

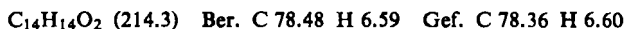
### *Cyclopentadien und Atropasäure*

*Addition bei Raumtemperatur*: 7.4 g *Atropasäure*<sup>26)</sup> in 30 ccm absol. Äther gelöst, werden unter Zusatz von einer Spatelspitze Hydrochinon mit 6.6 g frisch dest. trockenem *Cyclopentadien* bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Nach etwa 8 Tagen schüttelt man die äther. Lösung gründlich mit Natriumcarbonatlösung aus, säuert letztere unter Eiskühlung an und nimmt das ölige Produkt in Äther auf. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleiben 9.5 g (87.5 % d. Th.) des rohen Adduktgemisches zurück, das zur Gewinnung des *Jodlactons IIIb* in bereits beschriebener Weise behandelt wird. Es bildet rechteckige Tafeln vom Schmp. 138° (aus Essigester). Ausb. 60% d. Th.

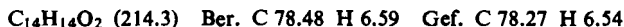
$C_{14}H_{13}JO_2$  (340.2) Ber. C 49.44 H 3.85 Gef. C 49.52, 49.67 H 3.78, 3.88

<sup>26)</sup> Schmp. 106.5–107.5°, dargestellt durch Wasserabspaltung aus Atrolactinsäure.

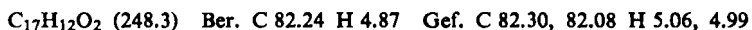
Die aus dem Jodlacton durch entsprechende Behandlung (s. S. 816) gewonnene *endo*-Säure (Ib) schmilzt rein bei 132° (aus Essigester/Petroläther).



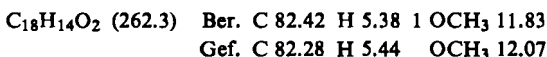
Beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Lösung, aus der das Jodlacton IIIb isoliert wurde, erhält man die *exo*-Säure IIb in länglichen Prismen vom Schmp. 137° (aus Essigester/Petroläther). Sie ist in dem Additions-gemisch zu etwa 40% d. Th. enthalten. Im Gemisch mit der *endo*-Säure gibt sie eine deutliche Schmps.-Depression.



Sowohl bei der Addition in siedendem Toluol als auch in siedendem Xylol (6 Stdn.) treten keine wesentlichen Verschiebungen im Isomerenverhältnis ein. In Xylol erhält man als Nebenprodukt  $\alpha$ -Isatropasäure<sup>27)</sup> vom Schmp. 239°, die sich beim Kochen mit Na-Methylat bzw. mit Salzsäure im Rohr in ihr  $\beta$ -Isomeres vom Schmp. 206–207° (aus Essigester) umlagern läßt. Beide Säuren gehen beim Dehydrieren mit Schwefel unter gleichzeitiger Decarboxylierung in 1-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(4) vom Schmp. 170–171° (aus Essigester) über.

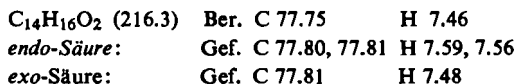


*Methylester*: Schmp. 55° (aus Essigester/Petroläther).

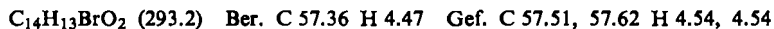


Auch bei der Anlagerung des Atropasäure-chlorides (Sdp. 104°/12 Torr) bei –10° an Cyclopentadien erhält man in etwa 90–95-proz. Ausbeute ein Addukt-Gemisch, das die Isomeren im gleichen Verhältnis aufweist wie bei der Addition der freien Säuren.

*Katalytische Hydrierung*: 0.5 g der Säuren Ib bzw. IIb werden in Eisessig mit Pt-Dioxyd als Katalysator hydriert. Dabei wird jeweils die für eine Doppelbindung berechnete Menge an Wasserstoff glatt aufgenommen. Die hydrierte Säure (entspr. Ib) schmilzt bei 120° und die hydrierte Säure (entspr. IIb) bei 158–159°.

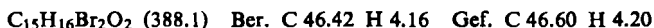


*Bromlacton IVb*: 0.5 g *endo*-Säure Ib werden in 10 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 1 ccm Brom in Chloroform (15 ccm) bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der ölige Rückstand in Äther aufgenommen und die äther. Phase mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt das Bromlacton IVb in Rhomben vom Schmp. 97° zurück (aus Essigester/Petroläther).



Die Dibromverbindung Vb gewinnt man, wenn man die *exo*-Säure IIb mit Brom in Chloroform behandelt, den Ansatz mit Natriumcarbonatlösung ausschüttelt und die alkalische Lösung ansäuert. Schmp. 193°. Tafeln (aus Essigester/Petroläther) bzw. Nadeln (aus Petroläther).

*Methylester*: Schmp. 101° (aus Äther/Petroläther).



<sup>27)</sup> R. FITTIG und C. WURSTER, Liebigs Ann. Chem. 195, 148 [1879]; R. FITTIG, ebenda 206, 34 [1881].

Das *Hydrotriazol VIb* erhält man aus der *endo-Säure Ib* über ihren Methylester beim Behandeln mit *Phenylazid*. Schmp. 199–200° (aus Essigester).

$C_{21}H_{21}N_3O_2$  (347.4) Ber. C 72.60 H 6.09 N 12.10  
Gef. C 72.56, 72.61 H 6.12, 6.12 N 12.09, 12.12

Das *Anilino-lacton VIIIb* bildet, aus Methanol umkristallisiert, feine Nadeln vom Schmp. 182°.

$C_{20}H_{19}NO_2$  (305.4) Ber. C 78.66 H 6.27 Gef. C 78.65, 78.80 H 6.48, 6.44

Die zugehörige *Acetylverbindung* schmilzt bei 217° (aus Essigester).

$C_{22}H_{21}NO_3$  (347.4) Ber. C 76.06 H 6.09 N 4.03  
Gef. C 76.38, 76.28 H 6.30, 6.27 N 4.27

Das *Hydrotriazol VIIb* schmilzt bei 189–190° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{21}H_{21}N_3O_2$  (347.4) Ber. C 72.60 H 6.09 N 12.10  
Gef. C 72.58, 72.61 H 6.09, 6.10 N 12.13, 12.11

Im Gemisch mit dem *Hydrotriazol VIb* vom Schmp. 199–200° wird eine deutliche Schmp.-Depression beobachtet.

Bei der Zersetzung des *Hydrotriazols VIIb* mit verd. Essigsäure erhält man den *Phenylimino-ester IXb* in feinen Nadeln vom Schmp. 114° (aus Essigester/Petroläther).

$C_{21}H_{21}NO_2$  (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.38 Gef. C 78.88 H 6.46 N 4.39, 4.31

Die *Ozonisation der endo-Säure Ib* führt nach der auf S. 817 angegebenen Vorschrift zur *2'-Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>.2<sup>c</sup>.4<sup>c</sup>) (Xb)*. Nadeln vom Schmp. 129° (aus Essigester/Petroläther).

*Anhydrid XIIb*: Man überläßt die *Säure Xb* 1–2 Stdn. mit überschüss. Acetylchlorid bei Raumtemperatur sich selbst und erhält nach dem Abdampfen des Chlorids i. Vak. beim Anreiben das *Anhydrid XIIb* in farblosen Blöcken vom Schmp. 142° (aus Essigester/Petroläther).

$C_{14}H_{12}O_5$  (260.2) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.93 H 4.81

Bei der *Hydratisierung von XIIb* gewinnt man die Ausgangssäure *Xb* wieder zurück.

*Methylester-anhydrid*: aus dem *Anhydrid XIIb* mit Diazomethan. Schmp. 75° (aus Essigester/Petroläther).

$C_{15}H_{14}O_5$  (274.3) Ber. C 65.68 H 5.15 Gef. C 65.67, 65.98 H 5.23, 5.32

Die *Ozonisation der exo-Säure IIb* führt nach der üblichen Aufarbeitung zur *2<sup>c</sup>-Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>.2<sup>c</sup>.4<sup>c</sup>) (XIb)* vom Schmp. 229–230° (aus Acetonitril).

$C_{14}H_{14}O_6$  (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.32, 60.12 H 5.12, 5.03

*Anhydrierung*: 0.2 g der *Säure XIb* werden in einem kleinen Kolben in einem Ölbad  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 235–240° erhitzt. Das ölige *Anhydrid XIIb* reibt man mit Essigester an und kristallisiert es anschließend aus Essigester/Petroläther um. Tafeln vom Schmp. 158–159°. Beim Erwärmen mit Wasser liefert es die Ausgangssäure *XIb* vom Schmp. 229–230° wieder zurück.

### *Cyclopentadien und trans-Crotonsäure(-chlorid)*

*Addition bei –10°*: 20.9 g *trans-Crotonsäure* werden nach ALDER und STEIN<sup>10)</sup> mit 19.8 g *Cyclopentadien* unter Eis/Kochsalz-Kühlung bei –10° umgesetzt und wie dort beschrieben aufgearbeitet. Man erhält das rohe Produkt in 80-proz. Ausbeute. Die Trennung in die Isomeren erfolgt wiederum über das *Jodlacton XVIIIa* vom Schmp. 54–55°. Ausbeute an *Jodlacton* etwa 85 % d. Th.

$C_9H_{11}JO_2$  (278.1) Ber. C 38.87 H 3.99 Gef. C 38.50, 38.60 H 4.05, 4.03

Die aus dem Jodlacton gewonnene reine *endo-trans*-Säure *XIVa* schmilzt bei 96° (aus Acetonitril).

$C_9H_{12}O_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.88, 71.19 H 7.94, 7.67

Die *exo-trans*-Säure *XVa* erhält man nach dem Ansäuern des alkalischen Jodlacton-Filtrates mit verd. Salzsäure. Ihr Anteil beträgt etwa 15%. Farblose Prismen vom Schmp. 63–64° (aus Acetonitril).

In siedendem Benzol fallen die beiden Isomeren etwa im Verhältnis *endo:exo* wie 70:30 an. Das Verhältnis ändert sich wesentlich, wenn man die Addition nach KOMPPA und BECKMANN<sup>21)</sup> in siedendem Cyclopentadien vornimmt. In Toluol lassen sich bei einer Gesamtausbeute von 92% d. Th. die Isomeren *endo:exo* wie 60:40 gewinnen, während bei 170° (siedendes Dicyclopentadien) sich das Mengenverhältnis auf 40% *endo*- zu 60% *exo*-Verbindung bei einer Gesamtausbeute von 88% d. Th. verschiebt.

*Katalyt. Hydrierung*: Sie führt bei der *endo-trans*-Säure *XIVa* zu einer gesättigten Verbindung *XXIIIa* vom Schmp. 69–70° (aus Acetonitril).

$C_9H_{14}O_2$  (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.92 H 9.16

Aus der *exo-trans*-Säure *XVa* entsteht die Säure *XXIa* vom Schmp. 38–39°, deren Anilid bei 125–126° schmilzt.

$C_{15}H_{19}NO$  (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 Gef. C 78.56, 78.74 H 8.12, 8.25

Das *Bromlacton* (entspr. *XVIIIa*) konnte bisher nur als natriumcarbonat-unlösliches Öl erhalten werden. Es ließ sich durch Behandeln mit Zn-Staub in Eisessig wieder in die Ausgangssäure zurückverwandeln.

Aus der *exo-trans*-Säure *XVa* läßt sich mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung eine *Dibromsäure* vom Schmp. 180° isolieren.

$C_9H_{12}Br_2O_2$  (312.0) Ber. C 34.64 H 3.88 Gef. C 34.69, 34.43 H 4.02, 3.87

Bereitet man das *Hydrotriazol XXIVa* auf die übliche Weise, so lassen sich bei sorgfältiger Fraktionierung zwei Isomere isolieren, die vermutlich durch unterschiedliche Addition des Phenylazids an Addukt *XIVa* entstanden sind. Das eine von ihnen schmilzt bei 104° und das andere bei 109°. Im Gemisch geben sie eine deutliche Schmp.-Erniedrigung und beim Erwärmen mit 2 *n* Essigsäure gehen sie in das gleiche *Anilino-lacton XXVIIIa* vom Schmp. 162–163° (aus Methanol) über.

$C_{15}H_{17}NO_2$  (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04 Gef. C 73.72 H 7.07

*Ozonisation der endo-trans-Säure XIVa*: 2 g der Säure *XIVa* werden in 50 ccm Essigester bei 0° ozonisiert. Man erhält nach der üblichen Aufarbeitung die 3'-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>,2<sup>c</sup>,4<sup>c</sup>) (*XXXIIa*) in feinen Nadeldrusen vom Schmp. 166°.

$C_9H_{12}O_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.11, 50.19 H 5.73, 5.75

Die *Anhydrierung* erfolgt durch Behandeln der *Tricarbonsäure XXXIIa* mit überschüssigem Acetylchlorid bei Raumtemperatur. Nach 3–4 Stdn., wenn die Säure vollständig gelöst ist, dampft man das Acetylchlorid i. Vak. ab und erhält nach 12 stdg. Trocknen über Ätzkali das *Anhydrid XXXIVa*. Dreiseitige Prismen vom Schmp. 116°.

$C_9H_{10}O_5$  (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.66 H 5.19

Aus der *exo-trans*-Säure *XVa* gewinnt man bei gleicher Arbeitsweise die isomere *Tricarbonsäure XXXVIa* vom Schmp. 179° (aus Acetonitril).

$C_9H_{12}O_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.98, 49.89 H 5.62, 5.69

Erst bei 6stdg. Kochen mit Acetylchlorid geht die *Tricarbonsäure XXXVIa* in das *Anhydrid XXXVIIa* über. Nadeln vom Schmp. 155° (aus Essigester/Petroläther).

$C_9H_{10}O_5$  (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.63 H 5.30

XXXIVa und XXXVIIa geben im Gemisch untereinander eine deutliche Schmp.-Depression und liefern beim Erwärmen mit Wasser die jeweiligen Säuren wieder zurück.

### *Cyclopentadien und cis-Crotonsäure*

*Addition bei 105–110° im Bombenrohr:* 16 g *cis-Crotonsäure* und 65 ccm frisch dest. *Cyclopentadien* werden im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 105–110° erhitzt, das Additions Gemisch in Äther aufgenommen, mehrmals mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge mit Salzsäure angesäuert. Das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über  $CaCl_2$  alles Flüchtige auf dem siedenden Wasserbad i. Vak. abdestilliert. Dabei gewinnt man zunächst etwa 1 g nicht umgesetzte *Crotonsäure* zurück. Den verbleibenden Rest trennt man mit Hilfe der *Jodlactonisierungsmethode* in die Isomeren auf. Aus der Lösung kristallisieren etwa 20 g *Jodlacton XIXa* vom Schmp. 105° aus. (aus Essigester/Petroläther).

$C_9H_{11}JO_2$  (278.1) Ber. C 38.87 H 3.99 Gef. C 39.14 H 4.13

Die daraus gewonnene *endo-cis-Säure XVIa* schmilzt, aus Essigester oder Acetonitril umkristallisiert, bei 124–125°.

$C_9H_{12}O_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.27, 71.12 H 7.91, 7.93

*exo-cis-Säure XVIIa:* Die vom Jodlacton befreite alkalische Lösung wird unter Eiskühlung angesäuert und die abgeschiedene *Säure XVIIa* in Äther aufgenommen. Es hinterbleiben rund 1.5 g fester Anteil vom Schmp. 107°. Farblose Prismen aus Acetonitril.

$C_9H_{12}O_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.03, 71.19 H 7.79, 7.84

Die *endo-cis-* und *exo-cis-Säure* geben untereinander gemischt deutliche Schmp.-Depressionen, ebenso wie im Gemisch mit den beiden *trans-Säuren*.

Bei der *katalyt. Hydrierung* der *endo-cis-Säure XVIa* in Essigester mit  $PtO_2$  erhält man die gesättigte *Säure XXa* vom Schmp. 57–58°.

*Anilid:* Schmp. 103° (aus wäbrigem Methanol).

$C_{15}H_{19}NO$  (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 Gef. C 78.65 H 8.34

Die *katalyt. Hydrierung* von *XVIIa* führt zur gesättigten Verbindung *XXIIa* vom Schmp. 114–115°.

*Anilid:* Schmp. 140.5–141.5° (aus Acetonitril).

$C_{15}H_{19}NO$  (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 Gef. C 78.38, 78.55 H 8.37, 8.57

*Umlagerung:* Bei 5stdg. Erhitzen von *XXa* mit der 20fachen Menge bei 0° gesätt. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° erhält man die *exo-trans-Säure XXIa* vom Schmp. 125–126° und aus *XXIIa* die *endo-trans-Verbindung XXIIIa* vom Schmp. 69–70°.

*Bromlacton von XVIa:* 0.5 g der *Säure XVIa* werden in 20 ccm Chloroform mit *Brom* bis zur Gelbfärbung versetzt. Nach kurzem Stehenlassen scheidet sich das *Bromlacton* in farblosen Nadeln aus. Schmp. 78–79°.

$C_9H_{11}BrO_2$  (231.1) Ber. C 46.77 H 4.80 Gef. C 46.62, 46.68 H 4.76, 4.82

Die *Dibromverbindung* vom Schmp. 180° (aus Essigester/Petroläther) entsteht aus der *exo-cis-Säure XVIIa*.

$C_9H_{12}Br_2O_2$  (312.0) Ber. C 34.64 H 3.88 Gef. C 34.69, 34.43 H 4.02, 3.87

*Hydrotriazol XXVa*: Schmp. 105—106° (Zers.) (aus Essigester).

$C_{16}H_{19}N_3O_2$  (285.3) Ber. C 67.34 H 6.71 Gef. C 67.54 H 6.74

*Anilino-lacton XXIXa*: Schmp. 132° (aus Methanol).

$C_{15}H_{17}NO_2$  (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04 Gef. C 74.02, 74.11 H 6.95, 7.06

*Hydrotriazol XXVIIa*: Prismen aus Essigester, Schmp. 161° (Zers.).

$C_{16}H_{19}N_3O_2$  (285.3) Ber. C 67.34 H 6.71 N 14.73 Gef. C 67.59 H 6.98 N 15.09

*Phenyl-iminoester XXXIa*: Farblose Nadeln vom Schmp. 82—83° (aus wäbr. Methanol).

$C_{16}H_{19}NO_2$  (257.3) Ber. C 74.68 H 7.44 N 5.44  
Gef. C 74.80, 74.75 H 7.97, 7.98 N 5.60

*3<sup>c</sup>-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>.2<sup>c</sup>.4<sup>c</sup>) (XXXIIIa)*: 5 g des *endo-cis*-Adduktes *XVIIa* werden in der beschriebenen Weise in Essigester bei 0° ozonisiert. Das nach der üblichen Aufarbeitung anfallende Öl trocknet man über Ätzkali und reibt es mit Acetonitril an. Der Kristallbrei wird dann auf Ton abgepreßt und wiederholt aus Acetonitril umgelöst. Schmp. 177—178°.

$C_9H_{12}O_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.00, 50.08 H 5.65, 5.65

*Anhydrid XXXVa*: 0.5 g der *all-cis*-Säure *XXXIIIa* werden mit 5 ccm frisch dest. Acetylchlorid 3 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Flache Tafeln vom Schmp. 190°.

$C_9H_{10}O_5$  (198.2) Ber. C 54.54 H 5.09 Gef. C 54.56 H 5.09

Aus der *exo-cis*-Säure *XVIIa* erhält man nach der Ozonisation die *3<sup>t</sup>-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>.2<sup>t</sup>.4<sup>c</sup>) (XXXVIIIa)* vom Schmp. 178—179° (aus Essigester/Petroläther).

$C_9H_{12}O_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.93 H 5.88

*Anhydrid (entspr. XXXVIIIa)*: 0.5 g der Säure *XXXVIIIa* werden mit 10 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das krist. Anhydrid geht beim Umlösen stets wieder in die freie Säure über.

### *Cyclopentadien und trans-Zimtsäure-chlorid*

16.6 g *trans-Zimtsäure-chlorid* (Sdp. 131°/12 Torr, Schmp. 38°) werden bei Raumtemperatur in Portionen von je 5 ccm mit 20 g *Cyclopentadien* versetzt. Man überläßt den Ansatz dann noch 3—4 Tage sich selbst und trägt ihn hierauf unter Turbinieren in eine auf 50° vorgewärmte Lösung von 12 g Natriumcarbonat in 150 ccm Wasser ein. Nach dem Abkühlen wird die alkalische Lösung ausgeäthert und der wäßrige Anteil mit Salzsäure angesäuert. Neben wenig nicht umgesetzter Zimtsäure, die durch Extraktion mit Cyclohexan abgetrennt wird, erhält man in 80—84-proz. Ausbeute das rohe Addukt. Es wird über das *Jodlacton XVIIIb* in die beiden Isomeren *XIVb* und *XVb* zerlegt. Schmp. des Jodlactons 125°. Ausb. 95% d. Th. Die freie *endo-trans*-Säure *XIVb*, aus dem Jodlacton mittels Zn-Staubs und Eisessigs gewonnen, bildet derbe, rhombische Blöcke vom Schmp. 108—109°.

Beim Ansäuern des Jodlacton-Filtrates erhält man die *exo-trans*-Säure *XVb* in hexagonalen Prismen vom Schmp. 116°. Sie ist in dem Adduktgemisch zu weniger als 5% enthalten.

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59

*endo-trans*-Säure Gef. C 78.74 H 6.71

*exo-trans*-Säure Gef. C 78.68 H 6.71

Addiert man die Komponenten bei —10 bis —12°, so entstehen die Isomeren im gleichen Verhältnis.

Bei der Addition der *trans*-Zimtsäure selbst an Cyclopentadien in siedendem Xylol gewinnt man die Isomeren im Verhältnis 1:1.

Die *katalyt. Hydrierung* beider Addukte (XIVb) und (XVb) erfolgt in Eisessig mit  $\text{PtO}_2$  als Katalysator. Dabei wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff rasch aufgenommen. Schmp. der *hydrierten endo-trans-Säure XXIIIb*  $105^\circ$ , der *hydrierten exo-trans-Säure XXIb*  $139^\circ$  (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216.3)	Ber. C 77.75	H 7.46
XXIIIb	Gef. C 77.63, 77.78	H 7.60, 7.58
XXIb	Gef. C 77.93, 77.88	H 7.57, 7.54

Bei Umlagerungsversuchen sowohl mit Na-Methylat als auch mit bei  $0^\circ$  gesätt. Salzsäure im Rohr bleiben beide Säuren unverändert.

Das *Bromlacton (entspr. XVIIIb)*, wird in üblicher Weise gewonnen und das zunächst entstehende Öl zur Kristallisation mit Essigester/Petroläther angerieben. Feine Nadeln vom Schmp.  $123-124^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (293.2)	Ber. C 57.36	H 4.47	Gef. C 57.50, 57.22	H 4.52, 4.69
--	--------------	--------	---------------------	--------------

*Anilino-lacton (XXVIIIb)*: Beim Versetzen des Methylesters der *endo-trans-Säure XIVb* mit *Phenylazid* erhält man unter Abspaltung von Stickstoff das *Anilino-lacton* vom Schmp.  $181^\circ$  (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (305.4)	Ber. C 78.66	H 6.27	N 4.59
	Gef. C 78.54, 78.71	H 6.34, 6.27	N 4.59, 4.62

Bei 2stdg. Erwärmen von XXVIIIb mit überschüss. *Acetanhydrid* gewinnt man das *Acetanilino-lacton* in seidig glänzenden Nadeln vom Schmp.  $150-151^\circ$  (aus Essigester).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (347.4)	Ber. C 76.06	H 6.09	N 4.03
	Gef. C 75.98, 76.23	H 6.10, 6.15	N 4.06, 4.03

Die *Dibrom-Verbindung (entspr. XVb)* entsteht beim Behandeln der *exo-trans-Säure XVb* mit *Brom* in Chloroform unter Eiskühlung. Das zunächst resultierende viskose Öl erstarrt beim Anreiben mit Essigester zu einem Kristallbrei, der auf Ton abgepreßt und mehrmals aus Essigester umgelöst wird. Rhomben vom Schmp.  $207-208^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (374.1)	Ber. C 44.95	H 3.77	Gef. C 44.77	H 3.54
---	--------------	--------	--------------	--------

Der zugehörige *Methylester* schmilzt bei  $81^\circ$  (aus Äther/Petroläther).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (388.1)	Ber. C 46.42	H 4.16	Gef. C 46.68	H 4.37
---	--------------	--------	--------------	--------

*Hydrotriazol XXVIb*, Schmp.  $178^\circ$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (347.4)	Ber. C 72.60	H 6.09	N 12.10	1 $\text{OCH}_3$ 8.99
	Gef. C 72.51	H 6.14	N 12.09	$\text{OCH}_3$ 8.67

Bei der Zersetzung des Hydrotriazols mit 2 *n* Essigsäure gewinnt man den *Methylester der Phenylimino-säure XXXb* vom Schmp.  $141^\circ$  (aus Essigester/Petroläther).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (319.4)	Ber. C 78.97	H 6.63	N 4.38
	Gef. C 78.72, 78.71	H 6.40, 6.42	N 4.49

Die *Ozonisierung* der *endo-trans-Säure XIVb*, in der üblichen Weise durchgeführt, liefert nach wiederholtem Umlösen aus Acetonitril die *2'-Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1 $^c$ .3 $^c$ .4 $^c$ ) (XXXIIb)* in dünnen Blättchen vom Schmp.  $201-202^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (278.3)	Ber. C 60.43	H 5.07	Gef. C 60.36, 60.41	H 5.21, 5.20
--	--------------	--------	---------------------	--------------

*Trimethylester*: dargestellt aus der Säure XXXIIb mit Diazomethan. Nadeln (aus Äther/Petroläther), Schmp.  $77-78^\circ$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (320.3)	Ber. C 63.74	H 6.29	3 $\text{OCH}_3$ 29.26
	Gef. C 64.01, 64.24	H 6.50, 6.22	$\text{OCH}_3$ 29.21

*Anhydrid XXXIVb*: Erhitzt man die *Tricarbonsäure XXXIIb* vom Schmp. 201–202° 2 Stdn. mit der 10fachen Menge Acetylchlorid unter Rückfluß, so kristallisiert das *Anhydrid XXXIVb* nahezu quantitativ aus. Rhomboeder vom Schmp. 160° (aus Essigester/Petroläther).

$C_{14}H_{12}O_5$  (260.2) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.74 H 4.52

Die *Ozonisation der exo-trans-Säure XVb* führt unter den gleichen Bedingungen zur *2'-Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1<sup>c</sup>.3<sup>f</sup>.4<sup>c</sup>) (XXXVIb)* von unscharfem Schmp. 156–159° (mehrmals aus Essigester).

$C_{14}H_{14}O_6$  (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.65 H 5.02

Das zugehörige *Anhydrid XXXVIIb* gewinnt man durch 4–6stdg. Kochen der Säure XXXVIb mit überschüss. Acetanhydrid. Schmp. 177–178° (aus Essigester/Petroläther).

$C_{14}H_{12}O_5$  (260.2) Ber. C 64.61 H 4.65 Gef. C 64.68, 64.64 H 4.72, 4.69

*Sterische Umlagerung*: 1 g des Trimethylesters (entspr. XXXIIb) vom Schmp. 77–78° wird mit 20 ccm einer 10-proz. Na-Methylatlösung 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser kocht man weitere 2–3 Stdn. unter Rückfluß, verdampft das Methanol und säuert nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure an. Das zunächst ölig anfallende Umlagerungsprodukt wird in Äther aufgenommen, über  $CaCl_2$  getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers mit Essigester versetzt, dem man Petroläther bis zur bleibenden Trübung zufügt. Beim Abkühlen in Eis kristallisiert die *all-trans-Form der 2-Phenyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.3.4)* aus. Nadelrosetten vom Schmp. 186–187°.

$C_{14}H_{14}O_6$  (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.85 H 5.15

Zu der gleichen Säure gelangt man, wenn der Trimethylester (entspr. XXXVIb) mit Na-Methylat umgelagert wird. Die Tricarbonsäuren geben, untereinander gemischt, deutliche Schmp.-Depressionen.

### *Cyclopentadien und cis-Zimtsäure*

7.4 g *cis-Zimtsäure* werden in einem Gemisch aus je 20 ccm Toluol und Xylol zum Sieden erhitzt und, wie für die *trans-Säure* beschrieben, mit 35 g *Cyclopentadien* umgesetzt. Das Additions-gemisch extrahiert man unter Zusatz von Äther mit Natriumcarbonat, trennt die wäßrige Schicht ab, säuert sie an und äthert sie aus. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand erstarrt beim Anreiben kristallin. Er wird auf Ton abgepreßt, von der anhaftenden Zimtsäure durch Extraktion mit zweimal je 20 ccm Petroläther befreit und wiederum über das *Jodlacton* in die Isomeren getrennt. Gesamtausbeute 8 g (75% d. Th.). Ausb. an Jodlacton XIXb (Schmp. 124°) etwa 90–92% d. Th. Die daraus gewonnene freie *endo-cis-Säure XVIb* schmilzt nach dem Umlösen aus Lignoïn bei 154°.

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.25, 78.36 H 6.54, 6.54

Die *exo-cis-Säure XVIIb* erhält man beim Ansäuern der vom Jodlacton befreiten alkalischen Lösung in feinen Nadeln vom Schmp. 136° (aus Petroläther). Ihr Anteil im Additions-gemisch beträgt weniger als 5%.

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.45, 78.55 H 6.71, 6.85

Beide Säuren geben, untereinander und mit den Addukten XIVb und XVb der *trans-Reihe* gemischt, deutliche Schmp.-Erniedrigungen.

Bei höherer Additionstemperatur (150–180°) vermindert sich die Gesamtausbeute um 10–20% ohne wesentliche Verschiebung des Isomerenverhältnisses.

Das *Bromlacton* (entspr. XIXb) schmilzt bei 147–148° (aus Essigester/Petroläther) und erweist sich von dem Bromlacton der *trans-Reihe* als verschieden.

$C_{14}H_{13}BrO_2$  (293.3) Ber. C 57.36 H 4.47 Gef. C 57.50 H 4.67



*Hydrotriazol XXVb*: Schmp. 189° (aus Essigester).

$C_{21}H_{21}N_3O_2$ (347.4)	Ber. C 72.60	H 6.09	N 12.10
	Gef. C 72.78, 72.80	H 6.21, 5.97	N 12.10

Bei der *katalyt. Hydrierung* beider Verbindungen wird jeweils die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die hydrierte *endo-cis-Säure XXb* schmilzt bei 157–158° (aus Essigester/Petroläther) und die hydrierte *exo-cis-Säure XXIIb* bei 127.5° (aus Petroläther).

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3)	Ber. C 77.75	H 7.46
XXb	Gef. C 77.87, 77.73	H 7.28, 7.36
XXIIb	Gef. C 77.89	H 7.66

Die *Umlagerung der Säure XXb* durch 5stdg. Erhitzen mit der 20fachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure im Bombenrohr auf 180° führt zur *exo-trans-Säure XXIb* vom Schmp. 139° und der Säure XXIIb unter den gleichen Bedingungen zur *endo-trans-Säure XXIIIb* vom Schmp. 105°.

*Oxydation der endo-cis-Säure XVIb*: 3 g der Säure XVIb werden unter den gleichen Bedingungen ozonisiert und aufgearbeitet wie bereits mehrfach beschrieben. Das nach dem Verdampfen des Eisessigs i. Vak. zurückbleibende Öl kristallisiert nach dem Anreiben mit Essigester in Tafeln vom Schmp. 233–234°.

$C_{14}H_{14}O_6$ (278.3)	Ber. C 60.43	H 5.07	Gef. C 60.20	H 5.21
---------------------------	--------------	--------	--------------	--------

Beim Behandeln dieser *Tricarbonsäure XXXIIIb* mit einigen Tropfen Acetylchlorid in der Kälte scheidet sich das *Anhydrid XXXVb* bereits nach 2 Stdn. aus. Aus Essigester umkristallisiert, schmilzt es bei 234–235°.

$C_{14}H_{12}O_5$ (260.2)	Ber. C 64.61	H 4.65	Gef. C 64.75, 64.64	H 4.82, 4.86
---------------------------	--------------	--------	---------------------	--------------

Die *Oxydation der exo-cis-Säure* konnte aus Substanzmangel bisher nicht durchgeführt werden.