



JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 571 · HEFT 2

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Liebigs Annalen der Chemie · Weinheim / Bergstr. 1951 · Band 571 · Heft 2 · Seiten 87—166

Inhalt

Kurt Alder und Marianne Schumacher, Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen. <i>Trans,trans-, cis,trans- und cis, cis-1,4-Diphenyl-butadien</i>	87
Kurt Alder und Marianne Schumacher, Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen. Das Verhalten von <i>trans,trans-, trans, cis- und cis,trans-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester</i> bei der Dien-Synthese	108
Kurt Alder und Marianne Schumacher, Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen. <i>Trans,trans- und trans, cis-1-Phenyl-4-methyl-butadien</i>	122
Kurt Alder und Wilhelm Vogt, Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen. <i>Trans,trans- und cis,trans-1,4-Dimethyl-butadien</i>	137
Kurt Alder und Hannfried Vagt, Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen. Vergleich der Additionen von <i>trans,trans-Muconsäure-dimethylester</i> und von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an Maleinsäure-anhydrid	153
Kurt Alder, Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen. Die allgemeine sterische Formel	157

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den ange deuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders geboten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon“.

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern nummeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Anführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b), Starnberg, Obb., Schießstättstraße 12. 50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band DM 18.— zuzügl. Versandkosten. — Einzelheft DM 6.50. — Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

Copyright 1951 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Ausgegeben am 12. Februar 1951

B

POLITECHNIKA SŁ...
BIBLIOTEKA
SŁ...
Włocławek

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

571. Band

Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen¹⁾

trans,trans-, *cis,trans-* und *cis,cis-1,4-Diphenyl-butadien*

Von Kurt Alder und Marianne Schumacher

(Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein)

Eingelaufen am 21. September 1950

Übersicht

- I. Fragestellung bei acyclischen Dienen.
- II. Dien-Synthesen von *trans,trans-1,4-Diphenyl-butadien*
 - a) mit Acrylsäure,
 - b) mit Maleinsäure-anhydrid,
 - c) mit Fumarsäure-dimethylester-(dichlorid),
 - d) mit Maleinsäure-dimethylester.
- III. Die sterischen Formen der 3,6-Diphenyl-cyclohexan-1,2-dicarbon-säuren
 - a) Zugehörigkeit der Addukte zum gleichen Grundtypus A,
 - b) Darstellung des Gegentypus B durch Umlagerung,
 - c) sterische Zuordnungen.
- IV. Versuche mit *cis,trans-* und *cis,cis-1,4-Diphenyl-butadien*.
- V. Prinzip von der Erhaltung der Dien-Konfiguration.

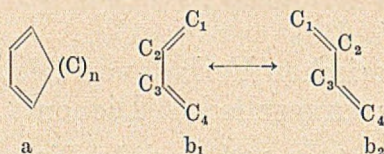
I. Fragestellung bei acyclischen Dienen

Vor etwa 14 Jahren haben K. Alder und G. Stein²⁾ das Ergebnis ihrer sterischen Studien über den Verlauf der Dien-Synthese dahin zusammengefaßt, daß die Gesetzmäßigkeiten, die sie an cyclischen Dienen gefunden und begründet haben, zweifellos allgemeine Gültigkeit besitzen; denn es sprachen schon damals eine Reihe von Argumenten dafür, daß die acyclischen Diene in vollständiger Analogie zu den cyclischen Vertretern (a) in ihrer „quasicyclischen“ Konstellation b_1 reagieren. Bekanntlich sind als Folge der freien Drehbarkeit um die C_2-C_3 -Achse des konjugierten Systems bei acyclischen Dienen zahllose Konstellationen zwischen den beiden ebenen Anordnungen, der „gekrümmten“ b_1 und der „gestreckten“ b_2 denkbar, und unsere

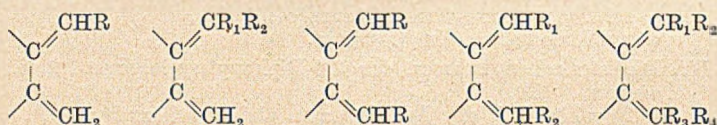
¹⁾ Zur Kenntnis der Dien-Synthese XXX. Mitt. — XXIX. Mitt. S. A. 570, 230 (1950).

²⁾ Angew. Chem. 50, 510 (1937).

Aussage läßt sich dahin präzisieren, daß die Dien-Synthese acyclischer Diene aus der Konstellation b_1 mit maximal genäherten Additionszentren C_1 und C_4 stattfindet. Eine solche Konstellation ist bei den cyclischen Dienen zwangsläufig — je nach der Spannweite ihrer Ringe mehr oder weniger — realisiert.



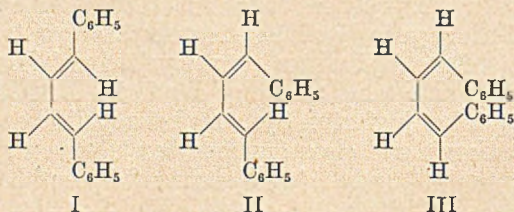
Für eine experimentelle Begründung dieser Analogie standen zwei Wege offen. Der eine zielt darauf ab, in geeigneten Fällen Dien-Addukte von cyclischen Dienen mit solchen acyclischer sterisch direkt zu verknüpfen. Solche Fälle sind selten. Über einen von ihnen berichtet die vierte³⁾ der nachfolgenden Abhandlungen. Allgemeiner anwendbar ist ein zweites Verfahren⁴⁾, das auf dem Studium solcher acyclischer Diene beruht, bei denen mindestens eines der beiden Additionszentren bei der Dien-Synthese asymmetrisch wird. Diese Diene sind dadurch charakterisiert, daß sie selbst in verschiedenen *cis*, *trans*-isomeren Formen auftreten, wie z. B.



Auch das zweite Beweisverfahren haben wir seit längerer Zeit auf eine Reihe von Objekten dieses Typus angewandt. Über einige der dabei erhaltenen Ergebnisse berichten die vorliegende und die nachfolgenden Abhandlungen.

II. *trans*-, *trans*-1,4-Diphenyl-butadien

Das 1,4-Diphenyl-butadien bildet für unsere Zwecke eine ausgezeichnete Basis, da dieser Kohlenwasserstoff in seinen drei möglichen sterischen Formen

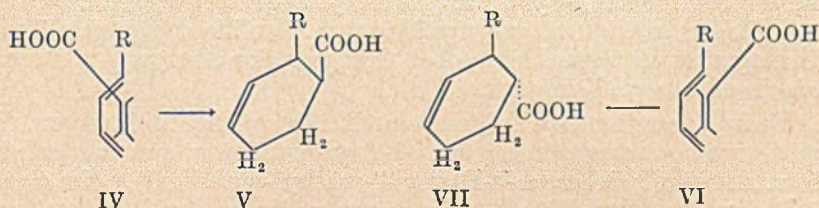


³⁾ K. Alder, H. Vagt, A. 571, 153 (1951).

⁴⁾ K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, A. 564, 81 (1949).

dargestellt worden ist, deren konfigurative Zuordnung mit ausreichender Sicherheit festliegt. Von den drei Isomeren ist die *trans*, *trans*-Form (I) am leichtesten zugänglich. Sie erwies sich, wie im folgenden zu zeigen sein wird, als für unsere Studien besonders aufschlußreich.

a) *Dien-Synthese mit Acrylsäure*. Unsere Wahl fiel zunächst auf die Kombination von *trans*, *trans*-1,4-Diphenyl-butadien mit Acrylsäure. Wir haben vor Jahresfrist mitgeteilt, daß die Dien-Synthesen von *trans*-Piperylen (IV, R = CH₃)⁵⁾, *trans*-Butadien-1-carbonsäure (IV, R = COOH)⁶⁾ mit Acrylsäure als Hauptprodukt die *cis*-Formen der Addukte liefern, und zwar mit sinkender Temperatur in steigendem Maße.



Wir haben daraus gefolgert⁷⁾, daß die acyclischen Diene — wie ihre cyclischen Analoga — aus einem Orientierungskomplex mit „maximaler Häufung der Doppelbindungen“ (IV) leichter reagieren (IV → V) als aus einer „Anordnung geringster Dichte“ (VI → VII). Da in diesen Fällen die Konfiguration der Addukte oder diejenige ihrer Hydrierungs-produkte bekannt waren, konnten wir diese Schlußfolgerungen den Versuchsergebnissen unmittelbar entnehmen.

Beim *trans*-1-Phenyl-butadien (IV, R = C₆H₅)⁸⁾ ist diese Voraussetzung nicht gegeben. Hier mußte die Konfiguration der Addukte durch eine besondere Beweisführung erst begründet werden. Das Ergebnis war indessen das erwartete: Auch hier entsteht als Hauptprodukt die *cis*-Form der 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (V, R = C₆H₅).

In diesem Falle haben wir das dominierende Additionsprodukt als *cis*-Form noch auf eine andere Weise festgelegt. Es ließ sich zeigen, daß sie auf dem üblichen Wege als Ester mit Methylat

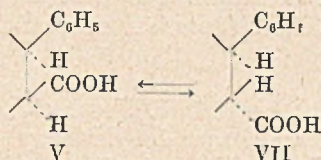
⁵⁾ K. Alder, W. Vogt, A. 564, 120 (1949).

⁶⁾ K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, l. c.

⁷⁾ Unter der stillschweigenden Annahme, daß die Dien-Synthesen aus „quasi-cyclischen“ Konstellationen heraus erfolgen.

⁸⁾ K. Alder, H. Vagt, W. Vogt, A. 565, 135 (1949).

behandelt, fast quantitativ in die *trans*-Form umgelagert wird, daß mit anderen Worten das Gleichgewicht



ganz auf seiten desjenigen Typus liegt, der bei der Addition in untergeordneter Menge gebildet wird. Wir konnten inzwischen den Nachweis dafür erbringen, daß diese Erfahrung nur den Sonderfall einer allgemeineren Erscheinung vorstellt. *trans*-1-Aryl-butadiene liefern bei der Dien-Synthese mit Acrylsäure vorwiegend die sterischen Formen, die umlagerungsfähig sind. Der Richtungssinn dieser Umlagerung muß nach dem oben Gesagten der Übergang von einer *cis*- in eine *trans*-Form sein.

Diese Aussage stützt sich auf eine Reihe von Beobachtungen, die wir inzwischen an mehreren *trans*-1-Aryl-butadienen gemacht haben, so z. B. beim *trans*, *trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien⁹⁾, beim *trans*-1-Phenyl-3-methyl-butadien¹⁰⁾ u. a. mehr. Die bei der Dien-Synthese von *trans*, *trans*-1,4-Diphenyl-butadien mit Acrylsäure erhaltenen Ergebnisse bestätigen sie aufs neue.

Die Addition der Komponenten (in siedendem Xylol) führt zu zwei stereoisomeren Säuren¹¹⁾, die in einem Mengenverhältnis von etwa 9:1 anfallen. Das Hauptprodukt läßt sich auch hier als Methyl-ester mit Na-methylat in das Nebenprodukt umlagern, stellt mithin in bezug auf die ortho-ständigen Gruppen C₆H₅ und COOH eine *cis*-Form vor. Den analogen Übergang konnten wir auch in der Reihe der hydrierten Addukte bewerkstelligen.

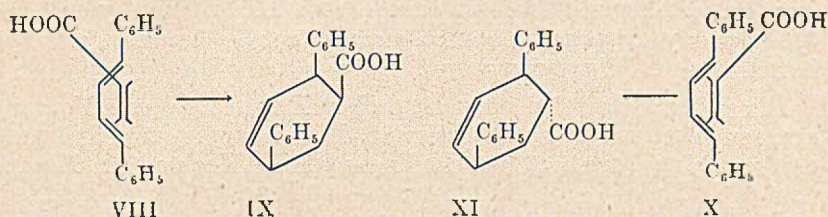
Durch diese Beobachtungen ist der sterische Verlauf der Dien-Synthese von *trans*, *trans*-1,4-Diphenyl-butadien mit Acrylsäure festgelegt. Er erfolgt (unter den von uns eingehaltenen Bedingungen) in überwiegendem Ausmaß aus dem Orientierungskomplex VIII und führt vornehmlich zur *cis*-Form IX des Adduktes. Das aus der Anordnung X der beiden Partner entstehende *trans*-Isomere XI ist im Addukt zweifellos vorhanden, tritt aber anteilmäßig hinter dem *cis*-Isomeren stark zurück.

Da wir beim Studium der Dien-Synthese acyclischer Diene häufig vor die Notwendigkeit gestellt sind, die Konfiguration von Addukten und von ihren sterischen Umwandlungsprodukten im Namen

⁹⁾ K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, A. 570, 230 (1950).

¹⁰⁾ K. Alder, K. H. Decker, R. Lienau, A. 570, 214 (1950).

¹¹⁾ Diese Versuche hat H. Vagt (Diss. Köln 1946) ausgeführt.



und in der Formel exakt wiederzugeben, wollen wir aus Gründen der Vereinfachung die sterischen Bezeichnungen von A. Skita¹²⁾ übernehmen. Danach ist das Hauptprodukt (IX) der Dien-Synthese von *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien mit Acrylsäure als 2^c,5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-1^c-carbonsäure anzusprechen, während das Umlagerungs-produkt (XI) die 2^c,5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-1^t-carbonsäure vorstellt. Die Konfigurationen der Substituenten in beiden Säuren werden durch die Zeichen XII und XIII symbolisiert.



Das dominierende Addukt stellt eine „*all-cis*“-Form dar, bei der alle Substituenten auf der gleichen Ringseite haften. Bei der Umlagerung XII \rightarrow XIII wird nur die Carboxylgruppe erfaßt¹³⁾.

Wir bleiben uns dessen bewußt, daß wir bei der Festlegung der Konfigurationen IX und XI nur Argumente für die Stellung der o-ständigen Substituenten COOH (an C₁ des Ringes) und C₆H₅ (an C₂ des Ringes) zueinander erbracht haben. Daß sich die zweite C₆H₅-Gruppe (an C₅ des Ringes) auf der gleichen Ringseite befindet wie diejenige an C₂, entnehmen wir vorerst nur der Voraussetzung, daß das *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien in seiner „quasicyclischen“ Konstellation addiert. Wir werden weiter unten (Abs. III b) die Konfiguration der 2. Phenylgruppe (an C₅ des Ringes) begründen und daraus dann umgekehrt auf die Richtigkeit dieser Voraussetzung schließen dürfen.

b) *Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid*. Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an das *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien ist bereits vor vielen Jahren von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg¹⁴⁾, sowie von O. Diels und K. Alder¹⁵⁾ beschrieben

¹²⁾ A. 427, 267 (1922).

¹³⁾ Vgl. dagegen die in Abs. III b beschriebene Einwirkung von schmelzendem Alkali, die auch die Phenylgruppen umlagert.

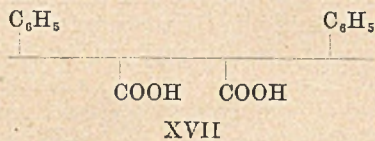
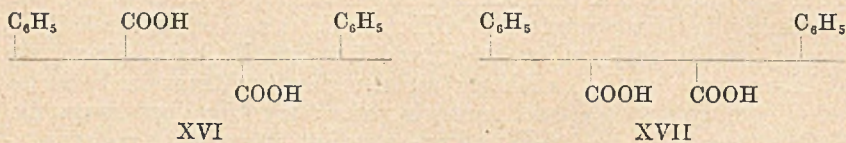
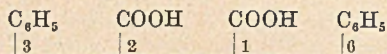
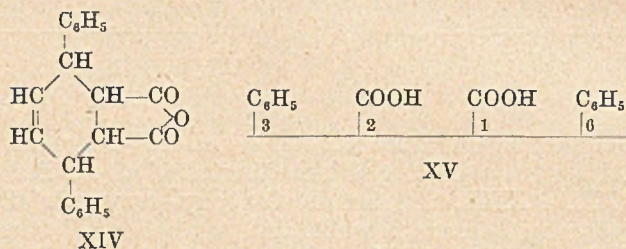
¹⁴⁾ B. 63, 2662 (1930).

¹⁵⁾ B. 62, 2081 (1929).

worden. Die Konstitution für das Addukt (XIV) als Anhydrid einer 3,6-Diphenyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure wurde bereits damals in befriedigender Weise festgelegt.

Als ersten Schritt zu einer sterischen Erfassung dieses Vorgangs untersuchten wir seine Selektivität. Dabei fanden wir, daß unter den von uns eingehaltenen Bedingungen — Kochen der Komponenten in Xylol — die Addition zu ~ 95 Proc. in einer Richtung verläuft, daß aber in einer Menge von ~ 2 — 3 Proc. der Gesamtausbeute zwei andere Stereoisomere sicher unter den Reaktionsprodukten vorhanden sind.

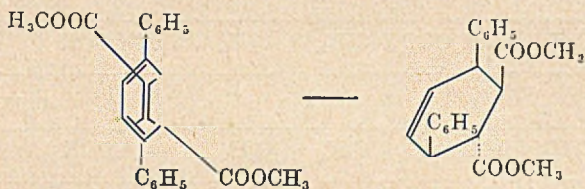
Wir nehmen das Ergebnis der weiter unten (Abs. IIIc) gegebenen Konfigurationsbestimmung vorweg und erteilen dem fast ausschließlich entstandenen Hauptprodukt — im folgenden Uraddukt genannt — die „*all-cis*“-Konfiguration (XIV, A α). Es stellt das Anhydrid der 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure dar; ihr Hydrierungsprodukt ist das Anhydrid der 3^c,6^c-Diphenyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XV).



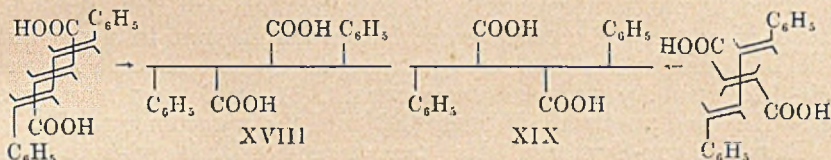
Die sterische Natur der beiden — in minimaler Quantität isolierten Nebenprodukte — ergibt sich gleichfalls aus den Darlegungen der folgenden Absätze. Es sind 1. die *trans*-Form (XVI) und 2. die „*Neo-cis*“-Form (XVII) der 3,6-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (entspr. XIV)¹⁶.

¹⁶) Die außerordentlich geringe Menge, in der die beiden Nebenformen hier auftreten, legt die Annahme nahe, daß sie gar nicht durch direkte Addition, sondern sekundär durch Umlagerung aus dem Hauptprodukt entstanden sind. Diese Möglichkeit bedarf noch einer näheren Prüfung mit größeren Materialansätzen. Es erscheint denkbar, daß gewisse Anomalien in den Schmelzpunkten des Hauptproduktes, die Kuhn und Wagner-Jauregg (l. c.) beobachteten und auf Wanderungen von Doppelbindungen zurückführen, auf dem geringfügig wechselnden Gehalt des Adduktes (XIV) an stereoisomeren Nebenformen beruhen.

c) *Dien-Synthese mit Fumarsäure-dimethylester (-dichlorid)*. Die Anlagerung von Fumarsäure-dichlorid an *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien ist bereits von R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg¹⁷⁾ beschrieben worden. Als Ergänzung hierzu haben wir den Fumarsäure-dimethylester an den Kohlenwasserstoff addiert und dabei in glatter Reaktion ein einheitliches Produkt erhalten. Wie zu erwarten, entsteht auf beiden Wegen der gleiche sterische Typus, die 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^b-dicarbonsäure.



Die Entstehung von nur einem Addukt aus *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien und Fumarsäure-derivaten ist ein erster direkter Hinweis, daß der Kohlenwasserstoff in seiner „quasicyclischen“ Konstellation reagiert. Aus einer „gestreckten“ Anordnung wären zwei Additionen möglich, die zu zwei neuen *trans*-Formen (XVIII) und (XIX) führen müßten.



d) *Dien-Synthese mit Maleinsäure-dimethylester*. Die Dien-Synthese des im Vergleich zum Maleinsäure-anhydrid wesentlich schwerer reagierenden Maleinsäure-dimethylesters mit dem *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien erfordert Bedingungen, unter denen offenkundig sowohl das Philodien als auch ein gebildetes Primäraddukt sterische Umlagerungen erleidet. Dieser Fall ist für eine Untersuchung der Additionsvorgänge wenig geeignet. Er bietet das Bild einer Anomalie, indem er an Stelle der „all-*cis*“-Form etwas von der weiter zu beschreibenden „*Neo-cis*“-Form (XVII) neben der *trans*-Form (XVI) als Hauptprodukt liefert. Wir begnügen uns vorerst damit, den Vorgang im Versuchsteil zu beschreiben.

III. Die sterischen Formen der 3,6-Diphenyl-cyclohexan-1,2-dicarbonsäuren und ihre Beziehungen zueinander

a) Zugehörigkeit der Addukte zum gleichen Grundtypus A

Die im Vorangehenden beschriebenen Additionen des *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadiens an Malein- und Fumarsäure-derivate führen strukturell zur 3,6-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (XIV). Die durch katalytische Hydrierung daraus hervorgehenden

¹⁷⁾ l. c.

gesättigten Typen leiten sich von der 3,6-Diphenyl-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure (XV) ab. Beide Strukturtypen können sterisch in je sechs diastereomeren Formen auftreten, die für die folgenden Überlegungen zweckmäßig in zwei Gruppen, A und B, unterteilt werden.

Tabelle

Die sterischen Formen der 3,6-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen- und der 3,6-Diphenyl-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure

	A	B	
α	C_6H_5 COOH COOH C_6H_5 	C_6H_5 COOH COOH 	α
β	C_6H_5 COOH C_6H_5 	C_6H_5 COOH 	β
γ	C_6H_5 C_6H_5 	C_6H_5 COOH 	γ

Beim Typus A liegen beide Phenylgruppen auf der gleichen, bei B hingegen auf verschiedenen Seiten des Ringes. In bezug auf die Lage der beiden Carboxylgruppen zueinander sind in A zwei *cis*- ($A\alpha$ und $A\gamma$) und eine *trans*-Form ($A\beta$), in B umgekehrt eine *cis*- ($B\alpha$) und zwei *trans*-Formen ($B\beta$ und $B\gamma$) zusammengefaßt.

Durch Dien-Synthese des *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadiens mit Malein- und Fumarsäure sind drei sterische Typen bekannt geworden, von denen zunächst gezeigt werden kann, daß sie alle einem der beiden Grundtypen A oder B angehören müssen.

Dieser Nachweis ließ sich durch das Studium ihrer sterischen Umlagerung erbringen. So geht das als Hauptprodukt aus Maleinsäure-anhydrid entstehende „Ur-addukt“ unter den mildesten Bedingungen — so z. B. bei der Behandlung seines Dimethylesters in ätherischer Lösung mit Piperidin in der Kälte — in den gleichen Typus über, der bei der Dien-Synthese mit Fumarsäure-dimethylester ausschließlich gebildet wird. Der analoge Übergang ließ sich bei der hydrierten Form in üblicher Weise durch Umlagerung des veresterten Maleinsäure-anhydrid-Adduktes mit Na-methylat ohne Schwierigkeiten bewerkstelligen.

Ein dritter sterischer Typus entsteht — wie oben Abs. IIb dargelegt wurde — in freilich nur sehr untergeordneter Menge bei der Dien-Synthese von *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol. Er ließ sich in ebenfalls sehr durchsichtiger Weise mit den beiden anderen verknüpfen. Seine

katalytische Hydrierung ergibt ein gesättigtes Anhydrid, das bezeichnenderweise auch durch die folgenden Operationen glatt zu gewinnen war. Das Addukt aus Fumarsäure-dimethylester und *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien wird katalytisch hydriert und anschließend verseift, wobei es seine Konfiguration erwiesenermaßen nicht verändert. Wird die erhaltene freie Säure vorsichtig mit Acetylchlorid anhydriert, so entsteht ein wohldefiniertes Anhydrid. Bei der Hydratisierung liefert es die Säure unverändert wieder zurück. Die Anhydrid-bildung mit Acetylchlorid ist mithin ohne Umlagerung einer Carboxylgruppe vor sich gegangen.

Nimmt man hingegen die Wasserabspaltung nicht mit Acetylchlorid, sondern in siedendem Essigsäure-anhydrid vor, so entsteht ein neues Anhydrid. Es erweist sich als identisch mit dem oben Abs. IIb beschriebenen hydrierten „Nebenprodukt der Maleinsäure-anhydrid-Addition“.

Dieses Verhalten ist unschwer zu deuten. Das Addukt aus Fumarsäure-dimethylester stellt in bezug auf die beiden Carboxyl-gruppen eine *trans*-Form dar. Ihr instabiles *trans*-Anhydrid geht beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Umlagerung in ein stabiles Anhydrid über, das in seiner Konfiguration nicht dem „Hauptprodukt der Maleinsäure-anhydrid-Addition“ entspricht. Das neue Anhydrid ist zweifellos eine *cis*-Form, die wir zur Unterscheidung von der *Urcis*-Form als „Neo-*cis*“-Form kennzeichnen wollen. Bei der Umlagerung seines Dimethylesters mit Methylat geht es rückläufig in die *trans*-Form über, aus der es entstanden ist. In der Wärme — etwa bei längerem Schmelzen — erleidet es keine weitere Veränderung mehr.


Die in diesem Absatz beschriebenen Isomerisationen sind mit Mitteln erzielt, wie sie für die Umlagerung von Carboxyl-gruppen gebräuchlich sind. Die räumliche Lage der beiden Phenyl-gruppen, die durch den Additionsprozeß festgelegt ist, wird bei den beschriebenen Metamorphosen nicht in Mitleidenschaft gezogen. Die Art und die Vollständigkeit der Verknüpfungen berechtigen zu dem Schluß, daß alle bislang durch Dien-Synthese von *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien erhaltenen Addukte jeweils nur einer der beiden oben gekennzeichneten sterischen Kategorien A oder B angehören.

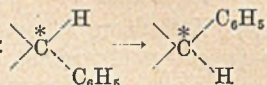
Die Entscheidung für A ist implicite schon in dem Gesagten enthalten. Von den drei Addukten gehören in bezug auf die Stellung ihrer Carboxyl-gruppen zueinander, zwei zur *cis*-Reihe — nämlich das Haupt- und das Nebenprodukt der Anlagerung an Maleinsäure-anhydrid — während das dritte wegen seines genetischen Zusammenhanges mit der Fumarsäure eine *trans*-Form vorstellt. Da alle drei zum gleichen Grundtypus gehören, kann dies nur der Typus A sein, da bei B zwei *trans*-Formen und eine *cis*-Form zu erwarten sind.

Zu dem gleichen Schluß führt die Erfahrung, daß die Dien-Synthese mit Fumarsäure-dimethylester und mit Fumarsäure-dichlorid nur einen *trans*-Typus ergibt.

b) Darstellung des Gegentypus B durch Umlagerung

Als sicherstes Kriterium für die Zugehörigkeit der Addukte an *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien zum Grundtypus A schien uns der Versuch, Typen der B-Reihe aus denen der Gruppe A durch geeignete Umlagerungs-operationen hervorgehen zu lassen. Es liegt auf der Hand, daß dieses Ziel nur durch Maßnahmen erreicht werden konnte, die in ihrer Wirkung den bisher verwendeten überlegen waren. Der angestrebte Effekt lief neben der sterischen Isomerisation

von Carboxyl-gruppen  auf eine räumliche

Umlagerung von Phenylgruppen hinaus: . Ein

solches umlagerndes Agens von maximaler Wirksamkeit stellt geschmolzenes Alkali vor.

Die Anregung zu diesen Versuchen verdanken wir dem Vorgange von R. Stoermer¹⁸⁾, dessen Truxin-säuren als Diphenyl-cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren in naher Beziehung zu unseren 3,6-Diphenyl-cyclohexan-1,2-dicarbonsäuren stehen.

Stoermer erhielt bei der Isomerisation seiner „ β -Truxin-säure“ in geschmolzenem Alkali eine „ δ -Truxin-säure“, die als stabiles Endprodukt eine „*all-trans*“-Form, d. h. ein System mit durchgehender *trans*-Lage aller HOOC- und H₅C₆-Gruppen vorstellt.

Die Übertragung dieser Stoermerschen Methode auf unser (hydriertes) „*all-cis*“-Maleinsäure-anhydrid-Addukt (XV, A α) hatte den erwarteten Erfolg. Wir erhielten dabei in verhältnismäßig glatter Reaktion einen neuen Typus, der bei den Additionen noch nicht beobachtet worden ist. Sein Verhalten läßt keinen Zweifel daran, daß er eine *trans*-Form vorstellt. Diesen Schluß ziehen wir aus dem Verlauf der Anhydrisierung, die den analogen Verlauf nimmt wie die Wasser-abspaltung aus der *trans*-Säure XV, A β . Mit Acetylchlorid durchgeführt, geht sie ohne Konfigurationswechsel, in siedendem Essigsäure-anhydrid bewerkstelligt, dagegen unter Bildung einer neuen *cis*-Form vor sich, der einzigen, die in der B-Reihe zu erwarten ist. Sie gibt bei der *trans*-Umlagerung das *trans*-Isomere zurück, aus dem sie entstanden ist. Daß dies die *all-trans*-Form (B β) ist, darf nach ihrer Entstehungsweise durch Alkali-schmelze

¹⁸⁾ R. Stoermer, F. Scholtz, B. 54, 89 (1921) vgl. auch C. Liebermann, B. 22, 2250 (1889).

kaum bezweifelt werden. Die zweite noch mögliche *trans*-Form der B-Reihe (B γ) haben wir bislang noch nicht aufgefunden¹⁹⁾.

c) Sterische Zuordnung innerhalb des Grundtypus A

Die letzte noch zu beantwortende Frage ist die nach der Zuordnung der drei Addukte innerhalb des Grundtypus A zu den drei Formen α , β und γ .

Da erwiesenermaßen eine und nur eine von ihnen, nämlich die durch Dien-Synthese mit Fumarsäure-derivaten erhaltene, *trans*-ständige Carboxyl-gruppe besitzt, so muß ihr die Konfiguration A β zugesprochen werden.

Für den aus Maleinsäure-anhydrid in über 90 Proc. erhaltenen Ur-typus bleibt die Zuordnung zu A α oder A γ noch zu treffen. Mit dieser Entscheidung ist zugleich die Konfiguration des „*Neo-cis*“-Adduktes gegeben.

Einen ersten Hinweis auf die Konfigurationen der beiden *cis*-Formen gibt die einseitige Umlagerungs-richtung: *Ur-cis*-Addukt \rightarrow *trans*-Addukt \rightarrow *Neo-cis*-Form. Rein stereometrisch gesehen, werden diese Übergänge kaum anders zu deuten sein als durch ein successives Abwandern der Carboxyl-gruppen auf die „andere“ Ringsseite. Das würde bedeuten, daß das *Ur-cis*-Addukt die „*all-cis*“-Konfiguration A α und die *Neo-cis*-Form die Konfiguration A γ vorstellt. Es sei vermerkt, daß die hier beschriebene Neigung eines Maleinsäure-anhydrid-Adduktes über eine *trans*-Form durch eine erzwungene zweite Umlagerung in eine neue *cis*-Form überzugehen, nach unseren bisherigen Erfahrungen²⁰⁾ charakteristisch ist für alle Dien-addukte, bei denen formal solche Isomerien auftreten können. Diesem Phänomen wird freilich für Konfigurationsfragen erst dann Bedeutung zukommen, wenn möglichst viele Analogiefälle der gleichen Art exakt und unabhängig von dieser Modell-vorstellung geklärt sein werden.

In unserem Fall ist eine solche Beweisführung gegeben durch die in Abs. IIa beschriebene Dien-Synthese des *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadiens mit Acrylsäure. Sie ergab als Hauptprodukt eine Verbindung, bei der nachweislich die ortho-ständigen Gruppen HOOC und H₅C₆ räumlich in *cis*-Stellung zueinander rücken. Es kann kein Zweifel daran bestehen, daß die gleichen dirigierenden Kräfte, die das Bild der Dien-Synthese von *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien und Acrylsäure bestimmen, im Falle des Maleinsäure-

¹⁹⁾ Wir nehmen an, daß auch diese sterische Form durch geeignet geleitete Umlagerung der *cis*-Form-B α zu erhalten sein wird; zum mindesten neben der begünstigten „*all-trans*“-Form.

²⁰⁾ Vgl. die zweite und dritte der nachfolgenden Abhandlungen.

anhydrides in erhöhtem Maße wirksam sind, d. h. die Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \quad \text{CO} \end{array}$$

muß je eine der beiden Phenyl-gruppen in ortho-*cis*-Stellung zu je einer ihrer Carboxyl-gruppen dirigieren, woraus sich die „*all-cis*“-Konfiguration A α für das Ur-addukt und damit die Konfiguration A γ für die *Neo-cis*-Form ergibt.

IV. Versuche mit *cis,cis*- und *cis,trans*-1,4-Diphenylbutadien

Die wichtigste Anregung, die sich zu neuen Fragestellungen aus dem soeben Mitgeteilten ergibt, sind Versuche, die beiden Stereoisomeren des *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadiens (I), die *cis,trans*- (II) und die *cis,cis*-Form (III) zu Dien-Synthesen, insbesondere solchen mit Maleinsäure-anhydrid, zu verwenden. Wir haben eine große Reihe von Versuchen über weite Temperatur-bereiche ausgeführt, ohne daß es uns vorerst gelungen ist, eine für diese Typen charakteristische Addition nachzuweisen. Entweder zeigen sie gar keine Neigung zur Dien-Synthese oder ihr Umsatz erfolgt erst bei so hohen Temperaturen, daß eine vorherige Umlagerung des Dienkohlenwasserstoffes in die *trans,trans*-Form (I) der Addition vorangeht.

Wir sind uns dessen bewußt, daß über diese Bemühungen das letzte Wort noch nicht gesprochen ist. Sollten sich diese Vorgänge einmal realisieren lassen, so müßten sie, wie leicht ersichtlich ist, zum Teil zu sterischen Typen führen, die wir bereits durch sekundäre Umwandlungen der Addukte aus *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien erhalten haben. Die Frage nach ihrer Durchführbarkeit überhaupt muß vorher offenbleiben.

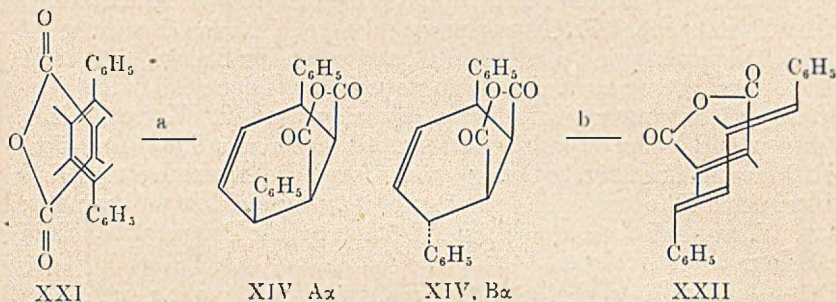
Als sicher kann bereits gelten, daß das *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien (I) seine beiden Isomeren (II und III) an Reaktionsvermögen weit übertrifft. Schon eine Phenyl-gruppe in *cis*-Stellung des konjugierten Systems hebt anscheinend dessen Fähigkeit zur Dien-Synthese auf²¹). Diese Erfahrung fügt sich zwanglos in die oben entwickelten Vorstellungen ein, wenn man berücksichtigt, daß eine *cis*-ständige Phenylgruppe die Einstellung der „quasicyclischen“ Konstellation oder die hinreichende Annäherung an sie, die nach unserer Auffassung die *conditio sine qua non* für den Eintritt der Dien-Synthese vorstellt, erschwert oder verhindert.

Wir werden in den folgenden Untersuchungen Versuche beschreiben, die diese Vorstellung eindrucksvoll vervollständigen.

²¹) Diese Aussage gilt, wie aus den folgenden Arbeiten hervorgeht, nicht für die Gruppen $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ und $i\text{-C}_3\text{H}_7$. In *cis*-Stellung des Diens erschweren sie zwar dessen Additionsvermögen, ohne es indessen aufzuheben.

V. Prinzip von der Erhaltung der Dien-Konfiguration

Die Erkenntnis, daß bei der Dien-Synthese von *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien (I) mit Maleinsäure-anhydrid so gut wie ausschließlich die „*all-cis*“-Form (XIV, A α) gebildet wird, läßt auf eine Orientierung (XXI) der Partner vor der Addition schließen.



Dieses Schema ist der Ausdruck für drei Gesetzmäßigkeiten, von denen zwei, das „*cis*-Prinzip“ und das „allgemeine Orientierungsschema“ bereits in den Untersuchungen von K. Alder und G. Stein²²⁾ gefunden und experimentell bewiesen worden sind. Auch die dritte von ihnen ist bereits damals erkannt und formuliert worden. Indessen konnte ihre Gültigkeit nur auf Analogie-betrachtungen gegründet werden. Sie sagt aus, daß acyclische Diene stets in ihrer „quasicyclischen“ und nicht in einer „gestreckten“ Konstellation zur Addition an das Philodien gelangen. Wie ein Vergleich der beiden Vorgänge a und b erkennen läßt, führen sie beide zu verschieden konfigurierten Addukten.

Streng genommen ist diese Aussage noch an die Voraussetzung gebunden, daß beide Vorgänge reine, d. h. sowohl am Philodien als auch am Dien vor sich gehende *cis*-Additionen vorstellen. Für das Philodien ist diese Voraussetzung durch eine breite, in dem „*cis*-Prinzip“ zusammengefaßte Erfahrung gesichert. Für die Dien-Komponente war dieses Charakteristikum der Dien-Synthese entweder (wie etwa beim Cyclopentadien) selbstverständlich oder (wie beim Butadien) nicht erkennbar. Erst die Diene, deren Additions-zentren bei der Dien-Synthese zu Asymmetrie-zentren werden, lassen diese Eigenart der Reaktion sichtbar hervortreten. Sie allein vermag das Beobachtungsmaterial ungezwungen zu erklären. Träfe sie nicht zu, so müßte die Entstehung von „*all-cis*“-Formen bei der Dien-Synthese von *trans,trans*-Dienen durch eine „*trans*“-Anlagerung an C₁ und C₄ der „gestreckten“ Konstellation des Diens erfolgen; d. h. sie wäre das Ergebnis einer zweifachen Anomalie. Das Gezwungene eines solchen Vorgehens liegt auf der Hand. Dien und Philodien würden einander nach verschiedenen Mechanismen addieren, jenes nach einem *trans*-, dieses hingegen nach einem *cis*-Schema.

Überdies führen alle Argumente, die für eine Addition des Diens aus „quasicyclischer“ Konstellation sprechen — etwa die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Diens von *cis*- α -ständigen Substituenten — zugleich auch dafür, daß sich diese Anlagerungen am Dien nach dem *cis*-Schema vollziehen.

²²⁾ Angew. Chem. 50, 510 (1937).

Nicht zuletzt aber scheint uns neben diesen Einzelerfahrungen ein allgemeiner Grund für die Richtigkeit unserer Interpretation zu sprechen. Je weiter wir in den Mechanismus dieser Vorgänge eindringen, um so stärker mehren sich die Anzeichen dafür, daß sie auf ein gemeinsames Charakteristikum zurückzuführen sind. Der Funktionswechsel der an dem Additionsakt beteiligten²³⁾ π -Elektronen beider Partner, ihre Entkoppelung und ihre Neukombination geht am leichtesten aus einem intermediär auftretenden Zustand höchster Dichte heraus vor sich. Im Falle acyclischer Diene ist diese Forderung erfüllt, wenn sie in ihrer „quasicyclischen“ Konstellation addieren und wenn sowohl das Dien als auch das Philodien ihre π -Elektronen einseitig (in bezug auf die durch die Atomschwerpunkte bestimmten Ebenen) und auf-einander-zu gerichtet entkoppeln; m. a. W. wenn die wechselseitige Addition beider Partner nach dem *cis*-Schema vor sich geht.

Wir werden, wenn in folgenden von Addition aus quasicyclischer Anordnung die Rede ist, stets zugleich auch die *cis*-Addition des Diens stillschweigend als gegeben ansehen.

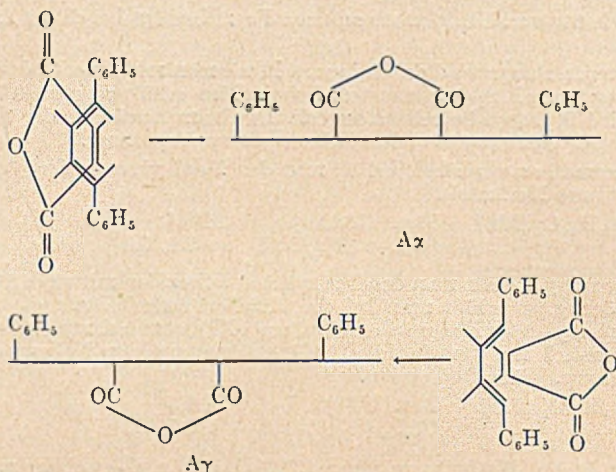
Nach diesen Ausführungen könnte man die dritte sterische Gesetzmäßigkeit auch als „erweitertes *cis*-Prinzip“ kennzeichnen. Wir ziehen es indessen vor, sie in eine auf die praktischen Zwecke der Konfigurationsermittlung abgestimmte Fassung zu bringen.

Beim Additionsverlauf nach Schema a entsteht aus dem *trans*, *trans*-1,4-Diphenyl-butadien ein Addukt, dessen Phenylgruppen auf der gleichen Seite der Ebene des gebildeten Ringes haften, während sie im zweiten b nach verschiedenen Seiten hindirigiert werden. Modellbetrachtungen lassen erkennen, daß diese Relation allgemein gilt: *cis*, *cis*- und *trans*, *trans*-ständige Substituenten des Diens liegen im Addukt jeweils auf der gleichen, *cis*, *trans*-ständige dagegen auf verschiedenen Seiten des gebildeten Cycelus, vorausgesetzt, daß das Dien als „Quasicyclus“ nach dem *cis*-Schema addiert. Für Additionen an der „gestreckten Form“ gilt das umgekehrte. Im ersten Fall kann man von einer Erhaltung der Konfiguration des Diens im Addukt sprechen, im zweiten Falle nicht.

„*cis*-Prinzip“ und „Prinzip von der Erhaltung der Dien-konfiguration“ genügen indessen noch nicht, um den Additionsverlauf sterisch restlos zu fixieren, da neben der Konfiguration $A\alpha$ auch $A\gamma$ beide Forderungen erfüllt. Die Entscheidung der Alternative $A\alpha$

²³⁾ „*cis*-Prinzip“ und „Prinzip von der Erhaltung der Dien-konfiguration“ sind der unmittelbare Ausdruck für das Verhalten dieser Kategorie von π -Elektronen, während das „allgemeine Orientierungs-schema“ auch die am Anlagerungsprozeß nicht beteiligten π -Elektronen der aktivierenden Gruppen (CO im Maleinsäureanhydrid, in der Acrylsäure usw., sowie nichtanteilige Elektro-nenpaare im Vinyl-acetat, Allyl-alkohol u. s. f.) in die gleiche Vorstellung mit einbezieht.

oder $A\gamma$ wird erst, wovon man sich leicht überzeugt, durch das „allgemeine Orientierungs-schema“ zugunsten von $A\alpha$ ermöglicht.



Abschließend läßt sich sagen: Nur der Weg zu $A\alpha$ erfüllt alle drei geltenden Regeln. Fällt von ihnen jeweils nur eine aus, dann sind für jeden Fall verschiedene Konfigurationen zu erwarten, ohne das „cis-Prinzip“ $A\beta$, ohne das „allgemeine Orientierungs-schema“ $A\gamma$ und schließlich ohne das „Prinzip von der Erhaltung der Dien-Konfiguration“ $B\alpha$.

Da uns alle vier Typen ($A\alpha$, $A\beta$, $A\gamma$, $B\alpha$) genau bekannt sind, dürfen unsere Ableitungen schon allein durch die in dieser Untersuchung mitgeteilten Tatsachen ein hohes Maß von Sicherheit beanspruchen. Darüber aber erfahren sie in den folgenden Untersuchungen umfassende Bestätigungen. Dabei gewinnen sie gleichzeitig an Anschaulichkeit.

Beschreibung der Versuche

trans,trans-1,4-Diphenyl-butadien und Acrylsäure

5 g Kohlenwasserstoff, 2 g Acrylsäure und eine Spatelspitze Hydrochinon werden in 10—15 ccm Xylol 12—14 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Xylols i. V. bleiben etwa 5 g rohes, kristallines Addukt von noch unscharfem Schmp. zurück.

Beim Umkristallisieren aus Essigester und Ligroin, erhält man etwa 3,0 g reine 2^c,5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-1^c-carbonsäure (IX) vom Schmp. 178°.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278)	Ber. C 82,0	H 6,5
	Gef. » 81,9	» 6,5

Aus den Mutterlaugen läßt sich durch sorgfältige Fraktionierung²⁴⁾ noch ein geringer Anteil an *cis*-Form (IX) gewinnen. Der starke Abfall im Schmp. zeigt

²⁴⁾ Die *cis*- und *trans*-Form der 2,5-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-1-carbonsäure bilden Mischkristalle. Ihre Trennung ist dadurch sehr erschwert.

das Vorhandensein einer zweiten Verbindung an. Durch mehrmaliges Umlösen aus Essigester unter Zusatz von etwas Ligroin, erhält man auch die 2^c,5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-1^t-carbonsäure (XI) vom Schmp. 126° nahezu rein.

Das Ausbeute-verhältnis an *cis* zu *trans*-Form beträgt bei dieser Arbeitsweise etwa 9:1.

Die Ur-mutterlauge wird durch kurzes Erwärmen mit conc. Soda-lösung von nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff befreit. Man erhält so etwa 0,7 g des eingesetzten 1,4-Diphenyl-butadiens zurück. Die beim Ansäuern der Soda-lösung noch anfallende Adduktsäure lohnt keine Weiterverarbeitung.

Mit Diazomethan verestert, erhält man den Methylester der Säure IX vom Schmp. 62° (aus Methanol).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292)	Ber. C 82,2	H 6,8
	Gef. » 82,2, 82,3	» 7,0, 7,0

Umlagerung. Kocht man den Methylester 5 Stunden mit einer 10-proc. N-methylat-lösung, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung die *trans*-Form der 2,5-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-carbonsäure (XI) vom Schmp. 127—128°. Sie zeigt im Gemisch mit dem bei der Addition entstandenen Nebenprodukt vom gleichen Schmp. keine Depression.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278)	Ber. C 82,0	H 6,5
	Gef. » 82,0, 81,9	» 6,5, 6,5

Katalytische Hydrierung zur 2^c,5^c-Diphenyl-cyclohexan-1^c-carbonsäure. Die Carbonsäure IX wird in Soda-lösung aufgenommen und mit Pd-kolloid als Katalysator hydriert. Die Wasserstoff-aufnahme ist die für eine Doppelbindung berechnet.

Die hydrierte Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester und Ligroin bei 146°.

$C_{19}H_{20}O_2$ (280)	Ber. C 81,4	H 7,1
	Gef. » 81,0	» 7,1

Die Veresterung mit Diazomethan führt zum Methylester vom Schmp. 83—84° (aus Essigester-Ligroin).

Umlagerung. Man erwärmt den Methylester vom Schmp. 83—84° mit einer 10-proc. Na-methylatlösung 4 Stunden auf dem Wasserbad. Nach der üblichen Aufarbeitung scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit HCl die 2^c,5^c-Diphenyl-cyclohexan-1^t-carbonsäure sofort kristallinisch aus. Aus Acetonitril umkristallisiert, zeigt sie den Schmp. von 167—168°. Sie gibt mit der *cis*-Säure gemischt, eine starke Depression.

$C_{19}H_{20}O_2$ (280)	Ber. C 81,4	H 7,1
	Gef. » 81,5	» 7,1

Die Hydrierung von XI führt zu der gleichen hydrierten *trans*-Säure vom Schmp. 167°.

Den zugehörigen Methylester erhält man beim Verestern der *trans*-Säure vom Schmp. 167—168° mit Diazomethan. Schmp. 75—76° (aus Methanol).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294)	Ber. C 81,6	H 7,5
	Gef. » 81,4, 81,4	» 7,5, 7,5

Dehydrierung und Decarboxylierung. Dehydriert man die Säure IX durch 4-stündiges Kochen mit Se-dioxyd in Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß, so erhält man unter gleichzeitiger Decarboxylierung Terphenyl. Schmp. 208°.

Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigt keine Depression.

$C_{16}H_{14}$ (230)	Ber. C 93,9	H 6,1
	Gef. » 94,0, 94,1	» 6,2, 6,2

A. *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) und Maleinsäure-anhydrid

10,3 g *trans,trans*-Diphenyl-butadien-(1,3), 4,6 g Maleinsäure-anhydrid und 50 cem über Natrium getrocknetes Xylol werden 7 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt²⁵). Bereits nach 4 Stunden beginnt am oberen Kolbenteil die Abscheidung des kristallinen Adduktes, das sich nach dem Erkalten des Ansatzes quantitativ abscheidet. Die Ausbeute an dem direkt rein anfallenden Anhydrid der 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure (XIV, A α) beträgt rund 12 g. Schmp. 206°²⁶).

C ₂₀ H ₁₆ O ₃ (304)	Ber. C 78,9	H 5,2
	Gef. » 78,8, 78,7	» 5,3, 5,2

Das oben beschriebene Anhydrid stellt weitaus das Hauptprodukt der Umsetzung dar²⁷). Daneben befinden sich in der Xylolmutterlauge in Mengen von 0,2—0,3 g noch zwei weitere sterische Formen, deren Isolierung auf dem folgenden Wege gelingt: Die stark eingeeengte Lösung scheidet bei längerem Stehen im offenen Gefäß ein Gemenge von zwei Kristallsorten ab. Die großen durchsichtigen Blöcke sind leicht mechanisch von den kleinen matten Kristallaggregaten zu trennen. Jene stellen die 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1^t,2^t-dicarbonsäure (XIV, A γ), diese die 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-1^t,2^c-dicarbonsäure (XIV, A β)²⁸) vor.

Beide werden durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt und schmelzen bei 197° bzw. 241° (u. Z.).

C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (322)	Ber. C 74,5	H 5,6
	Gef. » A γ 74,5, A β 74,1	» A γ 5,8, A β 5,7

Die Dimethylester der drei stereoisomeren Säuren

a) *cis, cis, cis, cis*-Reihe (entspr. A α). Die Säure XIV, A α liefert beim Kochen mit Methanol und Schwefelsäure einen öligen Ester. Er erleidet beim Stehen an der Luft durch Peroxyd-bildung charakteristische Veränderungen, über die bei späterer Gelegenheit eingehend berichtet werden soll.

Beim Stehen mit Piperidin in der Kälte lagert sich der ölige Ester quantitativ in den anschließend zu beschreibenden Ester vom Schmp. 146° um.

b) *cis, cis, cis, trans*-Reihe (entspr. A β). Der ausgezeichnet definierte Dimethylester dieser Reihe bildet farblose Platten vom Schmp. 145—146° (aus Methanol).

C ₂₂ H ₂₂ O ₄ (350)	Ber. C 75,4	H 6,3
	Gef. » 75,5, 75,6	» 6,3, 6,4

Man erhält ihn durch Verestern der oben beschriebenen Säure vom Schmp. 241° mit Diazomethan. Für präparative Zwecke stellt seine Gewinnung durch Addition von 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) an Fumarsäure-dimethylester den einfachsten Weg vor (s. weiter unten S. 105).

c) *cis, cis, trans, trans*-Reihe (entspr. A γ). Diesen Dimethylester erhält man aus der Säure vom Schmp. 197° mit Diazomethan als Öl, das bislang noch nicht in kristalliner Form erhalten werden konnte.

²⁵) R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg, l. c.; O. Diels, K. Alder, l. c.

²⁶) Die zu diesem Anhydrid gehörige freie Säure, die beim Erwärmen mit 1/2-n-Natronlauge erhalten wird, schmilzt bei 210° (s. R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg, l. c.).

²⁷) Sowohl R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, l. c. als auch H. Vagt, Diss. Köln 1946, beschreiben es als einziges Reaktionsprodukt.

²⁸) Diese Form ist bereits bei R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg (l. c.) beschrieben, die sie durch Anlagerung von Fumarsäuredichlorid an *trans-trans*-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) erhalten haben.

Die hydrierten Formen

a) *cis, cis, cis, cis*-Reihe (A α). 1 g Addukt vom Schmp. 206° wird in etwa 300 bis 350 ccm warmem Essigester gelöst und nach dem Erkalten in einer Wasserstoffatmosphäre mit Pt-dioxyd als Katalysator geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge an Wasserstoff wird ziemlich rasch aufgenommen. Das schwerlösliche Hydrierungsprodukt hat sich am Ende der Hydrierung zum weitest aus größten Teil kristallin abgeschieden. Der Schmp. des 3^c,6^c-Diphenyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrids (XV, A α) liegt nach dem Umkristallisieren aus viel Essigester bei 220—222°.

$C_{20}H_{18}O_3$ (306)	Ber. C 78,4	H 5,9
	Gef. » 78,5, 78,6	» 5,6, 5,6

Den Dimethylester erhält man durch 7-stündiges Kochen des eben beschriebenen Anhydrides mit Methanol und Schwefelsäure unter Rückfluß. Feine farblose Nadeln (aus Methanol). Schmp. 104—105°.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352)	Ber. C 75,0	H 6,8
	Gef. » 74,6	» 6,9

b) *cis, cis, cis, trans*-Reihe (A β). Der eben beschriebene Dimethylester vom Schmp. 104—105° gibt bei der Umlagerung mit Na-äthylat die 3^c,6^c-Diphenyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XV, A β). Gedrungene, durchsichtige Kristalle. Schmp. 228° (u. Z.) (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{20}O_3$ (324)	Ber. C 74,1	H 6,2
	Gef. » 74,1	» 6,3

Der Dimethylester wird aus der Säure mit Diazomethan gewonnen. Wie zu erwarten, entsteht er auch aus dem Addukt von *trans, trans*-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) an Fumarsäure-dimethylester.

Farblose Nadeln vom Schmp. 110—111° (aus Methanol).

$C_{22}H_{24}O_4$ (352)	Ber. C 75,0	H 6,8
	Gef. » 74,7	» 7,0

Im Gemisch mit dem hydrierten Dimethylester der *cis, cis, cis, cis*-Reihe vom Schmp. 104—105° (s. o.) zeigt der neue Ester eine starke Depression.

Durch 1½-stündiges Kochen mit einem Überschuß von Acetylchlorid, erhält man das *trans*-Anhydrid (entspr. XV, A β) in Form wohl ausgebildeter Kristalle vom Schmp. 131° (aus Essigester).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306)	Ber. C 78,4	H 5,9
	Gef. » 78,2, 78,4	» 6,0, 5,9

c) *cis, cis, trans, trans*-Reihe (A γ). Wird die Säure XV, A β eine Stunde lang mit Essigsäure-anhydrid gekocht, so erhält man bei der Destillation der Reaktionsflüssigkeit i. V. als Rückstand das Anhydrid der 3^c,6^c-Diphenyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XV, A γ).

Farblose, harte, durchsichtige Kristalle vom Schmp. 170° (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306)	Ber. C 78,4	H 5,9
	Gef. » 78,3, 78,4	» 6,0, 6,1

Daß die Anhydrierung unter sterischer Umlagerung vor sich gegangen ist, beweist die Überführung in die freie Säure. Sie erfolgt zweckmäßig durch Erwärmen des Anhydrides mit 5-proc. Soda-lösung.

Farblose weiche Nadeln vom Schmp. 179—180° (aus Acetonitril).

Im Gemisch mit der freien *cis, cis, cis, trans*-Säure (XV, A β) vom Schmp. 228° gibt die neue Säure eine starke Depression.

Den Dimethylester der Säure erhält man glatt bei ihrer Behandlung mit Diazomethan als farblose Kristallstäbchen vom Schmp. 88° (aus Methanol).

$C_{22}H_{24}O_4$ (352)	Ber. C 75,0	H 6,8
	Gef. » 74,9, 74,9	» 6,9, 6,9

Der neue Ester zeigt im Gemisch sowohl mit dem Dimethylester der *cis, cis, cis, cis*-Reihe, Schmp. 104—105°, als auch mit dem Dimethylester der *cis, cis, cis, trans*-Reihe, Schmp. 110—111°, starke Depressionen.

Umlagerung. Der *cis, cis, trans, trans*-Dimethylester vom Schmp. 88° gibt bei der Umlagerung mit Na-äthylat wie zu erwarten, die *cis, cis, cis, trans*-Säure (XV, A β) vom Schmp. 228°.

Dehydrierung. 3 g *cis, cis, cis, cis*-Anhydrid (XV, A α) vom Schmp. 206° werden mit 0,8 g Schwefel in einem Ölbad auf 230° erhitzt. Die lebhaftes H₂S-Entwicklung läßt bereits nach 15 Minuten nach. Man erhitzt zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 Minuten weiter und steigert die Temperatur schließlich auf 240°. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mehrere Male mit conc. Soda-lösung ausgekocht. Beim Erkalten fällt das Na-salz der 3,6-Diphenyl-benzol-1,2-dicarbon-säure in fester Form aus. Es wird abgesaugt und mit verd. Salz-säure zersetzt.

Man saugt die sofort kristallin anfallende Säure ab und führt sie ohne vor-horiges Umkristallisieren durch einstündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid in ihr Anhydrid über.

Leicht gefärbte Nadeln vom Schmp. 224° (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{12}O_3$ (300)	Ber. C 80,0	H 4,0
	Gef. » 80,0, 79,8	» 4,0, 4,0

Dimethylester. 0,6 g Anhydrid vom Schmp. 224° werden mit 20 ccm Methanol und 1 ccm conc. Schwefelsäure 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen der Hauptmenge des Methanols gießt man den Ansatz in Wasser ein, wobei das Rohprodukt sofort fest ausfällt. Da beim Übergießen des rohen Esters mit Diazomethan noch eine schwache N₂-Entwicklung beobachtet wird, emp-fiehlt sich eine Nachveresterung. Der Dimethylester bildet nach dem Um-kristallisieren aus viel Methanol charakteristische, lange weiche Nadeln vom Schmp. 189—190°.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346)	Ber. C 76,3	H 5,2	OH ₃ 17,9
	Gef. » 76,1	» 5,3	» 18,2

B. *trans, trans*-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) und Fumar-säure-dimethylester

Dimethylester der 3^c, 6^c-Diphenyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c, 2^t-dicarbon-säure (XIV, A β)

2,5 g *trans, trans*-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) und 1,5 g Fumarsäure-dimethyl-ester werden 10 Stunden im Ölbad auf 170—180° erhitzt. Den überschüssigen am Kolbenhals hochsublimierten Fumarsäure-dimethylester entfernt man zweck-mäßig noch vor dem weiteren Aufarbeiten. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach dem Erkalten sofort kristallinisch. Es wird aus viel Methanol umkristallisiert. Schmp. 145—146°.

$C_{22}H_{22}O_4$ (350)	Ber. C 75,4	H 6,3
	Gef. » 75,5, 75,6	» 6,3, 6,4

Der so gewonnene Ester ist mit dem oben (s. S. 103) beschriebenen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt identisch.

C. *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) und Maleinsäure-dimethylester

Ein Gemisch von 2,5 g *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) und 1,5 g Maleinsäure-dimethylester wird im Ölbad 10 Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Nach dieser Zeit evakuiert man das Versuchsgefäß und entfornt so eine kleine Menge von gebildetem Fumarsäure-dimethylester. Beim Erkalten des Ansatzes kristallisiert nur ein geringer Anteil (0,1—0,2 g) aus dem öligen Reaktionsprodukt aus. Er ließ sich durch seinen Schmp. von 145° und durch Mischprobe mit dem im Vorangehenden wiederholt beschriebenen 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^1 -cyclohexan-1^c,2^t-dicarbonsäure-dimethylester (entspr. XIV, A β) identifizieren.

Da das ölige Hauptprodukt auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Kristallisation zeigt, wird es durch 4-stündiges Kochen mit 15-proc. wäßriger Natronlauge vorseift. Die hierbei zunächst ölig anfallenden freien Säuren kristallisieren allmählich durch. Es gelingt, sie durch Behandlung mit Acetonitril in zwei Anteile zu zerlegen.

Die schwerer lösliche Säure schmilzt bei 241° (u. Z.) und erweist sich durch ihr Verhalten als identisch mit der *cis,cis,cis,trans*-Säure (XIV, A β) (s. o. S. 103) vom gleichen Schmelzpunkt. Der in Acetonitril leichter lösliche Anteil zeigt nach erfolgter Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril den Schmp. 197—198° der *cis,cis,trans,trans*-Säure (XIV, A γ) (s. o. S. 103) mit welcher er sich durch seine Umsetzungen sicher identifizieren ließ.

$C_{20}H_{18}O_4$ (322)	Ber. C 74,5	H 5,6
	Gef. » 74,4, 74,4	» 5,4, 5,5

D. Überführung der Reihe-A in die Reihe-B

1—1,5 g hydriertes Addukt (XV, A α) vom Schmp. 226° wird mit der 5-fachen Menge Ätzkali in einem Silbertiegel zunächst vorsichtig, später in der Flamme eines starken Bunsenbrenners auf einem Drahtnetz 5—7 Min. lang erhitzt. Die Reaktionsmasse, anfangs krümelig, nimmt mit steigender Temperatur und unter lothafem Rühren mit einem Glasstab mehr und mehr eine teigig-zähflüssige Konsistenz an. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Ansatz anfängt sich dunkel zu färben.

Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in warmem Wasser und säuert, erforderlichenfalls, nach vorheriger Filtration, mit verd. Salzsäure an. Dabei fällt die 3^c,6^t-Diphenyl-cyclohexan-1^c,2^t-dicarbonsäure (XV, B β) als feste Kristallmasse an. Man saugt sie ab und kristallisiert sie nach dem Trocknen aus einem Gemisch von Essigester und wenig Ligroin um. Die „*all-trans*“-Säure bildet feine, weiche Nadeln vom Schmp. 230°.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324)	Ber. C 74,1	H 6,2
	Gef. » 74,2, 74,1	» 6,2, 6,2

Durch 1½-stündiges Kochen mit Acetylchlorid erhält man das zugehörige *all-trans*-Anhydrid in Form von feinen, zu Sternchen angeordneten Stäbchen. Schmp. 203—204° (aus Essigester).

Durch Verestern der freien Säure (XV, B β) mit Diazomethan gewinnt man den Dimethylester vom Schmp. 172—173° (aus Methanol).

$C_{22}H_{24}O_4$ (352)	Ber. C 75,0	H 6,8
	Gef. » 75,1, 75,3	» 6,7, 6,8

Kocht man die „*all-trans*“-Säure (XV, B β) 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß, so erhält man das Anhydrid der 3^c,6^t-Diphenyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XV, B α) vom Schmp. 222—223° (aus Essigester).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306)	Ber. C 78,4	H 5,9
	Gef. » 78,1	» 6,0

Im Gemisch mit dem Anhydrid (XV, β) vom Schmp. 203° zeigt das neue Anhydrid eine starke Depression.

Beim Hydratisieren des Anhydrides mit Soda-Lösung gewinnt man die zugehörige freie Säure. Aus Essigester umkristallisiert, schmilzt sie bei 231° und gibt im Gemisch mit der „*all-trans*“-Säure (XV, β) eine starke Erniedrigung.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324)	Ber. C 74,1	H 6,2
	Gef. » 74,1	» 6,3

Den Dimethylester erhält man a) durch 5-stündiges Kochen des Anhydrides vom Schmp. 222—223° mit Methanol und Schwefelsäure und b) durch Verestern der freien Säure vom Schmp. 231° mit Diazomethan.

Feine, weiche Nadeln vom Schmp. 130° (aus Methanol).

E. *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadien- und Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester

Ein Kölbchen, enthaltend ein Gemenge von 2,5 g *trans,trans*-Diphenylbutadien und 2 g Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester, wird in ein auf 170 bis 180° vorgewärmtes Ölbad eingetaucht und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Bald nachdem der Kohlenwasserstoff in Lösung gegangen ist, beobachtet man ein lebhaftes Aufschäumen. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt praktisch vollständig kristallinisch. Man nimmt ihn in heißem Methanol auf und erhält bei fraktionierter Abscheidung zunächst einen schwerer löslichen Anteil (etwa 5 Proc. der Gesamtausbeute), der in feinen Nadeln ausfällt. Er erweist sich durch seine charakteristische Kristallform, seinen Schmp. von 190° und durch die Mischprobe als identisch mit dem Dimethylester der 3,6-Diphenyl-benzol-1,2-dicarbonensäure.

Als leichter löslicher Hauptanteil scheidet sich (zu etwa 95 Proc.) das gesuchte Addukt, der 3^c,6^c-Diphenyl- $\Delta^{1,4}$ -cyclohexadien-1,2-dicarbonensäure-dimethylester, in Form typischer, harter, durchsichtiger Kristallblöcke aus. Schmp. 96° (aus Methanol).

Dehydrierung. Der „Dihydro“-ester erleidet bereits bei kurzem Erwärmen mit Se-dioxyd in Essigsäure-anhydrid einen Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und geht dabei in den 3,6-Diphenyl-benzol-1,2-dicarbonensäure-dimethylester vom Schmp. 189° über.

Partielle Hydrierung. Wird der „Dihydro“-ester in Eisessig-Lösung mit Pt-oxyd als Katalysator in einer H_2 -Atmosphäre geschüttelt, so nimmt er glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Der gebildete 3^c,6^c-Diphenyl- Δ^1 -cyclohexen-1,2-dicarbonensäure-dimethylester kristallisiert in Form von farblosen Blöcken. Schmp. 109° (aus Methanol).

$C_{22}H_{22}O_4$ (350)	Ber. C 75,4	H 6,3
	Gef. » 75,7	» 6,5

Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen¹⁾

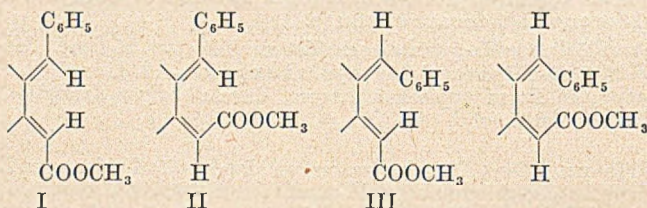
Das Verhalten von *trans,trans*-, *trans,cis*- und *cis,trans*-4-Phenyl- butadien-1-carbonsäure-methylester bei der Dien-Synthese

Von Kurt Alder und Marianne Schumacher

Übersicht

- I. Die stereoisomeren Ester und Maleinsäure-anhydrid.
- II. Die stereoisomeren Ester und Fumarsäure-ester (-chlorid).
- III. Der *trans,trans*-Ester und Maleinsäure-ester.
- IV. Die sterischen Umlagerungen der Addukte.

Die allgemeinen Gesichtspunkte, von denen die vorliegende Untersuchung ausgeht und die Ziele, die sie anstrebt, sind in der Einleitung zur vorangehenden Abhandlung im einzelnen soweit dargelegt, daß sich ihre Darstellung hier erübrigt. Der Wechsel des Untersuchungsobjektes, der Übergang von 1,4-Diphenyl-butadien zum 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester hat einen entscheidenden weiteren Fortschritt in der Behandlung des vorliegenden Problems ermöglicht. Von dem 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester sind insgesamt vier geometrische Isomere möglich.



Die ersten beiden Formen des Esters sind schon vor längerer Zeit als „Cinnamyliden-essigsäure-methylester“ (I)²⁾ und als „allo-Cinnamyliden-essigsäure-methylester“ (II)³⁾ in der Literatur beschrieben worden. Die Darstellung des Isomeren III, des „Iso-cinnamyliden-essigsäure-methylesters“, gelang erst in neuerer Zeit⁴⁾, während die Bereitung der *cis,cis*-Form bislang noch nicht durchgeführt worden ist. Unsere Untersuchung beschränkt sich auf die bekannten Typen I, II und III. Ihre Konfigurationen: *trans,trans* für den Ester I, 1,2-*cis*-3,4-*trans* für II und 1,2-*trans*-3,4-*cis* für III können als hinreichend gesichert gelten.

¹⁾ Zur Kenntnis der Dien-Synthese XXXI. Mitt. — XXX. Mitt. A. 571, 87 (1951).

²⁾ O. Doebner, B. 35, 2137 (1902).

³⁾ C. Liebermann, B. 28, 1441 (1895); O. Doebner, B. 36, 4322 (1903); C. N. Riiber, B. 37, 2274 (1904); H. Stobbe, B. 45, 3408 (1912); K. v. Auwers, J.pr. [2] 105, 368 (1922); H. Staudinger, H. Schneider, B. 56, 706 (1923).

⁴⁾ H. Lohaus, A. 513, 228 (1934).

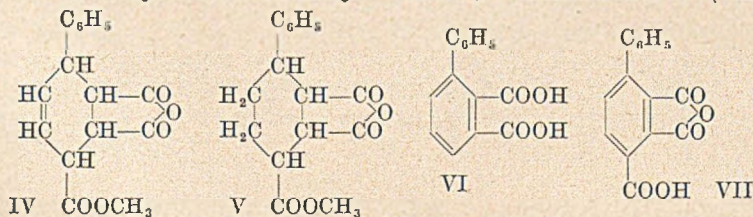
I. Die stereoisomeren Ester und Maleinsäure-anhydrid

Wenn wir von den in der vorangehenden Untersuchung niedergelegten Erkenntnissen ausgehen, so erlaubten sie für das Verhalten der drei stereoisomeren Ester (I—III) die folgende Prognose: Die *trans,trans*-Form (I) wird von allen drei Isomeren am leichtesten reagieren, da nur bei ihr die Einstellung der „quasicyclischen“ Konstellation des Diens durch die Substituenten COOCH_3 oder C_6H_5 nicht behindert wird. Im Gegensatz hierzu wird die Form III mit einer *cis*-ständigen Phenyl-gruppe keine Neigung zur Dien-Synthese zeigen. Für den Fall II mit einer COOCH_3 -Gruppe in *cis*-Stellung lagen keinerlei Analogien vor. Es war daher nicht vorauszusehen, ob die hemmende Wirkung dieser Gruppe hinter derjenigen des Phenyls zurückstand oder nicht. Hierüber konnte allein der Versuch Auskunft geben.

Unsere experimentellen Erfahrungen haben die beiden Voraussetzungen über das Verhalten der *trans,trans*-Form I und dasjenige der *trans, cis*-Form III vollauf bestätigt. Jene stellt als Dien-Komponente bei Dien-Synthesen unter den Isomeren I—III den reaktionsfähigsten Partner dar, der selbst auf schwächere Philodien noch mit genügender Intensität anspricht. III ist das Gegenstück zu I. Es gelang nicht, das Maleinsäure-anhydrid als reaktionsfähigstes Philodien daran anzulagern, ohne daß es vorher eine Umlagerung in die *trans,trans*-Form (I) erlitt.

Die *trans, cis*-Form II des 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäuremethylesters nimmt eine Mittelstellung zwischen I und III ein, dergestalt, daß sie zwar mit Maleinsäure-anhydrid noch ein Addukt liefert, ohne zuvor ihre Konfiguration zu ändern, daß hingegen schon die Verwendung von Fumarsäure-methylester als Philodien Bedingungen erfordert, bei denen eine vorherige Umlagerung in die *trans,trans*-Form I nicht mehr zu vermeiden ist.

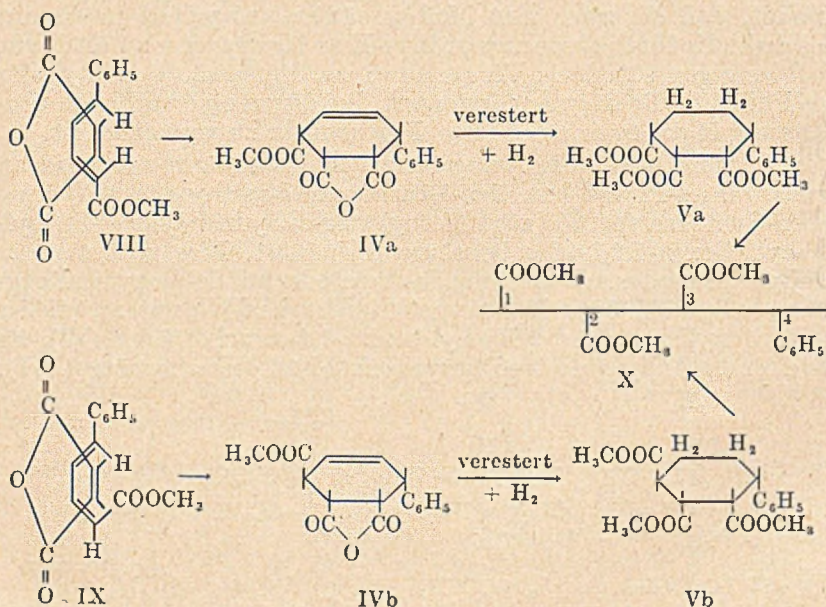
Strukturell stellt die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) eine Dien-Synthese vor, die zum Methylester-anhydrid einer 4-Phenyl- Δ^5 -cyclohexen-1,2,3-tricarbonsäure (IV) führt. Dies geht aus der Dehydrierung des Adduktes mit Schwefel oder mit Se-dioxyd in Essigsäure-anhydrid hervor. Dabei entsteht im ersten Falle unter partieller Decarboxylierung die 3-Phenyl-benzol-1,2-dicarbonsäure (VI), im zweiten das Anhydrid der 4-Phenyl-benzol-1,2,3-tricarbonsäure (VII):



Die katalytische Hydrierung der Addukte führt in die Reihe der 4-Phenyl-cyclohexan-1,2,3-tricarbonsäuren (V). Alle in dieser Untersuchung beschriebenen Addukte des 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylesters an Maleinsäure-anhydrid, an Fumarsäure-dimethylester (-chlorid) oder an Maleinsäure-dimethylester, lassen sich (in ihrer hydrierten Form) durch Umlagerung auf den gleichen sterischen Grundtypus zurückführen. Sie haben mithin alle die gleiche, oben im Fall des Adduktes IV von *trans,trans*-Ester an Maleinsäure-anhydrid gesicherte Struktur.

Die Erörterung des sterischen Verlaufes der Dien-Synthesen dieser Reihe beginnen wir bei dem markantesten Ergebnis, das in der vorangehenden Untersuchung kein Analogon besitzt. Die Tatsache, daß sowohl der *trans,trans*-Ester (I) als auch der *trans,cis*-Ester (II) mit Maleinsäure-anhydrid reagieren, versetzt uns erstmalig in die Lage, zwei Vorgänge dieser Art miteinander zu vergleichen. Ein solcher Vergleich erwies sich dadurch als möglich und aufschlußreich, daß es uns überraschend leicht gelang, die beiden Addukte in eine durchsichtige Beziehung zueinander zu bringen.

Um die Darstellung dieser Verhältnisse nicht unnütz zu komplizieren, greifen wir auf die allgemeinen Ergebnisse der vorausgehenden Untersuchung zurück und setzen sie als gültig voraus. Dann müssen die beiden Dien-Synthesen den folgenden Verlauf nehmen:



Wie im Fall des *trans,trans*-1,4-Diphenyl-butadiens muß auch der *trans,trans*-Ester (I) aus dem Orientierungs-komplex VIII heraus die *all-cis*-Form (IV a) des Adduktes ergeben. Der *trans,cis*-Ester II hingegen muß nach dem analogen Schema (IX) zu einem Addukt führen, das sich in seiner Konfiguration (IV b) nur durch die Lage der Estergruppe von IV a unterscheidet.

Daß die beiden Addukte IV a und IV b, von denen sich das zweite ersichtlich schwieriger bildet als das erste, voneinander verschieden sind, steht fest. Wir konnten sie leicht in Trimethylester umwandeln, die ihrerseits bei der katalytischen Hydrierung in die gesättigten Trimethylester (Va) und (Vb) übergingen. Alle genannten Verbindungen stellen — ebenso wie die beiden Addukte selbst — wohldefinierte Stoffe vor. An ihrer Einheitlichkeit ist kein Zweifel möglich. Die durchgreifende sterische Umlagerung der hydrierten Ester Va und Vb mit Na-alkoholat ergibt in beiden Fällen einen neuen Ester, der die „*all-trans*-Form“ (X) vorstellt. Von ihr wird weiter unten noch die Rede sein.

In dieser totalen Umlagerung kommt der spezifische sterische Unterschied der beiden hydrierten Addukte Va und Vb nicht mehr zum Ausdruck. Behandelt man indessen das „*all-cis*“-Addukt IV a mit sehr schwachen Alkalien — am besten mit kochender Sodaauslösung — so erleidet es glatt eine partielle sterische Umlagerung, bei der nur die veresterte Gruppe erfaßt wird; denn bei der Behandlung der entstandenen Tricarbonsäure mit Diazomethan liefert sie den gleichen Trimethylester, den man auch aus dem isomeren Addukt IV b erhält. Diese grundlegende Beziehung zwischen den beiden Addukten IV a und IV b steht mit den ihnen zuerteilten Konfigurationen in bestem Einklang. Es ist bekannt, daß veresterte Carboxylgruppen allgemein⁵⁾ leichter umgelagert werden als unveresterte und der Übergang von Typ IV a — Typ IV b bedeutet nichts anderes als eine *cis* → *trans*-Umlagerung. Wir haben später gefunden, daß die gleiche sterische Transformation schon beim Erwärmen des „*all-cis*“-Adduktes (IV a) stattfindet.

Durch die partielle Veresterung der Carboxylgruppen an C₁ ist das Umlagerungsvermögen in IV a soweit differenziert, daß sich durch Wahl möglichst milder Bedingungen die räumliche Umlagerung auf diese Stelle lokalisieren läßt. In dieser Interpretation ist der Übergang IV a — IV b Ausdruck allgemeiner sterischer Erfahrungen. Gleichzeitig liefert er ein eindrucksvolles Argument für die Richtigkeit der nach VIII bzw. IX erfolgenden Dien-Synthesen von *trans,trans*- (I) und von *trans,cis*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (II).

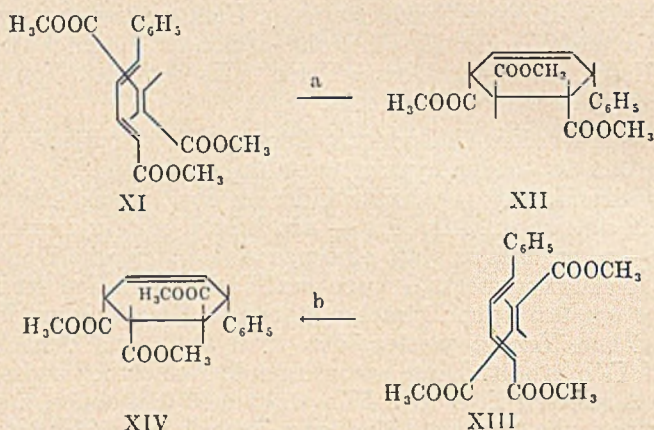
⁵⁾ s. z. B. C. L. Bickel, Am. Soc. 60, 927 (1938).

Wird die Differenzierung der drei Carboxyl-gruppen im Addukt IVa und seinem Hydrierungs-produkt (Va) durch Überführung in den Trimethylester aufgehoben, so nimmt die sterische Umlagerung, wie in Abs. IV gezeigt werden wird, einen anderen Verlauf.

II. Die stereoisomeren Ester und Fumarsäure-dimethylester (dichlorid)

Um die Basis für unsere sterischen Untersuchungen so breit und sicher wie möglich zu gestalten, haben wir auch die Addition des *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylesters (I) und diejenige seiner *trans,cis*-Form (II) an Fumarsäure-dimethylester (-dichlorid) untersucht.

Im ersten Fall sind die beiden Additionen a und b vorauszusehen.



Die Dien-Synthese des *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylesters (I) mit Fumarsäure-dimethylester verläuft bei 180° überraschend glatt und führt in der Tat zu zwei Addukten (XII und XIV). Sie treten in einem Mengenverhältnis von etwa 2:1 auf. Beide stellen scharf definierte Stoffe vor, desgleichen die durch katalytische Hydrierung daraus hervorgehenden gesättigten Trimethylester.

Formal lassen die Entstehungsweisen der beiden Addukte aus den Orientierungs-komplexen XI und XIII und ihre Konfigurationen XII und XIV ohne weiteres die Gültigkeit sowohl des *cis*-Prinzips (Erhaltung der Konfiguration des Philodiens im Addukt, d. h. die *trans*-Lage der COOCH₃-Gruppen des Fumarsäure-dimethylesters zueinander) als auch des Prinzips der Erhaltung der Dien-Konfiguration im Addukt (die Gruppen C₆H₅ und COOCH₃ des *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylesters (I) liegen auf der gleichen Ringseite) erkennen. Das dritte Prinzip, die „maximale

Häufung der Doppelbindungen beider Partner“, verliert bei Dien-Synthesen des Fumarsäure-typus seine Eindeutigkeit, ein Faktor, der auch hier die Aufhebung der sterischen Selektivität und den Eintritt beider Reaktionen (a und b) zur Folge hat.

Sucht man nach direkten Argumenten für die Konfigurationen XII und XIV, so stehen zwei Wege offen. Der eine wird auf die Umlagerungen hinauslaufen, die die Addukte erleiden und durch welche sie aus anderen Formen erhalten werden können. Von ihnen wird im letzten Absatz die Rede sein. Sie stehen im besten Einklang mit den oben gegebenen Formulierungen.

Der zweite Weg ist der gleiche, den wir oben im Falle des Maleinsäure-anhydrids beschrieben haben. Er beruht auf einem Vergleich des sterischen Verlaufs der Anlagerung von Fumarsäure-dimethylester an den *trans,trans*-Ester (I) mit dem analogen Vorgang beim *trans,cis*-Ester (II). Leider erwies sich dieser Weg vorerst als nicht gangbar, da die Anlagerungen beim Fumarsäure-dimethylester Bedingungen erfordern, unter denen sich der *trans,cis*-Ester (II) bereits in seine *trans,trans*-Form umlagert, die dann ihrerseits im oben beschriebenen Sinne reagiert.

Für eine weitere Entwicklung wird es daher von Wichtigkeit sein, die für den Eintritt der Dien-Synthesen notwendigen Temperaturen soweit als möglich herabzusetzen. Einen ersten Schritt in dieser Richtung haben wir mit der Verwendung von Fumarsäure-chlorid an Stelle des langsamer reagierenden Dimethylesters getan. Die Additionen an den *trans,trans*-Ester (I) verlaufen hier bereits bei Raumtemperatur. Sie führen zu den gleichen sterischen Typen wie diejenigen des Fumarsäure-dimethylesters.

Die Übertragung dieser Erfahrungen auf den *trans,cis*-Ester (II) ist in Bearbeitung.

III. Der *trans,trans*-Ester (I) und Maleinsäure-dimethylester

Es ist bereits wiederholt hervorgehoben worden⁶⁾, daß die Dien-Synthesen mit Maleinsäure-dimethylester sterisch nicht mit jener Eindeutigkeit verlaufen, die das Kennzeichen der analogen Vorgänge mit Maleinsäure-anhydrid sind. Soweit sich bislang übersehen läßt, sind für das Verhalten des Maleinsäure-esters mehrere Ursachen anzuführen. Seine größere Reaktionsträgheit verlangt nicht selten die Anwendung von höheren Additions-temperaturen, die einen der Anlagerung voraufgehenden Übergang des Maleinsäure- in den Fumarsäure-ester oder auch eine ihr folgende Isomerisation der Addukte zur Folge hat. Diese Verhältnisse bedürfen zweifellos noch einer weiteren Präzisierung durch systematische Versuche. Wenn wir daher im Rahmen dieser Arbeit einen Versuch beschreiben,

⁶⁾ Vgl. z. B. die vorangehende Arbeit, Abs. II d.

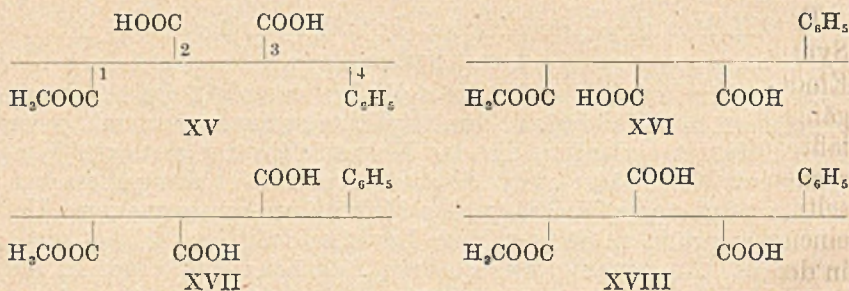
den *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) an Maleinsäure-dimethylester zu addieren, so geschieht dies zunächst nur, um ein Resultat festzulegen, das als Ergänzung zu dem bisher Mitgeteilten noch nicht wesentlich erscheint, das indessen für eine weitere Bearbeitung von Interesse zu werden verspricht. Es gelang nämlich, aus dem sterisch nicht einheitlichen Reaktionsprodukt einen neuen Addukt-typus herauszupräparieren. Er ist noch zu wenig bearbeitet, als daß wir seine Konfiguration hier schon erörtern könnten. Da wir ihn jedoch in das allgemeine System der Umlagerungen (s. d. folgenden Absatz) mit einbeziehen, sei er zunächst als Addukt X gekennzeichnet.

IV. Die sterischen Umlagerungen der Addukte

Die Dien-Synthese aller sterischen Formen des 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylesters mit Malein- und Fumarsäure-abkömmlingen kann theoretisch insgesamt acht diastereomere Formen des Struktur-typus IV bzw. seines Hydrierungs-produktes V ergeben. Von ihnen haben wir fünf beschrieben.

Eine sechste haben wir bislang nur auf dem Wege der Umlagerung erhalten. Sie stellt nämlich das Endprodukt aller Umlagerungen dar, die eintreten, wenn man sämtliche erhaltenen Stereoisomeren in Form ihrer Trimethylester mit Na-methylat behandelt. Diese durchgreifenden Isomerisationen haben wir, um Komplikationen durch Wanderung der Doppelbindung zu vermeiden, durchweg mit den hydrierten Formen ausgeführt.

Wenn man berücksichtigt, daß in den vorangehenden Absätzen über vier (von acht) Konfigurationen bereits verfügt ist, so bleiben für den neuen Typ noch die folgenden übrig:

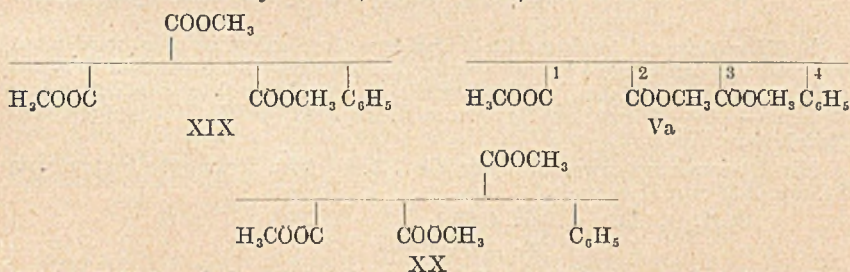


Ihr Vergleich läßt ohne weiteres erkennen, daß alle mit Ausnahme der letzten noch zu weiteren Umlagerungen befähigt sein müssen. Das Endprodukt aller Isomerisationen muß daher die „*all-trans*“-Konfiguration XVIII mit durchgehender *trans*-Lage aller Substituenten besitzen.

Es ist unschwer zu erkennen, daß der gleiche Typus — neben XVII — auch bei der Addition von *trans,cis*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (II) an Fumarsäure-dimethylester zu erwarten ist (s. Absatz II).

Für das aus Maleinsäure-dimethylester erhaltene Addukt X, das sich nach seiner Hydrierung gleichfalls zur „*all trans*“-Form XVIII isomerisieren läßt, verbleiben noch die Konfigurationen XV, XVI und XVII. Da bei der Bildung von Addukt X Sekundär-umlagerungen im Bereich der Möglichkeit liegen (s. Absatz III), erscheint eine Diskussion über seine Zuordnung zu einem dieser Ausdrücke verfrüht.

Zum Abschluß sei noch auf eine konfigurative Beziehung hingewiesen, die das in Absatz I Gesagte ergänzt. Dort ist ausgeführt worden, daß die für die vorliegende Untersuchung fundamentale Umlagerung IVa → IVb, eine Folge der richtigen Differenzierung im Umlagerungsvermögen der drei Carboxylgruppen durch partielle Veresterung vorstellt. Diese Auffassung legt die Frage nahe, wie sich der hydrierte „*all-cis*“-Trimethylester bei der Umlagerung unter den gleichen Bedingungen — Erhitzen in soda-alkalischer Lösung — verhält. Es überrascht nach dem Gesagten nicht, daß der Vorgang jetzt einen anderen Verlauf nimmt, indem sich die Isomerisation nicht wie oben an C₁, sondern sicher an C₂ oder C₃ abspielt und zu einem der sterischen Typen (XII, hydriert XIX) oder (XIV, hydriert XX) führt, wie sie auch bei der Dien-Synthese von *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) mit Fumarsäure-dimethylester (s. Absatz II) erhalten werden.



Die durchgreifende Isomerisation von Va mit Alkoholat führt erwartungsgemäß zur „*all-trans*“-Form (XVIII).

Beschreibung der Versuche

A. *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester und Maleinsäure-anhydrid

14,4 g *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) und 10,4 g Maleinsäure-anhydrid werden im Reagenzglas zusammengeschmolzen und vorsichtig so lange erlitzt, bis sich die einsetzende Reaktion durch lebhaftes

Aufschäumen der Reaktionsmasse kundtut. Nachdem die Einwirkung abgeklungen ist, nimmt man das gebildete Addukt in heißem Acetonitril auf und erhält beim Abkühlen dieser Lösung das Methyl-ester-anhydrid der 4^c-Phenyl- Δ^c -cyclohexen-1^c,2^c,3^c-tricarbonsäure (IVa) in Form von scharfkantigen, glasharten, durchsichtigen Kristallblöcken vom Schmp. 186°. Gesamtausbeute etwa 18 g.

$C_{16}H_{14}O_5$ (286)	Ber. C 67,1	H 4,9
	Gef. » 67,4, 67,2	» 4,9, 4,8

Trimethylester. 2 g Addukt werden mit 30 ccm Methanol und 2 g conc. Schwefelsäure 7 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Methanols gießt man den Ansatz in Wasser. Der dabei zunächst ölig ausfallende Ester erstarrt alsbald zu einer farblosen Kristallmasse. Man saugt ab, wäscht wiederholt mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Methanol um. Wohlausgebildete, scharfkantige, farblose Formen. Schmp. 124°.

$C_{18}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0
	Gef. » 65,0, 65,1	» 6,1, 6,1

Sterische Umlagerungen

a) *Mit Soda-lösung.* 4 g des Methyl-ester-anhydrids (IVa) werden mit 50 ccm einer 10-proc. Soda-lösung viercinhalb Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung scheidet sich eine farblose Tricarbonsäure ab, die roh bei 185° (u. Z.) und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 190° schmilzt⁷⁾.

$C_{15}H_{14}O_6 \cdot H_2O$ (308)	Ber. C 58,4	H 5,2
	Gef. » 58,4, 58,6	» 5,4, 5,4

Durch Verestern der Säure mit Diazomethan erhält man einen Trimethylester vom Schmp. 80°⁸⁾ (aus Methanol). Die Mischprobe mit dem Trimethylester vom Schmp. 124° (s. o.) zeigt eine deutliche Depression auf etwa 70°.

$C_{18}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0	OCH ₃ 28,0
	Gef. » 64,9, 65,0	» 6,2, 6,1	» 28,0, 28,3

b) *Mit wäßriger Natronlauge.* 2 g Methyl-estersäure-anhydrid (IVa) werden mit 30 ccm 2 n-Natronlauge 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an und erhält — gewöhnlich erst nach längerem Stehen — eine Tricarbonsäure vom Schmp. 185° u. Z. Wohlausgebildete Nadeln (aus Wasser).

Mit Diazomethan verestert, gibt die Säure einen Trimethylester vom Schmp. 105° (aus Methanol).

$C_{18}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0
	Gef. » 65,2, 65,3	» 6,0, 6,1

Der Mischschmelzpunkt dieses Esters mit dem Trimethylester vom Schmp. 80° liegt bei etwa 70°, derjenige mit dem *all-cis*-Trimethylester vom Schmp. 124° (s. o.) bei etwa 90°⁹⁾.

⁷⁾ Aus den wäßrigen Mutterlaugen gewinnt man durch Ausäthern eine Säure, die mit Diazomethan einen öligen Trimethylester liefert. Ihre Individualität muß vorerst offen bleiben.

⁸⁾ Bemerkenswerterweise erhält man den gleichen Ester, wie weiter unten (S. 121) gezeigt werden wird, auch von der „allo“-Form (II) der 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure aus.

⁹⁾ Danach hat es den Anschein, als ob durch den Einfluß der Natronlauge auch eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet.

c) Mit Na-äthylat. Mehrere Umlagerungsversuche des Trimethylesters vom Schmp. 124° mit Na-äthylat ergaben nur undefinierte Öle¹⁰⁾.

Die hydrierten sterischen Formen der 4^c-Phenyl-Δ⁵-cyclohexen-1^c,2^c,3^c-tricarbonsäure

Die katalytische Hydrierung des *all-cis*-Trimethylesters vom Schmp. 124° erfolgt zweckmäßig in Eisessig-lösung mit Pt-oxyd als Katalysator. Die berechnete Menge an Wasserstoff wird glatt aufgenommen. Der Schmp. des hydrierten Trimethylesters (Va) liegt bei 107° (aus Methanol).

C ₁₈ H ₂₂ O ₆ (334)	Ber. C 64,7	H 6,6
	Gef. » 64,8	» 6,8

Die katalytische Hydrierung des Trimethylesters vom Schmp. 80° unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, ergibt einen gesättigten Trimethylester (Vb) vom Schmp. 115°¹¹⁾ (aus Methanol).

C ₁₈ H ₂₂ O ₆ (334)	Ber. C 64,7	H 6,6	OCH ₃ 27,8
	Gef. » 64,6, 64,7	» 6,6, 6,7	» 27,8, 27,8

Im Gemisch mit dem oben beschriebenen hydrierten Trimethylester vom Schmp. 107° tritt eine starke Schmelzpunkts-depression ein.

Umlagerungen mit Na-äthylat. Die beiden oben beschriebenen hydrierten Trimethylester vom Schmp. 107° und vom Schmp. 115° geben bei der Umlagerung mit Na-äthylat die *all-trans*-Tricarbonsäure (entspr. XVIII) vom Schmp. 221°.

Der zugehörige Trimethylester (X), der aus der Säure durch Behandeln mit Diazomethan gewonnen wird, bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 114—115°¹²⁾.

Analyse der Tricarbonsäure.

C ₁₅ H ₁₆ O ₆ (292)	Ber. C 61,6	H 5,5
	Gef. » 61,5	» 5,8

Analyse des Trimethylesters.

C ₁₈ H ₂₂ O ₆ (334)	Ber. C 64,7	H 6,6
	Gef. » 64,8, 65, 0	» 6,8, 6,6

Umlagerungen mit wäßriger Natronlauge bzw. Soda-lösung. 1 g des hydrierten Trimethylesters vom Schmp. 107° (Va) wird mit 20 ccm einer 2 n-Natronlauge 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die beim Ansäuern mit verd. Salzsäure ausfallende Tricarbonsäure ist fest und schmilzt roh bei 203°, nach dem Umlösen aus Acetonitril bei 205°.

C ₁₅ H ₁₆ O ₆ (292)	Ber. C 61,6	H 5,5
	Gef. » 61,5, 61,6	» 5,6, 5,6

Die Säure stellt eine neue sterische Form der 4-Phenyl-cyclohexan-1,2,3-tricarbonsäure vor; denn sie liefert in üblicher Weise mit Diazomethan behandelt, einen Trimethylester (XIX oder XX) vom Schmp. 95—96°¹³⁾, der im Gemisch mit allen bislang beschriebenen Stereoisomeren starke Depressionen ergibt.

¹⁰⁾ Außer den in diesem Abschnitt aufgezählten stereoisomeren Estern werden unten noch zwei weitere beschrieben.

¹¹⁾ Den gleichen Ester gewinnt man auch durch Hydrierung des Trimethylesters vom Schmp. 105° (s. o. S. 116).

¹²⁾ Es wird weiter unten gezeigt werden, daß die hier erstmalig auftretende sterische Form auch von anderen Raumisomeren her erhalten wird.

¹³⁾ S. a. weiter unten die Anlagerung von *trans,trans*-4-Phenyl-1-carbonsäure-methylester (I) an Fumarsäure-dimethylester.

$C_{18}H_{22}O_6$ (334)	Ber. C 64,7	H 6,6
	Gef. » 64,4, 64,5	» 6,7, 6,6

Zum gleichen sterischen Typus gelangt man auch, wenn man bei dem oben beschriebenen Verseifungsversuch die 2 n-Natronlauge durch 10-proc. Soda-lösung ersetzt.

Dehydrierung der 4^c-Phenyl- Δ^5 -cyclohexen-1^c, 2^c, 3^c-tricarbonsäure

Das Addukt IVa wird durch Kochen mit 2 n-Natronlauge nach der auf S. 116 gegebenen Vorschrift in die Tricarbonsäure überführt. Um das bei den einzuhaltenden Dehydrierungs-temperaturen auftretende Wasser vorher zu entfernen, wird die Säure in einem Ölbad vorsichtig bis zur Beendigung der Dehydratisierung über ihren Schmp. erhitzt. Man läßt erkalten, versetzt den Kolbeninhalt mit der für die Dehydrierung notwendigen Menge Schwefel und erhitzt den Ansatz bis zur Beendigung der lebhaften H₂S-Entwicklung auf 230—240°. Die Aufarbeitung erfolgt nach dem üblichen Schema und führt zu der in der Literatur noch nicht beschrieben¹⁴⁾ 3-Phenyl-o-phthalsäure (VI) vom Schmp. 185° (aus Acetonitril).

$C_{11}H_{10}O_4$ (242)	Ber. C 69,4	H 4,1
	Gef. » 69,4, 69,5	» 4,4, 4,4

Durch 2-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid wird die Säure in ihr Anhydrid vom Schmp. 151° (aus Acetonitril) überführt.

$C_{14}H_8O_3$ (224)	Ber. C 75,0	H 3,5
	Gef. » 75,0, 74,9	» 3,6, 3,6

Den Methylester erhält man aus der freien Säure mit Diazmethan. Schmp. 92° (aus Methanol).

$C_{16}H_{14}O_4$ (270)	Ber. C 71,1	H 5,2
	Gef. » 71,1, 71,2	» 5,2, 5,2

Die vorliegenden Ergebnisse lassen keinen Zweifel daran, daß unter den oben eingehaltenen Versuchsbedingungen neben der Dehydrierung eine Abspaltung der Carboxyl-gruppe in 1-Stellung vor sich gegangen ist.

Kocht man das Addukt vom Schmp. 186° dreieinhalb Stunden lang in Essigsäure-anhydrid mit einem Überschuß an Se-dioxyd unter Rückfluß, so erhält man nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Selen und Einengen der Lösung i. V. einen kristallinen Rückstand.

Aus Essigester umkristallisiert, bildet das entstandene Methylester-anhydrid der 4-Phenyl-benzol-1,2,3-tricarbonsäure (entspr. VII), schwach gefärbte Blättchen vom Schmp. 164°.

$C_{16}H_{10}O_5$ (282)	Ber. C 68,1	H 3,5
	Gef. » 68,0, 67,8	» 3,6, 3,5

Die Verseifung mit verd. Soda-lösung führt zum 4-Phenyl-benzol-1,2,3-tricarbonsäure-anhydrid-(2,3). Schmp. 217° (aus Essigester).

$C_{15}H_8O_5$ (268)	Ber. C 67,1	H 3,0
	Gef. » 67,3, 67,2	» 3,2, 3,1

Mit Diazmethan verestert, gewinnt man das Methylester-anhydrid vom Schmp. 164° wieder zurück.

¹⁴⁾ Inzwischen hat W. Vogt diese Verbindung durch Dien-Synthese des 1-Phenyl-butadiens mit Maleinsäure-anhydrid und nachfolgender Dehydrierung des Adduktes gewonnen. Sie ist mit unserem Präparat identisch.

B. *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) und Fumarsäure-dimethylester (a) und -dichlorid (b)

a) 3,6 g *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) und 5 g Fumarsäure-dimethylester werden 10 Stunden lang in einem Ölbad auf 180° erwärmt. Nach dieser Zeit ist kein unveränderter Fumarsäure-dimethylester mehr nachzuweisen. Man nimmt den Kolbeninhalt in Methanol auf und erhält schon nach kurzem Stehen ein in feinen Nadeln anfallendes Kristallisat, das roh bei 78° und nach dem Umlösen aus Methanol bei 84—85° schmilzt.

$C_{16}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0
	Gef. » 65,0, 64,9	» 6,1, 6,0

Der neue Trimethylester (XII oder XIV) gibt mit sämtlichen oben beschriebenen ungesättigten stereoisomeren Trimethylestern starke Schmp.-depressionen.

Unter den von uns eingehaltenen Konzentrationen war die Abscheidung des soeben beschriebenen Trimethylesters vom Schmp. 84—85° praktisch vollständig.

Aus der Methanol-mutterlauge scheidet sich (im allgemeinen erst nach 2—3-wöchigem Stehen) das zweite der zu erwartenden Stereoisomeren aus. Es bildet im Gegensatz zu den feinen Nadeln des ersteren kompakte Formen, die roh bei 100° und nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 106° schmelzen.

$C_{18}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0
	Gef. » 64,8, 65,0	» 6,1, 6,1

Die Gesamtausbeute an Addukt ist gut. Das Gewichtsverhältnis, in dem die niedriger und die höher schmelzende Form auftreten, beträgt etwa 2:1. Die Mischprobe der beiden stereoisomeren Trimethylester zeigt eine starke Depression unter den Schmp. des tiefer schmelzenden Stoffes.

Katalytische Hydrierung. Die Hydrierung der beiden Trimethylester (XII und XIV) vom Schmp. 84—85° und 106° wird zweckmäßig in Eisessiglösung mit Pt-oxyd als Katalysator durchgeführt. In beiden Fällen wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt des niedriger schmelzenden Esters hat den Schmp. 112—113°, dasjenige des höher schmelzenden den Schmp. 95—96°. Beide Ester werden aus Methanol umkristallisiert.

$C_{18}H_{22}O_6$ (334)	Ber. C 64,7	H 6,6	OCH_3 27,8
	Gef. » 64,7	» 6,6	» 28,3 (Schmp. 112—113°)
	Gef. » 64,8	» 6,6	(Schmp. 95—96°)

Der hydrierte Trimethylester vom Schmp. 95—96° erweist sich als identisch mit dem oben (S. 117) beschriebenen, dagegen stellt das Isomere vom Schmp. 112—113°, wie durch Mischprobe ermittelt wird, eine neue von allen bislang gefundenen sicher verschiedene Form vor.

b) 19,2 g *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) werden mit 14 g Fumarsäure-dichlorid übergossen. Man überläßt den Ansatz im gut verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur und im Dunkeln sich selbst und begnügt sich damit, ihn von Zeit zu Zeit umzuschütteln. Unter diesen Umständen tritt im Verlauf einiger Tage allmählich Auflösung des Esters ein. Am Ende der Versuchszeit scheidet sich ein Teil des Reaktionsproduktes kristallin ab. Er wird durch Absaugen vom Öl getrennt und gesondert aufgearbeitet.

Den kristallinen Anteil digeriert man kurze Zeit mit Wasser von 70—80°, saugt ihn ab und trocknet ihn. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man

— gegebenfalls nach Abtrennung einer geringen Menge schwerlöslicher Fumarsäure — farblose Kristalle vom Schmp. 197—198°.

$C_{15}H_{14}O_5$ (286)	Ber. C 67,1	H 4,9
	Gef. » 67,2, 67,2	» 5,0, 5,0

Die Analyse ergibt das Vorliegen eines Methylestersäure-anhydrids¹⁵⁾, dessen sterische Zugehörigkeit daraus folgt, daß es bei der Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure in den oben (S. 119) bereits beschriebenen Trimethylester vom Schmp. 84—85° übergeht.

$C_{17}H_{18}O_6$ (318)	Ber. C 64,2	H 5,6
	Gef. » 63,9, 64,1	» 5,7, 5,7

Der ölige Anteil des Reaktionsproduktes wird in Wasser eingetragen und mehrere Stunden lang lobhaft mechanisch gerührt, wobei allmählich vollständige Kristallisation eintritt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Beim Auskochen des Rohproduktes mit Essigester bleibt der größte Teil der gebildeten Fumarsäure ungelöst zurück. Auch die Spitzenfraktionen der beim Einengen der Essigester-Lösung anfallenden Kristallisate pflegen noch Fumarsäure zu enthalten, deren Anwesenheit berücksichtigt werden muß. Die Hauptmenge der im Essigester enthaltenen Reaktionsprodukte stellt jedoch die zu dem oben beschriebenen Methylester-anhydrid gehörige freie Methylester-dicarbonensäure vor. Sie bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 208—210°.

$C_{15}H_{16}O_6$ (304)	Ber. C 63,2	H 5,2
	Gef. » 63,1	» 5,3

Mit Diazomethan verestert, gibt die Säure erwartungsgemäß den gleichen Trimethylester vom Schmp. 84—85°, wie er bei der Veresterung des Methylester-anhydrids vom Schmp. 197—198° erhalten wird.

Aus den letzten, bei der Isolierung der Methylester-dicarbonensäure anfallenden Essigester-mutterlaugen erhält man bei sehr sorgfältiger Arbeitsweise¹⁶⁾ in geringer Menge eine Kristallfraktion, die nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester den Schmp. 220—222° zeigt.

$C_{15}H_{16}O_6$ (304)	Ber. C 63,2	H 5,2
	Gef. » 63,1, 62,8	» 5,3, 5,4

Nach der Analyse liegt auch hier eine Methylester-dicarbonensäure vor. Mit Diazomethan verestert, liefert sie den oben S. 119 charakterisierten Trimethylester vom Schmp. 106°, gehört somit sterisch zum anderen „trans“-Typus.

C. *trans,trans*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester (I) und Maleinsäure-dimethylester

Die Anlagerung dieser Komponenten erfolgt nach der oben für den Analogiefall des Fumarsäure-dimethylesters gegebenen Vorschrift. Aus dem öligen Reak-

¹⁵⁾ Trägt man den kristallinen Anteil in Methanol ein, so erhält man eine Dimethylester-monocarbonensäure vom Schmp. 168° (aus Methanol).

¹⁶⁾ An dieser Stelle gelangte vereinzelt in minimalen Mengen eine Verbindung vom Schmp. 182° zur Beobachtung. Die Analyse zeigt das Vorliegen eines Methylester-anhydrides an, die Mischung ergibt seine Verschiedenheit von dem Methylester-anhydrid vom Schmp. 197—198°. Eine weitere Untersuchung der Verbindung mußte wegen ihres geringfügigen Auftretens zurückgestellt werden.

tionsprodukt erhält man beim Verreiben mit Methanol und längerem Stehen einen kristallinen Trimethylester, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei 114—115° schmilzt (Addukt X). Ausbeute etwa 2,5 g.

$C_{13}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0	OCH ₃ 28,0
	Gef. » 65,2, 65,1	» 6,1, 5,9	» 27,6

Die Mischprobe des neuen Trimethylesters mit sämtlichen dargestellten Isomeren zeigt starke Depressionen.

Seine katalytische Hydrierung in Eisessig-lösung mit Pt-oxyd als Katalysator führt zu einer Perhydro-Verbindung, die bisher nur als Öl erhalten werden konnte. Ihre Behandlung mit Na-äthylat ergibt den bei allen Umlagerungen als Endprodukt auftretenden *all-trans*-Trimethylester (X) vom Schmp. 114—115° (s. o. S. 117).

D. *trans, cis*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester und Maleinsäure-anhydrid

6,8 g *trans-cis*-4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester und 5,2 g Maleinsäure-anhydrid werden in einem Reagenzglas vorsichtig bis in die Nähe des Siedepunktes erhitzt. Nach kurzer Zeit setzt unter Aufschäumen die Reaktion ein. Man erhitzt eine Zeitlang weiter, bis sich die Farbe der Schmelze von anfangs gelb nach braun hin vertieft hat. Beim Anreiben mit Acetonitril kristallisiert ein festes Addukt aus, das roh bei 152° und nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 157—158° schmilzt. Die Verbindung stellt das Methylester-anhydrid der 4^c-Phenyl- Δ^5 -cyclohexen-1t,2^c,3^u-tricarbonsäure (IVb)¹⁷⁾ vor. Mit dem Addukt IVa (Schmp. 186°, s. o. S. 116) gemischt, gibt das neue Addukt eine Depression auf etwa 145°.

$C_{16}H_{14}O_5$ (286)	Ber. C 67,1	H 4,9
	Gef. » 67,2, 67,3	» 5,0, 4,9

Die Ausbeute an der neuen sterisch einheitlichen Verbindung beträgt etwa 3,5 g. Der in den Mutterlauge befindliche kristalline Rest ist sterisch uneinheitlich und enthält das Addukt IVb verunreinigt mit IVa.

Trimethylester. 2 g Addukt vom Schmp. 157—158° werden mit Methanol und Schwefelsäure 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Methanols gießt man das erhaltene Reaktionsprodukt in Wasser ein und nimmt das zunächst ölige Rohprodukt in Äther auf. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein kristalliner Rückstand von noch unscharfem Schmp. Durch eine Nachveresterung mit Diazomethan wurde die Veresterung vervollständigt.

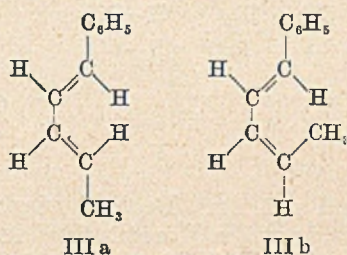
Der so erhaltene Trimethylester (entspr. IVb) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 80°. Im Gemisch mit dem weiter oben beschriebenen Trimethylester vom gleichen Schmelzpunkt (erhalten durch Umlagerung des Methylester-anhydrids (IVa) vom Schmp. 186° mit Soda-lösung) tritt keine Depression ein.

$C_{13}H_{20}O_6$ (332)	Ber. C 65,1	H 6,0
	Gef. » 65,2, 65,3	» 6,2, 6,2

Um diese Identität weiterhin zu sichern, wurde der Trimethylester vom Schmp. 80° katalytisch hydriert. Dabei entstand der erwartete gesättigte Trimethylester (Vb) vom Schmp. 115° (s. o. S. 117).

¹⁷⁾ Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man das Methylester-anhydrid (IVa) vom Schmp. 186° längere Zeit auf etwa 260° erhitzt. Die Estergruppe erleidet unter diesen Bedingungen bereits eine sterische Umlagerung (s. K. H. Decker, Diss. Köln 1950).

ätherischer oder benzolischer Lösung unvollständig reagieren. Die Größe des zur Addition befähigten Anteiles hing von den bei der Dehydratation eingehaltenen Bedingungen ab³⁾. Dieses Verhalten legte die Vermutung nahe, daß bei der Eliminierung des Wassers (II → III) zwei sterische Isomere des Diens gebildet werden. Da der verwendete Zimtaldehyd sicher eine *trans*-Verbindung vorstellt, und da überdies seine Doppelbindung bei der Überführung in das Dien nicht mehr unmittelbar tangiert wird, so ist es von vornherein äußerst wahrscheinlich, daß die γ - δ -ständige Doppelbindung im Kohlenwasserstoff III das Zentrum der Isomerie vorstellt, d. h. daß die von uns verwendeten Präparate Gemische der *trans,trans*- (IIIa) und der *trans,cis*-Form (IIIb) repräsentieren:



Nach unseren in den vorangehenden beiden Mitteilungen niedergelegten Erfahrungen reagiert das *trans,trans*-Isomere rascher mit Maleinsäure-anhydrid. Dieses Verhalten gestattet es, die Form (IIIa) dem Gemisch durch „fraktionierte Dien-Synthese“ unter milden Bedingungen zu entziehen und so die *trans,cis*-Komponente (IIIb) des Diens zu isolieren. Wie zu erwarten⁴⁾, reagiert sie bei Anwendung erhöhter Temperaturen gleichfalls mit Maleinsäure-anhydrid und liefert einen neuen sterischen Typus des Adduktes (IV).

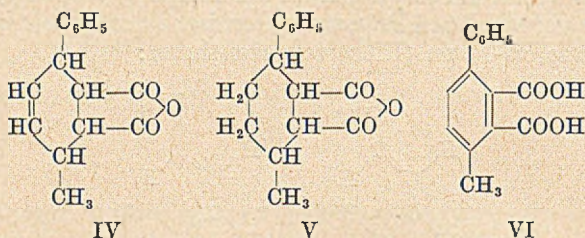
Erwartungsgemäß läßt sich der *trans,cis*-Kohlenwasserstoff (IIIb) in bekannter Weise durch Kochen mit Jod in benzolischer Lösung in seine *trans,trans*-Form (IIIa) umlagern.

³⁾ Bei der Zersetzung des Grignard-ansatzes mit 30-proc. Schwefelsäure entsteht in direkter Reaktion (A. Klages, B. 40, 1769 [1907]) der Kohlenwasserstoff III. Das so gewonnene Präparat enthält mehr *trans,trans*-Isomeres als ein aus dem Carbinol II mit K-bisulfat zu erhaltender Dien-Kohlenwasserstoff. Eine Untersuchung des nach anderen Methoden hergestellten 1-Phenyl-4-methyl-butadiens (III) unter stereochemischen Gesichtspunkten ist im Gange.

⁴⁾ Daß eine *cis*-ständige Methyl-gruppe in der Dien-Komponente deren Fähigkeit zur Addition von Maleinsäure-anhydrid nicht vollständig sistiert, geht bereits aus dem Verhalten des 1,1,3-Trimethyl-butadiens (O. Diels, K. Alder, A. 470, 102 (1929)) mit voller Deutlichkeit hervor. Vgl. dagegen das in den beiden vorangehenden Untersuchungen beschriebene Verhalten einer *cis*-ständigen Phenyl-gruppe.

II. Die Struktur der Addukte

Die Dien-Synthese des 1-Phenyl-4-methyl-butadiens mit Maleinsäure-anhydrid ist bereits vor vielen Jahren von O. Diels und K. Alder⁵⁾ beschrieben worden. Es handelte sich damals, wie wir jetzt wissen, um die *trans,trans*-Form (IIIa) des Kohlenwasserstoffes. Das seinerzeit erhaltene Addukt ist sterisch einheitlich und stellt, wie wir sogleich näher ausführen werden, die „*all-cis*“-Form- $A\alpha$ des 3-Phenyl-6-methyl- Δ^4 -cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-anhydrides (IV) vor:



In Ergänzung zu den älteren Beobachtungen von O. Diels und K. Alder haben wir jetzt die Konstitution des Adduktes dadurch festgelegt, daß wir es mit Se-dioxyd in siedendem Eisessig zur 3-Methyl-6-phenyl-phthalsäure (VI) aromatisierten. Die katalytische Hydrierung von IV führt bei Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff zum gesättigten Anhydrid (V) der 3-Phenyl-6-methyl-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure.

Die im folgenden beschriebenen Isomerisationen des „*all-cis*“-Adduktes (IV, $A\alpha$) verknüpfen es mit allen übrigen Formen, gleichgültig ob sie durch neue Additionen oder durch Umlagerungen entstanden sind, in so durchsichtiger Weise, daß auch für jene die Konstitutionsfrage durch die oben beschriebenen Abwandlungen des „*all-cis*“-Adduktes als erledigt betrachtet werden kann.

III. Die Konfiguration der Addukte

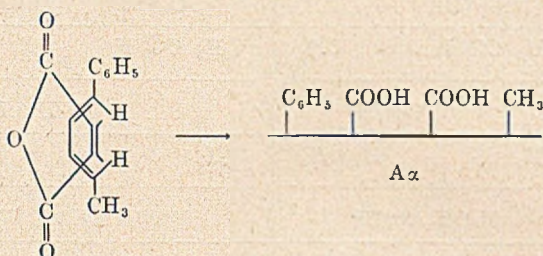
Um unsere Darstellung der sterischen Verhältnisse in lapidarer Form und unter Verzicht auf alle unnötigen Wiederholungen zu geben, gehen wir von der Übersicht über die sterisch möglichen Formen der 3-Phenyl-6-methyl- Δ^4 -cyclohexen-1,2-dicarbonsäure (IV) bzw. ihres Hydrierungsproduktes (V) aus, wobei wir uns auch hier der abgekürzten Symbolik für die verschiedenen sterischen Formen bedienen:

⁵⁾ B. 62, 2081 (1929).

wandlungen der einzelnen Formen ineinander werden wir jeweils im Einzelfalle darstellen.

a) Die Vertreter der A-Reihe

1. Der „*all-cis*“-Typus $A\alpha$ ist das einzige Reaktionsprodukt, das bei der Dien-Synthese von reinem *trans,trans*-1-Phenyl-4-methylbutadien (IIIa) mit Maleinsäure-anhydrid in siedendem Äther oder Benzol erhalten wird.



Für diesen Additionsverlauf können alle Beweisgründe geltend gemacht werden, die bislang für den analogen sterischen Verlauf von Dien-Synthesen beim *trans*-1-Phenyl-butadien⁷⁾ einerseits und beim *trans*-Piperylen⁸⁾ andererseits verwendet wurden; denn das *trans,trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (IIIa) stellt nichts anderes vor als eine Kombination beider Formen.

Neben diesem allgemeinen Zusammenhang lassen sich für unseren besonderen Fall als direkte Argumente die zahlreichen Verknüpfungen anführen, durch welche die verschiedenen sterischen Typen der obigen Tabelle miteinander in Verbindung gesetzt sind. In ihrer Eigenart und in ihrer Vielzahl sind sie widerspruchsfrei nur dann zu geben, wenn die Dien-Synthese des Maleinsäure-anhydrids mit dem *trans,trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (IIIa) zur „*all-cis*“-Form $A\alpha$ führt.

$A\alpha$ steht in direkter Beziehung zu $A\beta$, $A\gamma$ und $B\beta$, in mittelbarer zu allen übrigen.

2. Die *trans*-Form $A\beta$ entsteht in üblicher Weise entweder durch Umlagerung des (hydrierten) Dimethylesters von $A\alpha$ mit N-methylat oder durch Erhitzen des (hydrierten) Adduktes $A\alpha$ mit HCl im Rohr. Schließlich sei hier bereits hervorgehoben, daß auch die durchgreifende Umlagerung der *Neo-cis*-Form $A\delta$ ebenfalls ausschließlich den *trans*-Typus $A\beta$ ergibt.

Die Entstehung von nur einer *trans*-Form verdient besonders hervorgehoben zu werden, da bei der Unsymmetrie von $A\alpha$ beide

⁷⁾ K. Alder, W. Vogt, A. 565, 135 (1949).

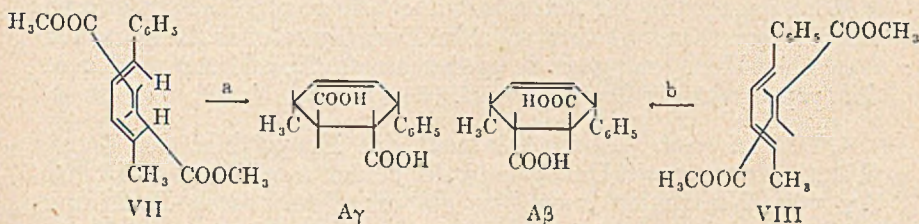
⁸⁾ K. Alder, W. Vogt, A. 564, 120 (1949).

Carboxyl-gruppen ungleichwertig sind und die Umlagerung je einer von ihnen zu zwei verschiedenen *trans*-Säuren, A β und A γ , führen sollte. Wir führen diese Erscheinung auf die Erfahrung zurück, wonach die Gruppen C₆H₅ und COOH in ortho-*cis*-Stellung unter unseren Arbeitsbedingungen einander viel leichter abstoßen als die Gruppen CH₃ und COOH in gleicher Lage. Auf dieser Überlegung beruht unsere Zuordnung der oben beschriebenen *trans*-Form der A-Reihe zum Typus A β .

Die Darstellung von A β gelingt — wie zu erwarten — auch durch Dien-Synthese von *trans,trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (IIIa) mit Fumarsäure-Derivaten. Hier entsteht sie als Hauptprodukt neben dem Isomeren A γ (4:1), dessen Beschreibung wir uns nunmehr zuwenden.

3. Die *trans*-Form A γ kann auf zwei Wegen — durch Addition und Umlagerung — erhalten werden.

Die Dien-Synthese von *trans,trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (IIIa) mit Fumarsäure-dimethylester erfolgt aus zwei „Orientierungs-komplexen“ VII und VIII heraus und muß sowohl A β als auch A γ als Reaktionsprodukte ergeben:



Die Erfahrung hat gezeigt, daß die beiden Vorgänge a und b mit sehr verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehen ($v_a : v_b = 1 : 4$), so daß die „*trans*-Form A γ “ nur als Nebenprodukt neben A β auftritt.

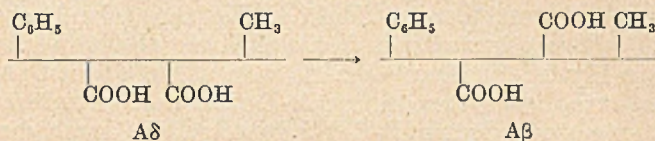
Sie erweist sich nach der Hydrierung als identisch mit einem auch auf dem folgenden Wege zu erreichenden Präparat: Wir haben im vorangehenden Absatz gezeigt, daß die energische Umlagerung von A α zur „*trans*-Form“ A β führt. Durch Anwendung eines Kunstgriffes gelingt es indessen, auch den Übergang A α \rightarrow A γ zu verwirklichen. Den Ausgangspunkt für unsere Suche nach der *trans*-Form A γ bildete die Erfahrung, daß die COOH-Gruppe in Nachbarschaft zur C₆H₅-Gruppe vor derjenigen in ortho-Stellung zur CH₃-Gruppe normalerweise⁹⁾ durch eine größere Umlagerungs-freudigkeit aus-

⁹⁾ Wir stützen uns hier in erster Linie auf eigene, bei den Addukten von *trans*-1-Phenyl-butadien und von *trans*-Piperylen an Acrylsäure gewonnene Erfahrungen.

an *trans,trans*-Diene zu verwenden; denn bei einem Vertauschen der Konfigurationen $A\alpha$ und $A\delta$ würde der Übergang $A\alpha \rightarrow A\delta$ im Sinne unseres mechanischen Bildes ein „Sichhineinzwängen“ der COOH-Gruppen zwischen die sie flankierenden Substituenten CH_3 und C_6H_5 bedeuten.

Es ist geplant, diese Vorstellungen im Experiment zu prüfen und weiterzuentwickeln.

Die *cis*-Form $A\delta$ läßt sich in üblicher Weise mit Salzsäure im Rohr in eine *trans*-Form umwandeln. Bezeichnenderweise stellt die *trans*-Form $A\beta$ das Hauptprodukt dieser Umlagerung vor:



b) Die Vertreter der B-Reihe

Der Übergang von Reihe-A in die Reihe-B ist durch Umlagerung nur dann zu bewerkstelligen, wenn es gelingt, nicht allein wie bisher innerhalb des Typus A Carboxylgruppen, sondern darüber hinaus auch die Gruppen C_6H_5 oder CH_3 zu einem Platzwechsel zu veranlassen. Wir haben in der ersten der beiden vorangehenden Untersuchungen den Nachweis geführt, daß im Falle der Phenylgruppe dieses Ziel mit Hilfe von geschmolzenem Alkali als umlagerndem Agens zu erreichen ist.

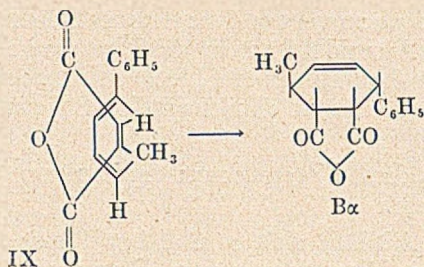
Unter diesen extremen Bedingungen übernimmt offenbar der

Phenylkern $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C}^* \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ die Funktion der C=O-Gruppe in der Mohr-Aschan'schen Anordnung $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C}^* \\ \diagdown \text{C}=\text{O} \end{array}$. Wir werden in der

nachfolgenden Arbeit zeigen, daß — in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung — beim Ersatz von Phenyl durch Methyl die Isomerisation in geschmolzenem Alkali ausbleibt.

Der zweite Weg in die B-Reihe ist die Dien-Synthese mit *trans, cis*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (III b).

1. Der *cis*-Typus $B\alpha$. Die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an diese *trans, cis*-Form (III b) des Diens erfolgt — ganz im Einklang mit den in den beiden vorangehenden Arbeiten niedergelegten Erfahrungen — schwerer als beim *trans,trans*-Isomeren (III a). Wir erzielten sie durch Erhitzen der Komponenten im Rohr.

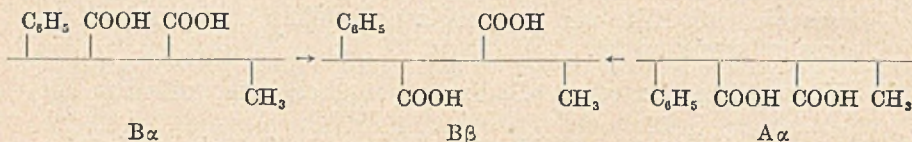


Nach den für die Stereochemie der Dien-Synthese geltenden Regeln muß das entstehende Addukt die Konfiguration $B\alpha$ besitzen.

Hierzu stellen wir zunächst fest, daß das erhaltene Addukt (und sein Hydrierungsprodukt) von allen oben beschriebenen sterischen Formen der A-Reihe verschieden ist. Es muß daher notwendig zur B-Reihe gehören, die durch die *trans*-Stellung der Gruppen C_6H_5 und CH_3 im gebildeten Ring charakterisiert ist. Diese Erkenntnis stellt einen weiteren direkten Beweis für das „Prinzip von der Erhaltung der Dien-Konfiguration“ vor¹¹⁾.

Über die Lage der $COOH$ -Gruppen (und damit über die Gültigkeit des „*cis*-Prinzips“ sowohl wie des „allgemeinen Orientierungsschemas“) geben die folgenden Beziehungen Auskunft.

2. Die *trans*-Form $B\beta$ wird erhalten, wenn man $B\alpha$ mit Salzsäure nach A. v. Baeyer im Rohr isomerisiert:



Für ein so erhaltenes Umlagerungsprodukt stehen die beiden *trans*-Formen $B\beta$ und $B\gamma$ zur Diskussion. Wir entscheiden uns für die „*all-trans*“-Konfiguration $B\beta$ zunächst deshalb, weil beim Übergang $B\alpha \rightarrow B\beta$ die stark abstoßende Wirkung der ortho-*cis*-ständigen Gruppen C_6H_5 und $COOH$ zum Ausdruck gelangt.

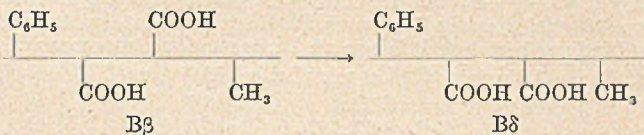
Daß wir mit dieser Entscheidung das Richtige getroffen haben, zeigt die Entstehung der gleichen Säure durch Alkalischnmelze von $A\alpha$ nach Stoermer, eine Maßnahme, die nach allen bisherigen Erfahrungen zum „*all-trans*“-Typus hinführt.

3. Die *trans*-Form $B\gamma$. Dieser Typus ist uns noch nicht begegnet. Er dürfte bei Umlagerungen in der B-Reihe als Begleiter der Hauptprodukte mitentstehen; vermutlich jedoch in so geringer Quantität, daß er sich bislang der Isolierung entzog.

¹¹⁾ Vgl. A. 571, 97 (1951).

Wir erwarten ihn im übrigen — neben B β — auch bei der Dien-Synthese des *trans-cis*-1-Phenyl-4-methyl-butadiens (III b) mit Fumarsäure-Derivaten.

4. Die *cis*-Form B δ . Hält man die *trans*-Form B β längere Zeit im Schmelzfluß, so erfolgt ihre Isomerisation unter Bildung einer *cis*-Form, die bezeichnenderweise¹²⁾ auch hier nicht mit dem durch Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid erhaltenen *cis*-Typus B α identisch ist. Die neue Form kann daher nur das Isomere B δ vorstellen:



Beschreibung der Versuche

trans,trans- und *trans,cis*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (III a und III b)

Die Darstellung des Styryl-äthyl-carbinols (II) durch Grignard-synthese aus Äthyl-Mg-bromid und *trans*-Zimtaldehyd erfolgt nach den Angaben von A. Klages¹³⁾. Der Siedepunkt des Carbinols liegt bei 138—140°/13 mm. Die Ausbeute aus einem 1-molaren Ansatz beträgt 55—60 g.

Die Wasser-absplaltung wird jeweils in Portionen von 20—25 g Carbinol durch Hinzufügen von einer Spatelspitze K-bisulfat und Erhitzen i. V. so bewerkstelligt, daß der Kohlenwasserstoff mit dem gebildeten Wasser gleichmäßig übergeht. Man trennt ihn im Scheidetrichter ab, fügt wenig Äther hinzu und wäscht ihn anschließend mit Soda-lösung aus. Nach dem Trocknen über CaCl₂ wird i. V. destilliert. Sdp. 105—112°/14 mm. Ausbeute 45—50 g.

15 g des so gewonnenen Kohlenwasserstoffs und 10,2 g Maleinsäure-anhydrid¹⁴⁾ werden in 50 cem Benzol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das gebildete „*all-cis*“-Addukt (IV, A α) fällt nach dem Erkalten zum weitaus größten Teil aus. Aus Essigester umkristallisiert, zeigt es den Schmp. von 158°. Ausbeute etwa 15 bis 16 g¹⁵⁾.

Die beim Absaugen des Adduktes (IV, A α) anfallende benzolische Mutterlauge wird i. V. vom Lösungsmittel befreit. Den öligen Rückstand nimmt man in warmer conc. Soda-lösung auf, wobei saure Bestandteile (Maleinsäure) in Lösung gehen. Die ungelösten neutralen Anteile werden in Äther aufgenommen, getrocknet und erneut i. V. destilliert. Sie stellen zur Hauptsache die *trans,cis*-Form des 1-Phenyl-4-methyl-butadiens (III b) vor. Sdp. 105—108°/13 mm.

Umlagerung zum *trans,trans*-Kohlenwasserstoff (III a)

1 g *trans,cis*-Kohlenwasserstoff (III b) werden mit wenig Jcd in 5 cem Benzol eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Jcd entfernt

¹²⁾ Vgl. die analogen Übergänge in der A-Reihe (Abs. II, 4).

¹³⁾ B. 39, 2591 (1906); s. auch K. Heß, A. W. Wustrow, A. 437, 266 (1924).

¹⁴⁾ O. Diels, K. Alder, B. 62, 2083 (1929).

¹⁵⁾ Wird der Kohlenwasserstoff dagegen durch Zersetzen der Grignard-lösung mit 30-proc. Schwefelsäure dargestellt, so ist die Ausbeute an Addukt vom Schmp. 158° höher (beim gleichen Ansatz etwa 19 g), diejenige an *trans,cis*-Kohlenwasserstoff (III b) gering.

man nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Na-bisulfit-lösung, trocknet die Benzolschicht über CaCl_2 und addiert dann das Maleinsäure-anhydrid unter den oben angegebenen Bedingungen. Dabei erhält man in guter Ausbeute das Addukt vom Schmp. 158—159°.

A-Reihe

Das Anhydrid IV, A α vom Schmp. 158—159° haben wir soeben beschrieben.

Den Dimethylester erhält man bei 5-stündigem Kochen des Anhydrides mit Methanol und Schwefelsäure unter Rückfluß. Farblose Blöcke vom Schmp. 91° (aus Methanol).

Hydrierung zum 3^c-Phenyl-6^c-methyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid (V, A α). Bei der katalytischen Hydrierung des Anhydrides vom Schmp. 158° in Eisessig-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge an Wasserstoff aufgenommen.

Das hydrierte Anhydrid (V, A α) schmilzt bei 126° (aus Essigester).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244)	Ber. C 73,8	H 6,5
	Gef. » 73,8, 74,0	» 6,7, 6,7

Freie Säure. Das hydrierte Anhydrid wird durch Erwärmen mit einem Überschuß von conc. Soda-lösung in die freie Säure überführt. Schmp. 196° (aus Acetonitril).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (262)	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. » 68,5, 68,4	» 7,0, 6,9

Methylester-säure. Man kocht das Anhydrid (V, A α) 5 Stunden mit Methanol und Schwefelsäure unter Rückfluß. Nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Methanols gießt man die Reaktionsflüssigkeit in kaltes Wasser ein und erhält die Methylester-säure als farblose Kristallmasse.

Aus einem Gemisch von Ligroin und Essigester umkristallisiert, zeigt sie den Schmp. von 141°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (276)	Ber. C 69,5	H 7,2
	Gef. » 69,4, 69,3	» 7,4, 7,4

Dimethylester (entspr. V, A α). Die Veresterung der freien Säure mit Diazomethan führt zu einem farblosen Öl, das erst nach längerem Stehen vollständig kristallinisch erstarrt. Der Dimethylester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus niedrig-siedendem Petroläther bei 54°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (290)	Ber. C 70,3	H 7,6
	Gef. » 70,4, 70,4	» 7,5, 7,6

trans-Form (A β)

1. Durch Umlagerung der hydrierten cis-Säure mit Salzsäure im Rohr. Die hydrierte cis-Säure wird mit der 15-fachen Menge conc. Salzsäure 5 Stunden im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich die trans-Säure (A β) in einer nahezu quantitativen Ausbeute abgeschieden. Farblose Platten vom Schmp. 236° (aus Acetonitril).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (262)	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. » 69,1	» 7,0

Der Dimethylester der trans-Säure (A β) entsteht beim Behandeln der freien Säure mit Diazomethan. Farblose Nadeln vom Schmp. 96° (aus Methanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (290)	Ber. C 70,3	H 7,6
	Gef. » 70,4, 70,3	» 7,5, 7,6

Das trans-Anhydrid (A β) entsteht beim 1-stündigen Kochen der trans-Säure mit überschüssigem Acetyl-chlorid. Aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkristallisiert, bildet es farblose, glasklare Kristalle vom Schmp. 146°.

2. Durch Umlagerung des Dimethylesters der *cis*-Säure ($A\alpha$) mit Na-methylat. Die Behandlung des *cis*-Dimethylesters vom Schmp. 54° mit 10-proc. Na-methylat-lösung ergibt zunächst eine Methylester-säure, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 160° schmilzt.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276)	Ber. C 69,5	H 7,2
	Gef. » 69,9	» 7,5

Im Gemisch mit der oben beschriebenen *cis*-Form der Methylester-säure vom Schmp. 141° zeigt die neue Methylester-Säure eine starke Depression.

Ihre energische Verseifung mit alkoholischem Kali führt schließlich zu der gleichen *trans*-Säure ($A\beta$) vom Schmp. 236° , die auch bei der Umlagerung der freien *cis*-Säure ($A\alpha$) mit Salzsäure im Rohr gebildet wird.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, gehört die *trans*-Säure ($A\beta$) dem gleichen sterischen Typus an, der als Hauptprodukt auch bei der Addition von *trans*,*trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien (III a) an Fumarsäure-dimethylester gebildet wird.

trans-Form ($A\gamma$)

Durch Umlagerung der *cis*-Methylester-säure ($A\alpha$) mit Na-methylat. 2 g der in Absatz a) beschriebenen *cis*-Methylester-säure vom Schmp. 141° werden mit 15 ccm einer 10-proc. Na-methylat-lösung auf dem Wasserbade 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Im Verlauf von 1—2 Stunden scheidet sich eine feste Na-Verbindung aus, die während des weiteren Kochens nicht mehr in Lösung geht. Nach dem Zusatz von Wasser erhitzt man den Ansatz noch 2—3 Stunden lang weiter unter Rückfluß, verdampft das Methanol und säuert nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure an. Nach längerem Stehen scheidet sich die *trans*-Säure ($A\gamma$) in Form von farblosen Kristallen ab. Aus Acetonitril umkristallisiert, bildet sie wohldefinierte Formen vom Schmp. 218° , die sowohl im Gemisch mit der *cis*-Säure ($A\alpha$) vom Schmp. 196° , als auch mit der *trans*-Säure ($A\beta$) vom Schmp. 236° , starke Depressionen ergibt.

$C_{15}H_{18}O_4$ (262)	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. » 68,8, 68,9	» 6,9, 7,0

Der Dimethylester entsteht beim Behandeln der *trans*-Säure ($A\beta$) mit Diazomethan. Er bildet, nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 65° .

Die Mischprobe des neuen Esters mit dem Dimethylester der *trans*-Säure ($A\beta$) vom Schmp. 96° zeigt eine starke Depression.

Das Anhydrid erhält man bei $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen der *trans*-Säure ($A\gamma$) mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln vom Schmp. 118° (aus Ligroin).

$C_{15}H_{16}O_3$ (244)	Ber. C 73,8	H 6,5
	Gef. » 74,1	» 6,7

Die Anhydride geben untereinander starke Schmelzpunkts-depressionen.

Die Umlagerung des Dimethylesters ($A\gamma$) mit Na-methylat ergibt als Hauptprodukt die *trans*-Säure ($A\beta$).

cis-Form ($A\delta$)

Durch Umlagerung der beiden *trans*-Säuren ($A\beta$) und ($A\gamma$). Man erhitzt das Anhydrid der *trans*-Säure ($A\beta$) im Ölbad 8 Stunden lang auf 200° in einem Reagensglas, das oben zu einer Kapillare ausgezogen ist. Da die braungefärbte Reaktionsmasse auch bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank keine Neigung zur Kristallisation zeigt, wird sie in der Kälte mit wenig verd. Soda-lösung verrieben, wobei sie alsbald kristallinisch erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und

kristallisiert das Rohprodukt nach dem Trocknen aus mittelsiedendem Ligroin um. Das so gewonnene *cis*-Anhydrid (A δ) bildet farblose, wohl ausgebildete Nadeln vom Schmp. 84°, die im Gemisch mit den drei anderen bisher beschriebenen Anhydriden A α , A β und A γ (Schmp. 126°, 146°, 118°) starke Depressionen zeigen.

$C_{15}H_{16}O_3$ (244)	Ber. C 73,8	H 6,5
	Gef. » 74,0, 74,1	» 6,5, 6,5

Dies bei der obigen Arbeitsweise erzielten Ausbeuten sind praktisch quantitativ, da im soda-alkalischen Filtrat saure Bestandteile nur in Spuren enthalten sind.

Die Umlagerung des Anhydrides der *trans*-Säure (A γ) (Schmp. 118°) zeigt das gleiche Bild.

Freie *cis*-Säure (A δ). Wird das *cis*-Anhydrid (A δ) mit warmer Soda-Lösung behandelt, so geht es rasch in Lösung. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt die freie *cis*-Säure (A δ) sofort kristallinisch aus.

Man kristallisiert sie aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin um. Dabei erhält man sie in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 168°. Ihre Umlagerung mit Salzsäure im Rohr führt nach 5-stündigem Erhitzen auf 180° zum größten Teil zu der *trans*-Säure (A β) vom Schmp. 236°. Daneben treten in den Mutterlaugen nur Spuren von Säuren auf, die sterische Gemische vorstellen und nicht näher untersucht wurden.

Dehydrierung des 3^c-Phenyl-6^c-methyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrids

2 g des Adduktes IV werden in 25 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, mit einem starken Überschuß von Se-dioxyd versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach Beendigung der Reaktion filtriert man vom ausgeschiedenen Selen ab undengt die Lösung i. V. zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in Soda-Lösung auf, kocht die Lösung längere Zeit mit Tierkohle und filtriert sie ab. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt das Dehydrierungsprodukt zunächst ölig aus, erstarrt aber bei längerem Stehen vollkommen kristallinisch. Man saugt ab und kristallisiert es aus Acetonitril um, wobei die letzten Selen-spuren ungelöst zurückbleiben.

Das so erhaltene 3-Phenyl-6-methyl-benzol-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (VI) bildet hellgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 186°. Ausbeute 1,7 g.

$C_{15}H_{16}O_3$ (238)	Ber. C 75,6	H 4,2
	Gef. » 75,4, 75,5	» 4,2, 4,2

1-Phenyl-4-methyl-butadien und Fumarsäure-dimethylester

2 g *trans,trans*-1-Phenyl-4-methyl-butadien und 1,8 g Fumarsäure-dimethylester werden 10 Stunden im Ölbad auf 160—180° erhitzt. Mit Methanol verrieben, erstarrt das Reaktionsprodukt kristallinisch. Beim Umlösen aus Methylalkohol fällt das Hauptprodukt der Umsetzung der *trans*-Dimethylester (A β) in Form von schönen Kristallstäbchen aus, die einen Schmp. von 104° haben.

$C_{17}H_{20}O_4$ (288)	Ber. C 70,8	H 6,9
	Gef. » 70,6	» 7,0

Bei sorgfältiger Bearbeitung der Mutterlaugen erhält man daraus in geringerer Menge den isomeren *trans*-Dimethylester (A γ), der nach wiederholtem Umlagern aus Methanol farblose Blöcke bildet, die bei 92° schmelzen.

$C_{17}H_{20}O_4$ (288)	Ber. C 70,8	H 6,9	OCH ₃ 21,5
	Gef. » 71,0	» 7,1	» 21,5, 21,5

Das Mengenverhältnis, in dem die beiden stereoisomeren Dimethylester anfallen, beträgt etwa 4:1.

B-Reihe

Addition des *trans,cis*-1-Phenyl-4-methyl-butadiens (IIIb) an Maleinsäure-anhydrid

3 g *trans,cis*-Kohlenwasserstoff (IIIb), 2 g Maleinsäure-anhydrid und 3 cem Benzol werden unter Zusatz von etwas „Bis-[α -phenyl-äthyl]-hydrochinon“ als Stabilisator in einem Bombenrohr 15—16 Stunden auf 140—145°¹⁶⁾ erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. V. hinterbleibt ein zunächst viskoses Öl, das beim Anreiben mit Essigester zum weitaus größten Teil kristallinisch erstarrt¹⁷⁾. Man gewinnt so 2—2,5 g rohes 3^c-Phenyl-6^t-methyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid (IV, B α), das nach dem Umkristallisieren aus Essigester und Ligroin charakteristische Plättchen bildet, die bei 93—94° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242)	Ber. C 74,4	H 5,8
	Gef. » 74,1, 74,2	» 5,9, 5,8

Die zugehörige freie Säure (B α) gewinnt man durch Erhitzen des Anhydrides mit Soda-lösung. Schmp. 178° (aus Essigester/Petroläther).

Die Dehydrierung des Anhydrides (B α) durch 4-stündiges Kochen mit Se-dioxyd in Essigsäure-anhydrid führt erwartungsgemäß zu dem bereits beschriebenen Anhydrid der 3-Phenyl-6-methyl-benzol-1,2-dicarbonsäure (VI) vom Schmp. 186°.

Bei der katalytischen Hydrierung des Anhydrides vom Schmp. 93—94° in Eisessig mit Pt-dioxyd als Katalysator wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge an Wasserstoff rasch verbraucht. Das hydrierte Anhydrid (V, B α) wird aus einem Gemisch von Äther und Petrol-äther umkristallisiert. Schmp. 94—95°.

$C_{15}H_{16}O_3$ (244)	Ber. C 73,8	H 6,5
	Gef. » 73,9	» 6,5

Es gibt mit allen anderen bisher beschriebenen Anhydriden starke Schmelzpunkts-doppressionen.

Die zugehörige freie Säure erhält man durch Erwärmen des Anhydrides mit Soda-lösung. Schmp. 182—183° (aus Essigester-Ligroin).

$C_{16}H_{18}O_4$ (262)	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. » 68,9, 68,6	» 7,0, 7,0

Umlagerung zur 3^c-Phenyl-6^t-methyl-cyclohexan-1^c,2^t-dicarbonsäure (V, B β). Eine abgewogene Menge der Dicarbonsäure V, B α wird mit etwa der 20-fachen Menge rauch. Salzsäure 5 Stunden im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Den Rohrinhalt, aus dem sich das Umlagerungsprodukt bereits teilweise abgeschieden hat, spült man mit Wasser heraus und dampft die salzsaure Lösung i. V. zur Trockne. Den festen Rückstand kristallisiert man aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin um. Schmp. 197—198°.

Wie weiter unten gezeigt worden wird, handelt es sich um die „*all-trans*“-Säure (V, B β), die man auch bei der Alkali-schmelze von V, A α erhält.

¹⁶⁾ Geht man mit der Temperatur höher, z. B. auf 160°, so lagert sich der Kohlenwasserstoff vor der Addition bereits um und man erhält das „*all-cis*“-Addukt (A α).

¹⁷⁾ Die Kristallisation des Anhydrides kann u. U. ausbleiben. Das Öl wird dann in Soda-lösung aufgenommen, angesäuert und ausgeäthert, wobei entstandene saure Mischpolymerisate ungelöst zurückbleiben. Beim Verdampfen des Äthers gewinnt man die freie Säure (entspr. IV, B α) zunächst als Öl, das beim Zusatz von Essigester und etwas Petroläther aber bald kristallisiert.

Mit allen anderen bisher beschriebenen hydrierten Säuren (V, A α , A β , A γ , A δ und B α) zeigt die neue Säure starke Schmelzpunkts-depressionen.

Addition von Fumarsäure-dichlorid an *trans, cis*-1-Phenyl-4-methyl-butadion (IIIb)

3 g Kohlenwasserstoff (IIIb) werden mit 2 g frischdestilliertem Fumarsäuredichlorid in einem Bombenrohr etwa 30 Stunden lang auf 95° erhitzt. Der Rohrinhalt stellt ein zähes braunes Öl vor, das man mit Aceton herauslöst und unter mechanischem Rühren mit conc. Soda-lösung bei 60—80° hydrolysiert.

Nach dem Ausäthern der alkalischen Lösung säuert man an und äthert sie erneut aus. Dabei geht etwas entstandenes saures Mischpolymerisat nicht mit in den Ätherauszug. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers nimmt man den verbleibenden Rückstand in warmem Essigester auf. Aus der Essigesterlösung kristallisiert zunächst eine geringe Menge Fumarsäure aus. Als 2. Fraktion gewinnt man eine in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 208°. Sie erweist sich durch ihre weiteren Umsetzungen, Hydrierung und Anhydrierung als identisch mit der 3^c-Phenyl-6^c-cyclohexan-1^c,2^t-dicarbonsäure (V, A β) vom Schmp. 236° (Anhydrid Schmp. 146°)¹⁸⁾. In den Mutterlaugen kristallisiert nach einiger Zeit eine 2. Verbindung in Form von kompakten Kristallen aus. Sie schmilzt roh bei 202° und wird ohne vorherige Reinigung katalytisch hydriert. Aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkristallisiert, gewinnt man die 3^c-Phenyl-6^t-methyl-cyclohexan-1^c,2^t-dicarbonsäure (V, B β) vom Schmp. 197—198°. Sie ließ sich mit der bereits oben beschriebenen Säure vom gleichen Schmp. durch die Mischprobe identifizieren¹⁹⁾.

Umlagerung V, A α → V, B β durch geschmolzenes Alkali

1 g hydriertes „*all-cis*“-Addukt (V, A α) wird mit der 5-fachen Menge Ätzkali in einem Silbertiegel zunächst vorsichtig, später mit starker Flamme auf einem Drahtnetz 8—10 Min. erhitzt. Die zunächst krümelige Masse verwandelt sich beim Rühren mit einem Glasstabe mit steigender Temperatur in einen zähflüssigen Teig. Man fährt mit dem Erhitzen bis zur beginnenden Dunkelfärbung fort. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in warmem Wasser, filtriert die Lösung und säuert sie mit Salzsäure an. Die abgeschiedene Säure nimmt man in Äther auf und trocknet über CaCl₂. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das beim Anreiben mit einigen Tropfen Acetonitril kristallinisch erstarrt. Man kristallisiert das Rohprodukt aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin um. Dabei gewinnt man zwei Anteile; weitaus die Hauptmenge, etwa 70—80 Proc. des Umlagerungsproduktes, stellt die Dicarbonsäure V, B β vor, die in Form großer, klarer durchsichtiger Platten vom Schmp. 197—198° anfällt. Der Rest kristallisiert in Stäbchen und erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit V, A β vom Schmp. 236° (s. S. 132).

Dicarbonsäure V, B β

C ₁₅ H ₁₈ O ₄ (262)	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. » 68,9, 68,8	» 6,8, 6,8

Durch 1½-stündiges Kochen mit Acetylchlorid, gewinnt man das zugehörige Anhydrid vom Schmp. 148—149°.

C ₁₅ H ₁₆ O ₃ (244)	Ber. C 73,8	H 6,5
	Gef. » 73,6, 73,6	» 6,4, 6,5

¹⁸⁾ Mithin ist unter den Versuchsbedingungen der Addition eine teilweise Umlagerung des Kohlenwasserstoffes in seine *trans, trans*-Form (IIIa) vorausgegangen.

¹⁹⁾ Anzeichen für die zweite hier zu erwartende *trans*-Säure dieser Reihe (IV, B γ) sind bisher nicht vorhanden. Versuche, sie zu isolieren, sollen mit größeren Materialmengen fortgesetzt werden.

Das Anhydrid zeigt gegen alle anderen Anhydride starke Schmelzpunktsdepressionen.

Kocht man das Anhydrid vom Schmp. 148—149° 5 Stunden mit Methanol und Schwefelsäure unter Rückfluß, so erhält man eine Methylester-säure, die aus Methanol umkristallisiert, bei 142° schmilzt.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276)	Ber. C 69,5	H 7,2
	Gef. » 69,6, 69,6	» 7,4, 7,4

Umlagerung in die Dicarbonsäure V, Bδ

Man erhitzt die „*all-trans*“-Säure (V, Bβ) in einem Reagenzglas 4 Stunden lang in einem Ölbad auf 230—250°. Die tiefbraun gefärbte Reaktionsmasse nimmt man in warmer Soda-lösung auf, säuert anschließend mit Salzsäure an und äthert erschöpfend aus. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein zunächst öliges Rückstand, der beim Anreiben mit Essigester fest wird. Aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkristallisiert, schmilzt die 3^e-Phenyl-6^t-methylcyclohexan-1^t, 2^t-dicarbonsäure (V, Bδ) bei 202—203°.

$C_{15}H_{18}O_4$ (262)	Ber. C 68,7	H 6,9
	Gef. » 68,6, 68,9	» 7,0, 6,9

Im Gemisch mit allen anderen bisher beschriebenen Isomeren zeigt die neue Säure starke Schmelzpunktsdepressionen.

Mit Acetylchlorid gekocht, liefert sie das Anhydrid vom Schmp. 91° (Nadeln aus Petroläther unter Zusatz von wenig Essigester).

Aus den Mutterlaugen gewinnt man nach tagelangem Stehen neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial der „*all-trans*“-Säure (V, Bβ) in geringen Mengen die Säure V, Bα vom Schmp. 182°. Sie läßt sich durch die Mischprobe mit der oben S. 135 beschriebenen Säure vom gleichen Schmp. identifizieren.

Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen¹⁾

trans,trans- und *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien

Von Kurt Alder und Wilhelm Vogt

I. Die Analyse der Kohlenwasserstoffe von J. Reif²⁾,

a) *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien,

b) *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien,

c) 1-Äthyl-butadien,

d) Zusammenfassung und Verallgemeinerung.

II. Die Konstitution der Addukte.

III. Die konfigurativen Beziehungen.

IV. Dien-Synthesen mit Acrylsäure.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das gleiche Ziel wie ihre Vorgängerinnen, indem sie die dort entwickelten Methoden auf neue Objekte überträgt. Waren bislang arylierte Diene Gegenstand der

¹⁾ Zur Kenntnis der Dien-Synthese XXXIII. Mitt. — XXXII. Mitt. A. 571, 122 (1951).

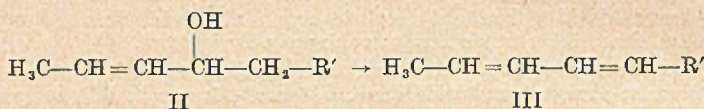
²⁾ B. 41, 2739 (1908).

Untersuchung, so bildet eine rein aliphatische Kombination, das 1,4-Dimethyl-butadien (= n-Hexadien-2,4), den Ausgangspunkt und die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Dabei erweist es sich als notwendig, unserer eigentlichen Aufgabe eine kritische Analyse der Zusammensetzung des 1,4-Dimethyl-butadiens und seiner Bildungsweise vorzuschicken. Ihre Ergebnisse haben allgemeine Gültigkeit und werden daher für die künftige Entwicklung von Nutzen sein.

I. Analyse der Dien-Kohlenwasserstoffe von Reif

Vor längerer Zeit hat J. Reif einen Beitrag geliefert zur Darstellung von Dien-Kohlenwasserstoffen, der von einer Übertragung der Grignardschen Reaktion auf den Croton-aldehyd ausgeht. Die dabei erhaltenen Carbinole (II) geben bei der Wasserabspaltung mit K-bisulfat die entsprechenden Diene (III), die in 1-Stellung durch Methyl und in 4-Stellung durch Radikale R' substituiert sind, die von der Wahl der verwendeten Grignard-Verbindung abhängen.



Reif beschreibt das Verfahren für eine Reihe von Beispielen. Bei der Verwendung von Äthyl-Mg-halogenid ist nach seiner Darstellung das 1,4-Dimethyl-butadien (III, R' = CH₃) das Reaktionsprodukt.

Wir haben dieses nach Reif hergestellte Präparat an Maleinsäure-anhydrid addiert und dabei beobachtet, daß die Umsetzung stets unvollständig ist. Dieses Ergebnis hat uns veranlaßt, den Ursachen für das Verhalten des Kohlenwasserstoffes nachzugehen. Zu diesem Zweck haben wir sowohl das in siedendem Äther gebildete Addukt mit Maleinsäure-anhydrid als auch den unter gleichen Bedingungen nicht reagierenden Anteil des Kohlenwasserstoffes einer näheren Untersuchung unterzogen.

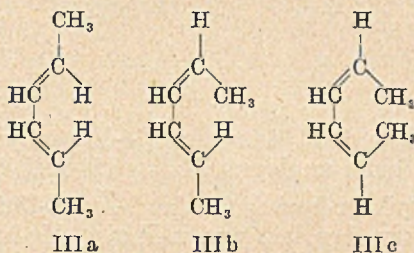
a) Das *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (III b)

Ältere Erfahrungen³⁾ — insbesondere beim 1-Phenyl-4-methyl-butadien — legten die Annahme nahe, der auf Maleinsäure-anhydrid unter milden Bedingungen nicht ansprechende Kohlenwasserstoff stelle die *cis,trans*-isomere Form (III b) des 1,4-Dimethyl-butadiens vor. Traf sie zu, so mußte der Kohlenwasserstoff durch eine vorausgehende Isomerisierung zur *trans,trans*-Form (III a) die Fähigkeit zur leichten Addition von Maleinsäure-anhydrid erlangen. Die Prüfung dieser Annahme durch den Versuch hatte ein eindeutiges

³⁾ Vgl. A. 571, 123 (1951).

Ergebnis. Nach dem Kochen mit Jod addiert der Kohlenwasserstoff Maleinsäure-anhydrid quantitativ und ergibt dabei das gleiche Addukt (X, A α) wie es auch aus dem „Ur-kohlenwasserstoff“ direkt erhalten wird.

Die Frage, ob der Kohlenwasserstoff vor seiner Isomerisation zur *trans,trans*-Form (IIIa) die *cis,cis*- (IIIc) oder die *cis,trans*-Konfiguration (IIIb) besessen hat, ist durch seine genetischen Beziehungen zum *trans*-Crotonaldehyd im Sinne der zweiten Alternative entschieden.



Einen lückenlosen Beweis für diese Zuordnung brachte die Untersuchung der Dien-Synthese dieses Kohlenwasserstoffes mit Maleinsäure-anhydrid, die sich bei erhöhten Temperaturen durchführen läßt. Von ihr wird weiter unten die Rede sein.

b) Das *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIa)

Der in Äther glatt mit Maleinsäure-anhydrid reagierende Anteil des „Ur-kohlenwasserstoffes“ liefert ein Gemisch von zwei struktur-verschiedenen Addukten. Der Hauptanteil ($\frac{2}{3}$ des Gesamtkristallisates) leitet sich vom *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien ab. Für ihn wird in den Absätzen II und III ein vollständiger Struktur- und Konfigurations-beweis erbracht werden, der zugleich die Natur des *trans-trans*-1,4-Dimethyl-butadiens eindeutig festlegt.

c) 1-Äthyl-butadien

Neben den beiden isomeren 1,4-Dimethyl-butadienen IIIa und IIIb, die in annähernd gleicher Menge auftreten und zusammen etwa 80 Proc. des „Ur-kohlenwasserstoffes“ ausmachen, ist darin noch ein dritter Bestandteil nachweisbar. Er reagiert gleichfalls schon in siedendem Äther mit Maleinsäure-anhydrid und kann aus dem „Roh-kristallisat“, dessen Hauptanteil sich vom *trans,trans*-Dimethyl-butadien (IIIa) ableitet, abgetrennt werden. Er stellt das Addukt V von *trans*-1-Äthyl-butadien (IV) an Maleinsäure-anhydrid vor. Seine nähere Charakterisierung durch Hydrierung und Umlagerung ist im Versuchsteil angegeben. Wir begnügen uns hier

kommt — ob über ein Allen-derivat (IX) oder durch eine Wasserabspaltung aus 1,4-Stellung des Carbinols (VIII) — bleibt eine noch zu untersuchende Frage.

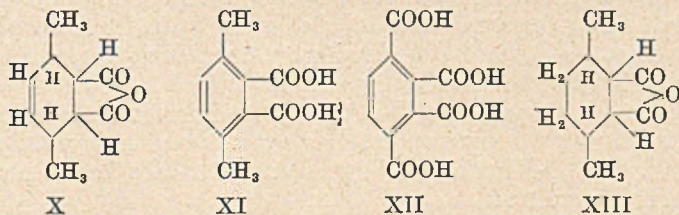
Dagegen haben wir uns bereits davon überzeugt, daß die hier an einem Paradigma aufgezeigten Verhältnisse verallgemeinerungsfähig sind, nicht allein durch die Variation der Komponente R' in der Grignard-Verbindung, sondern auch durch einen Übergang vom Croton-aldehyd zum Acrolein oder zu dessen höheren Homologen.

Diese Erkenntnis versetzt uns jetzt in die Lage, stereoisomere Dien-Kohlenwasserstoffe in großer Zahl aufzubauen und unseren systematischen Untersuchungen über den Verlauf der Dien-Synthese dienstbar zu machen.

Daß sie darüber hinaus dazu beitragen wird, unsere Kenntnis über die Wasserabspaltung aus organischen Verbindungen zu mehren und zu vertiefen, bedarf keiner näheren Begründung. Sie werden auch in dieser Richtung von uns weitergeführt.

II. Die Konstitution der Addukte

Die Konstitution der beiden Addukte (X) von 1,4-Dimethylbutadien an Maleinsäure-anhydrid, sowohl das bei der Temperatur des siedenden Äthers entstehende der *trans,trans*-Form (IIIa), als auch dasjenige des *cis,trans*-isomeren Diens (IIIb), haben wir durch ihre Dehydrierung zur bekannten⁵⁾ 3,6-Dimethyl-phthalsäure (XI) und deren Oxydation zur Mellophansäure (XII) festgelegt.



Da beide Addukte die gleichen Abbauprodukte ergeben, müssen sie miteinander struktur-identisch sein. Die aus ihnen sehr leicht durch katalytische Hydrierung hervorgehenden gesättigten Verbindungen sind strukturell die Anhydride der 3,6-Dimethyl-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure (XIII). Über die Art ihrer Isomerie berichtet das nachfolgende Kapitel.

III. Die konfigurativen Beziehungen

Die Abkömmlinge von Phthalsäuren des Typus X bzw. XIII können in sechs sterischen Formen auftreten, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind.

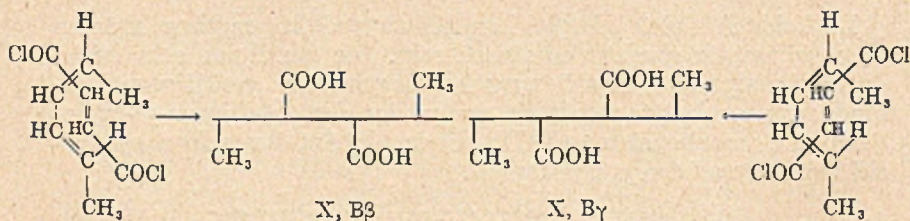
⁵⁾ M. Freund, K. Fleischer, A. 411, 23 (1916).

Tab. 1

	A-Reihe	B-Reihe	
A α	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3 & \text{COOH} & \text{COOH} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{COOH} & \text{COOH} \\ & & \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \hline \end{array}$	B α
A β	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{COOH} \text{ CH}_3 \\ & & \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{COOH} \\ & & \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{COOH} & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \hline \end{array}$	B β
A γ	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COOH} \\ & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{COOH} \\ & \\ \hline \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{COOH} & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \hline \end{array}$	B γ

1. Die B-Reihe

Die Diskussion der sterischen Beziehungen gestaltet sich im vorliegenden Falle besonders übersichtlich, da es gelungen ist, alle sechs Typen darzustellen und miteinander in Beziehung zu setzen. Wir schicken voraus, daß sich — die Gültigkeit der für Dien-Synthesen geltenden Gesetzmäßigkeiten auch hier angenommen — die Reihe A vom *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIa) und die Reihe B vom *cis,trans*-isomeren Dien-Kohlenwasserstoff (IIIb) ableiten. Die formale Unterscheidung der Grundtypen A und B voneinander ist dadurch ermöglicht, daß sich in A nur eine, dagegen in B zwei *trans*-Formen, während sich umgekehrt in A zwei und in B nur eine *cis*-Form finden. Im Experiment folgt die Zuordnung zu A oder B aus der Beobachtung, daß die Dien-Synthese von Fumarsäure in Form ihres Chlorides mit dem (mit Maleinsäureanhydrid schwerer reagierenden) *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIb) zu zwei 3,6-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1,2-dicarbonsäuren (X, B β und X, B γ) führt:



Bei der Dien-Synthese des gleichen *cis,trans*-Diens (IIIb) mit Maleinsäureanhydrid entsteht nur ein Addukt, das von dem Addukt des *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadiens an Maleinsäureanhydrid (X, A α) verschieden ist. Ihm kann nur die Konfiguration B α

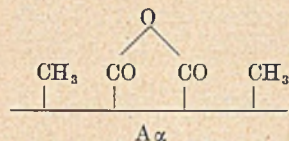
zukommen, da es nach erfolgter Hydrierung bei der Umlagerung einer Carboxylgruppe nach A. v. Baeyer in die „*all-trans*“-Form (XIII, B β) übergeht.

2. Die A-Reihe

Eine Verknüpfung der Reihen A und B durch Alkali-schmelze, wie sie in den vorangehenden Arbeiten bei 1-Phenyl-substituierten Dienen durchgeführt werden konnte, ist hier erwartungsgemäß nicht möglich. Vielmehr führt die Behandlung der hydrierten „*all-cis*“-Form (XIII, A α) mit geschmolzenem Alkali hier zu dem gleichen Resultat wie ihre Umlagerung nach v. Baeyer. In beiden Fällen beschränkt sich die Umlagerung auf die Carboxylgruppen, so daß mit der Entstehung der Form XIII, A β , der einzigen *trans*-Form der A-Reihe, die Isomerisation ihr Ende erreicht. Die Methylgruppen werden — abweichend von dem Verhalten der Phenylkerne — bei der Umlagerung mit schmelzendem Alkali nicht isomerisiert.

Daß die Dien-Synthese des *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadiens (IIIa) mit Maleinsäure-anhydrid ausschließlich zur „*all-cis*“-Form (X, A α) führt, entspricht vollständig dem Verhalten anderer *trans,trans*-Diene, wie wir es in den vorangehenden Untersuchungen begründet haben. Hier wie dort läßt sich die „*all-cis*“-Form A α in der Schmelze in eine „*Neo-cis*“-Form umlagern, der nur die

Konfiguration A γ zugesprochen werden kann. Sie ist bei der Dien-Synthese von *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIa) mit Maleinsäure-anhydrid (auch als Nebenprodukt) nicht beobachtet worden. Wir konstatieren mithin auch in diesem Fall die bemerkenswerte Umlagerungsrichtung, die von A α , dem Ur-addukt, über die *trans*-Form A β zum *Neo-cis*-Isomeren A γ fortstrebt.



IV. Dien-Synthese mit Acrylsäure

Nachdem uns die Dien-Synthese Aufschluß über die Zusammensetzung des n-Hexadiens von Reif gebracht hatte, übertrugen wir unsere Versuche — in erster Linie aus sterischen Gründen — auf die Acrylsäure. Dabei schien es uns zweckmäßig, das n-Hexadiengemisch, bestehend aus etwa je 40 Proc. *trans,trans*-(IIIa) und *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIb) und etwa 20 Proc. *trans*-1-Äthyl-butadien (IV) durch Isomerisieren mit Jod sterisch zu vereinheitlichen. Unsere Versuche wurden daher mit einem Kohlenwasserstoff ausgeführt, der im wesentlichen (zu 80 Proc.) aus dem *trans,trans*-Dimethyl-butadien (IIIa) bestand.

Das Ergebnis entsprach unseren Erwartungen. Das Hauptprodukt der Addition an Acrylsäure ist die 2,5-Dimethyl- Δ^3 -cyclohexen-1-carbonsäure (XIV), die sich in kristalliner Form isolieren ließ.

Addition von Maleinsäure-anhydrid

50 g n-Hexadien-gemisch, 60 g Maleinsäure-anhydrid und etwa 0,5 g Hydrochinon werden in 100 ccm Äther gelöst und unter Rückfluß 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion verläuft anfangs unter Selbsterwärmung, so daß die Lösung auch ohne äußere Heizung siedet. Nach der Umsetzung destilliert man den Äther und den nicht addierten Anteil des Kohlenwasserstoffes unter schwach vermindertem Druck ab. Es bleiben 92 g eines gelblichen Öls als Destillationsrückstand zurück. Aus ihm scheiden sich beim Stehenlassen das Addukt des *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadiens (IIIa), das 3^c,6^c-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid (X, A α) in einer Ausbeute von etwa 30 Proc. d. Th. aus. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther bildet es lange farblose Nadeln vom Schmp. 93°⁷⁾.

C ₁₀ H ₁₂ O ₃ (180)	Ber. C 66,7	H 6,7
	Gef. » 67,0, 67,0	» 6,8, 6,8

Der Rest des Destillations-rückstandes erstarrt erst nach längerem Stehen im Eisschrank zu einer harten Masse vom Schmp. 35—40°. Sie besteht aus dem oben beschriebenen Addukt und aus dem Anlagerungsprodukt (V) von Maleinsäure-anhydrid an 1-Äthyl-butadien (IV) (s. weiteres unten S. 149).

Der unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht addierbare Anteil des Kohlenwasserstoffes, der hauptsächlich aus *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIb) besteht, wird vom Äther durch Destillation über eine Kolonne getrennt. Auf diese Weise erhält man 12 g fast reines *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien vom Sdp. 80—82°. Der Geruch dieses Kohlenwasserstoffes ist von dem des Gemisches nicht zu unterscheiden.

Die Addition des 1,4-Dimethyl-butadiens in Benzol, die unter starker Selbsterwärmung bis zum Siedepunkt vonstatten geht, führt zu ungefähr den gleichen Mengenverhältnissen sowohl an Additionsprodukten als auch an reaktions-trägem Kohlenwasserstoff.

Versuche mit 1,4-Dimethyl-butadien

A-Reihe

3^c,6^c-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid
(X, A α)

Zur Überführung in die freie Säure behandelt man das Addukt-anhydrid bis zur völligen Lösung mit heißer Soda-lösung. Die durch Ansäuern und Ausäthern der Flüssigkeit gewonnene Säure schmilzt bei 172° und kristallisiert aus Essigester in flachen Prismen.

C ₁₀ H ₁₄ O ₄ (198)	Ber. C 60,6	H 7,1
	Gef. » 60,8, 60,9	» 7,0, 7,1

Dehydrierung. 1,8 g des Adduktes X, A α werden mit 1,3 g Schwefel 45 Minuten auf 230—240° erhitzt. Das Dehydrierungs-produkt sublimiert man i. V., löst es in warmer Soda-lösung und versetzt diese bei Raum-temperatur bis zur Sättigung mit K-permanganat-lösung. Die durch Aufarbeiten gewonnene Substanz, meist ein Gemisch von 3,6-Dimethyl-benzol-1,2-dicarbonsäure (XI) und ihrem Anhydrid, wird durch kurzes Aufschmelzen vollständig anhydriert, Schmp. 143° (aus Essigester-Petroläther).

C ₁₀ H ₈ O ₃ (176)	Ber. C 68,2	H 4,5
	Gef. » 68,2, 68,3	» 4,6, 4,5

⁷⁾ O. Diels, K. Alder, A. 470, 102 (1929).

Oxydation³⁾. Man erhitzt 0,3 g 3,6-Dimethyl-benzol-1,2-dicarbonsäure-anhydrid mit 1 cem Salpetersäure ($d = 1,4$) 16 Stunden lang im Rohr auf 140° . Beim Erkalten des Rohres kristallisiert die Mellophan-säure (XII) aus. Schmp. $239-240^{\circ}$.

Der mit Diazomethan hergestellte Tetramethyloster der Mellophan-säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei $128-129^{\circ}$ ⁴⁾.

$C_{14}H_{14}O_8$ (310)	Ber. C 54,2	H 4,5
	Gef. » 54,0, 54,1	» 4,7, 4,8

Hydrierung. 6,7 g des Adduktes X, A α nehmen bei der Hydrierung in Eisessig-Lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator im Laufe von 2 Stunden etwa 850 cem Wasserstoff auf. Nach dem Abdampfen des Eisessigs i. V. liegt das 3^c,6^c-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid (XIII) als Öl vor. Es erstarrt nach einiger Zeit zu einer Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Petrol-äther bei 42° schmilzt.

Freie Säure. Man löst das hydrierte Anhydrid in heißer Soda-lösung auf und säuert die Lösung mit verd. Salzsäure an. Die ausfallende Dicarbonsäure kristallisiert aus Essigester in Rhomben vom Schmp. 198° (u. Z.).

$C_{10}H_{16}O_4$ (200)	Ber. C 60,0	H 8,0
	Gef. » 60,4, 60,4	» 8,0, 8,0

3^c,6^c-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^t-dicarbonsäure (XIII, A β)

Eine Probe der Säure XIII, A α wird mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man den Rohrinhalt mit etwas Wasser und saugt das auskristallisierte Umlagerungsprodukt ab. Es kristallisiert aus Essigester in Prismen vom Schmp. $205-206^{\circ}$ (u. Z.) Das Gemisch mit der „all-cis“-Säure vom Schmp. 198° zeigt eine starke Depression.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200)	Ber. C 60,0	H 8,0
	Gef. » 60,0	» 8,0

Die gleiche *trans*-Säure XIII, A β , wenn auch mit einer geringen Menge *all-cis*-Säure verunreinigt, erhält man durch 5 Stunden langes Erhitzen des Esters der *all-cis*-Säure mit Na-äthylat unter Rückfluß. Ebenso entsteht die *trans*-Säure bei 5 Minuten langem Schmelzen der *cis*-Säure mit der 10-fachen Menge Ätzkali unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser⁵⁾.

Anhydrid. Man erhitzt eine kleine Menge der *trans*-Säure mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden. Das nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids i. V. zurückbleibende Anhydrid wird aus Äther umkristallisiert. Längliche Prismen vom Schmp. 72° . Beim Auflösen des Anhydrids in heißer Sodalösung erhält man die *trans*-Säure vom Schmp. $205-206^{\circ}$ unverändert zurück.

3^c,6^c-Dimethyl-cyclohexan-1^t,2^t-dicarbonsäure (XIII, A γ)

2 g der 3^c,6^c-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XIII, A α) werden in einem Reagenzglas 4 Stunden im Ölbad auf $220-240^{\circ}$ erhitzt, wobei Wasserabspaltung eintritt. Nach dem Abkühlen bleibt die Schmelze ölig. Man löst sie unter Erwärmen in Soda-lösung, fällt die Säure mit verd. Salzsäure aus und saugt sie ab. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril schmilzt die A γ -Säure bei 147° . Sie kristallisiert in feinen wolligen Nadeln und gibt im Gemisch

³⁾ H. Bamford, J. L. Simonsen, Soc. 1910, 1909.

⁵⁾ s. R. Stoermer, F. Bachér, B. 55, 1875 (1922).

mit jeder der beiden stereoisomeren Dicarbonsäuren, XIII, A α und XIII, A β starke Depressionen.

C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200)	Ber. C 60,0	H 8,0
	Gef. » 60,0, 60,0	» 8,0, 8,0

Das aus der gereinigten Dicarbonsäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid dargestellte Anhydrid bleibt auch nach längerem Stehen in der Kälte ölig. Durch kurzes Erhitzen mit Soda-lösung erhält man die Dicarbonsäure vom Schmp. 147° unverändert zurück.

Umlagerung XIII, A γ → XIII, A β . Eine Probe der Dicarbonsäure XIII, A γ wird mit der 5-fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr 5 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das beim Erkalten des Rohres auskristallisierende Umlagerungsprodukt schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 204° und ist, wie die Mischprobe zeigt, mit der Dicarbonsäure XIII, A β vom Schmp. 205—206° identisch.

B-Reihe

cis,trans-1,4-Dimethyl-butadien (IIIb)

Umlagerung zu *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien (IIIa). Ein Gemisch von 50 cem Benzol und 23 g des Kohlenwasserstoffs IIIb wird unter Zusatz einer Spur Hydrochinon und etwa 0,1 g Jod 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt¹⁰⁾. Danach schüttelt man das Jod mit Na-bisulfid-lösung aus, wäscht die Benzol-phase mit Wasser, trocknet sie mit Ca-chlorid und unterwirft sie der Destillation. Das Destillat wird mit 10 g Maleinsäure-anhydrid und einer Spur Hydrochinon versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sofort eine Reaktion unter Selbsterhitzung bis zum Siedepunkt einsetzt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man die leichtflüchtigen Bestandteile i. V. ab. Dabei bleiben 18 g eines Öles zurück, das bald zu einer aus langen Nadeln bestehenden Kristallmasse erstarrt. Hiervon schmelzen 13 g in rohem Zustande bei 90° und nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther bei 93°. Sie sind, wie die Mischprobe zeigt, mit dem 3^c,6^t-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid (X, A α) identisch.

Addition von *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien an Maleinsäure-anhydrid

Man erhitzt 1,8 g *cis,trans*-1,4-Dimethyl-butadien, 2 g Maleinsäure-anhydrid und 3 cem Benzol unter Zusatz einer geringen Menge Hydrochinon im Rohr 15 Stunden auf 150°. Der bräunliche, schwach viskose Rohrinhalt wird durch Abdstillieren i. V. vom Benzol b) freit. Es bleiben 3,6 g Öl zurück, das man in warmer Soda-lösung aufnimmt. Die durch Behandeln mit Tierkohle gereinigte Lösung wird angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Durch Aufarbeiten der ätherischen Lösung gewinnt man 1,2 g rohe 3^c,6^t-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure (X, B α), die nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther in nicht ganz reinem Zustande bei 126° schmilzt. Sie besteht aus gedrunghenen Kristallen von beträchtlicher Löslichkeit und ist schlecht zu reinigen.

Dehydrierung. 350 mg der Säure X, B α werden in einem Reagenzglas zum Zwecke der Wasserabspaltung kurze Zeit über den Schmp. erhitzt, sodann mit 120 mg Schwefel versetzt und im Ölbad 45 Minuten lang auf 240—260° erhitzt. Man arbeitet den Ansatz durch Sublimieren des Dehydrierungsproduktes i. V., aufnehmen in Soda-lösung und Sättigen der letzteren mit K-permanganatlösung

¹⁰⁾ s. R. L. Frank, R. O. Emmick, R. S. Johnson, Am. Soc. 69, 2315 (1947).

lösung auf. Dadurch werden 150 mg einer kristallinen Säure erhalten, die durch Aufschmelzen ins Anhydrid verwandelt wird. Dieses Anhydrid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 143° und gibt im Gemisch mit dem 3,6-Dimethyl-benzol-1,2-dicarbon säure-anhydrid (XI) vom Schmp. 143° keine Depression.

$C_{10}H_8O_3$ (176)	Ber. C 68,1	H 4,5
	Gef. » 68,3	» 4,6

Bei der Hydrierung von 0,5 g der Säure X, B α in Essigester-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator werden im Laufe von 10 Minuten etwa 60 ccm Wasserstoff verbraucht. Die 3^c,6^t-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbon säure (XIII, B α) kristallisiert aus wenig Acetonitril in Würfeln vom Schmp. 134°. Sie ist in organischen Lösungsmitteln, desgleichen in warmem Wasser verhältnismäßig leicht löslich.

Im Gemisch mit den isomeren Säuren XIII, A α vom Schmp. 193°, XIII, A β vom Schmp. 205—206° und XIII, A γ vom Schmp. 147° zeigt das neue Isomere durchweg starke Schmelzpunkts-Depressionen.

Umlagerung zu 3^c,6^t-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^t-dicarbon säure (XIII, B β)

0,4 g Dicarbon säure XIII, B α werden mit 4 ccm rauchender Salzsäure 5 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Den Röhrinhalt, aus dem das Umlagerungsprodukt teilweise auskristallisiert ist, verdünnt man mit etwas Wasser und schüttelt ihn mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit Na-sulfat getrocknet, eingengt und zur Kristallisation mit etwas Petroläther versetzt. Die umgelagerte Säure (XIII, B β) kristallisiert daraus in länglichen Prismen vom Schmp. 183°. Das neue „all-trans“-Isomere zeigt im Gemisch mit allen bisher beschriebenen Formen starke Schmelzpunkts-Depressionen.

Addition von cis,trans-1,4-Dimethyl-butadien an Fumarsäure-dichlorid

4 g cis,trans-1,4-Dimethyl-butadien (III b) und 7,5 g frisch destilliertes Fumarsäure-dichlorid werden im Rohr 48 Stunden auf 110° erhitzt. Man verdünnt den Röhrinhalt mit Aceton und hydrolysiert ihn unter mechanischem Rühren in warmer Soda-lösung. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zur Reinigung mit Äther ausgeschüttelt, angesäuert und darauf mit Äther ausgezogen. Die mit Na-sulfat getrocknete und mit Tierkohle gereinigte ätherische Lösung engt man bis zur öligen Konsistenz ein. Nach kurzer Zeit scheiden sich zuerst 0,4 g feinkristalline Fumarsäure ab (Schmp. 286°). Der ölige Rest erstarrt beim Anreiben. Durch Abpressen auf Ton gewinnt man 5 g eines rohen Kristallisats, das zur weiteren Reinigung aus Benzol umkristallisiert wird. Dabei erhält man als schwerer löslichen Anteil 250 mg der in feinen Prismen kristallisierenden 3^c,6^t-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbon säure (X, B γ), die in nicht völlig reinem Zustande bei 216° schmilzt. Von einer besseren Reinigung auf dieser Stufe wurde der geringen Substanzmenge wegen abgesehen.

Der mengenmäßig überwiegende, leichter lösliche Anteil des Hydrolysenproduktes schmilzt nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin bei 160°. Dieser in Nadeln kristallisierende Stoff stellt die 3^c,6^t-Dimethyl- Δ^4 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbon säure (X, B β) dar.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198)	Ber. C 60,6	H 7,1
	Gef. » 60,5	» 7,1

Hydrierung von X, B γ . Eine Probe der Säure vom Schmp. 216° wird in Essigester gelöst und unter Zusatz einer kleinen Menge Pt-dioxyd einige Stunden

in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Das Hydrierungs-produkt kristallisiert aus Acetonitril in Prismen vom Schmp. 197° und stellt die 3^c,6^t-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XIII, B γ) dar. Diese zeigt im Gemisch mit allen hydrierten Säuren der A- und B-Reihe starke Schmelzpunkts-Depressionen.

Umlagerung. 100 mg der Säure XIII, B γ werden unter Rühren mit 1 g Ätzkali und 2 Tropfen Wasser verschmolzen. Nach 5 Min. langem Erhitzen läßt man die Schmelze erkalten, löst sie in Wasser und arbeitet die Lösung auf. Die daraus erhaltene Säure kristallisiert aus Petroläther in länglichen Prismen vom Schmp. 183° und läßt sich durch die Mischprobe als 3^c,6^t-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XIII, B β) identifizieren.

C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200)	Ber. C 60,0	H 8,0
	Gef. » 60,0	» 8,0

Ein Umlagerungsversuch durch Erhitzen von XIII, B γ mit der 20-fachen Menge hochkonzentrierter Salzsäure während 5 Stunden auf 180° ergibt zur Hauptsache Ausgangsmaterial. Lediglich der Schmp. fällt von 197° auf etwa 189° ab.

Die Dehydrierung der Säure X, B β mit Schwefel wird nach dem gleichen Verfahren durchgeführt wie diejenige von (X, A α) und (X, B α) s. oben. Sie führt wie dort zum 3,6-Dimethyl-benzol-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (XI) vom Schmp. 142°.

Bei der Hydrierung von 250 mg der Säure (X, B β) vom Schmp. 160° in Essigester-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator wird im Laufe von 2 Stunden die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Das Hydrierungs-produkt kristallisiert aus Acetonitril in länglichen Prismen vom Schmp. 183° und ist mit den oben beschriebenen Präparaten von 3^c,6^t-Dimethyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (XIII, B β) identisch.

Versuche mit 1-Äthyl-butadien

Der bei der Addition des n-Hexadien-gemisches an Maleinsäure-anhydrid anfallende tief-schmelzende (35—40°) Anteil (s. S. 145) wird unter Erwärmen in Soda-lösung aufgenommen, zur Reinigung mit Tierkohle behandelt, filtriert und angesäuert. Es fallen dabei 3 g einer kristallinen Säure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 176° unter Schäumen schmilzt. Sie ergibt im Gemisch mit der 3^c,6^c-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure (X, A α) vom Schmp. 172° eine Depression auf etwa 145° und ist, wie die Mischprobe mit der Addukt-säure aus *trans*-1-Äthyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid (s. S. 150) zeigt, mit 3^c-Äthyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure (entspr. V) identisch.

C ₁₀ H ₁₄ O ₄ (198)	Ber. C 60,6	H 7,1
	Gef. » 60,7, 60,6	» 7,1, 7,1

Die restliche, mit Äther aus der wäßrigen Phase extrahierbare Säure schmilzt in rohem Zustande bei etwa 150°. Durch Überführung der Säure in ihr Anhydrid mit Hilfe von Acetylchlorid, Abtrennen des aus 3^c,6^c-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure-anhydrid (X, A α) vom Schmp. 93° bestehenden kristallinen Anteils und durch eine nochmalige Umwandlung in die freien Säuren ist es möglich, die extrahierte Substanz weitgehend in 3^c,6^c-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure und 3^c-Äthyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure zu zerlegen. Eine dritte Addukt-säure ist nicht aufzufinden.

Anhydrid (V). Eine kleine Menge der 3^c-Äthyl- Δ^1 -cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure wird mit einer überschüssigen Menge Acetylchlorid 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Den nach dem Abddestillieren i. V. verbleibenden Rückstand löst man in einem Gemisch von Äther und Petroläther und überläßt ihn der Kristallisation. Schmp. 52°.

Dehydrierung. Das Anhydrid vom Schmp. 52° ergibt bei der Dehydrierung mit Schwefel die 3-Äthyl-benzol-1,2-dicarbonsäure (VI) vom Schmp. 170°. Einzelheiten in der Durchführung des Versuches siehe weiter unten S. 151.

Oxydation. Man erhitzt 0,1 g 3-Äthyl-benzol-1,2-dicarbonsäure mit 0,35 ccm Salpetersäure ($d = 1,4$) im Rohr 16 Stunden auf 140°. Die Hemimellithsäure, die beim Abkühlen des Rohres bereits ausfällt, wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 189—190°¹¹⁾. Mit Diazomethan geht die Säure in ihren Trimethylester¹²⁾ über, der in Übereinstimmung mit der Literatur bei 101° schmilzt.

$C_{12}H_{12}O_6$ (252)	Ber. C 57,1	H 4,8
	Gef. » 57,3, 57,3	» 4,8, 4,8

Katalytische Hydrierung. 0,55 g 3^c-Äthyl- Δ^4 -cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure nehmen bei der Hydrierung in Eisessig-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator in 1½ Stunden die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 119°.

Das mit Acetylchlorid hergestellte Anhydrid ist ölig. Es erstarrt auch bei längerem Stehenlassen im Eisschrank nicht.

Umlagerung. Der mit Diazomethan hergestellte ölige Dimethylester wird 5 Stunden lang mit Na-äthylat-lösung zum Sieden erhitzt. Die 3^c-Äthyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure schmilzt in reinem Zustande bei 175—176° und gibt mit der 3^c-Äthyl-cyclohexan-1^c,2^c-dicarbonsäure (Schmp. 119°) eine starke Schmelzpunkts-Depression.

trans-Anhydrid. Beim Kochen mit Acetylchlorid gibt die umgelagerte Säure ein Anhydrid, das aus Petroläther in Blättchen kristallisiert und bei 75° schmilzt. Durch Behandeln mit Soda-lösung läßt sich das Anhydrid in die Dicarbonsäure zurückverwandeln.

Darstellung von *cis*- und *trans*-1-Äthyl-butadien (IV)

Das 1-Äthyl-butadien wird nach einer Methode gewonnen, die der Darstellung des 1,4-Dimethyl-butadiens nachgebildet ist. Man setzt eine Grignard-lösung aus 1¼ Mol Magnesium, 1¼ Mol n-Propyl-bromid und 320 ccm Äther unter Eiskühlung und mechanischem Rühren mit 65 g Acrolein um, das mit der gleichen Menge Äther verdünnt ist. Die Hydrolyse erfolgt durch Eintragen in ein Gemisch von Eis und verd. Salzsäure. Beim Aufarbeiten erhält man 41 g Hexen-1-ol-3 vom Sdp. 79—82°/100 mm.

Die Wasserabspaltung geht beim Hexen-1-ol-3 etwas langsamer vor sich als beim Hexen-2-ol-4 (VIII). Sie wird in einer Destillierapparatur durch 2 Stunden langes Erhitzen des Carbinols mit der dreifachen Menge K-bisulfat bei einer Badtemperatur von 160—190° ausgeführt. Man erhält aus 41 g Carbinol 12 g 1-Äthyl-butadien vom Sdp. 74—76°. Wie die nachfolgenden Versuche erkennen lassen, ist das Präparat sterisch nicht einheitlich. Es besteht zum größeren Teil aus der *trans*-, zum kleineren aus der *cis*-Form.

1-Äthyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid

6 g 1-Äthyl-butadien und 7,5 g Maleinsäure-anhydrid werden unter Zusatz einer geringen Menge Hydrochinon in 10 ccm Benzol gelöst und im Wasserbade schwach erwärmt. Dabei setzt die Reaktion unter Selbstwärmerung bis zum Siedepunkt des Gemisches ein. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die Lösung noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und destilliert danach die tiefsiedenden Bestandteile i. V. von dem siedenden Wasserbade ab. Im

¹¹⁾ A. v. Baeyer, V. Villiger, B. 32, 2437 (1899).

¹²⁾ C. Graebe, M. Leonhardt, A. 290, 227 (1897).

Destillierkolben bleiben 11 g rohes Additionsprodukt als Öl zurück. Der nicht umgesetzte Anteil des Kohlenwasserstoffes, der aus seiner *cis*-Form¹³⁾ besteht, befindet sich im benzolischen Destillat.

Hydrolyse. Man löst 11 g des erhaltenen Öls in heißer Soda-lösung auf und fällt die 3^c-Äthyl-Δ⁴-cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure (entspr. V) mit Salzsäure aus. Die Säure wird nach dem Trocknen aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 7,8 g, Schmp. 176° (u. Z.).

Anhydrid (V). 0,2 g der Dicarbonsäure werden mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Das beim Abdestillieren des Acetylchlorids i. V. zunächst ölig zurückbleibende Anhydrid (V) erstarrt beim Trocknen i. V. über Ätzkali zu einer Kristallmasse vom Schmp. 52°.

Dehydrierung. 2 g der Säure (entspr. V) werden in einem kleinen Rundkolben durch kurzes Schmelzen in das Anhydrid überführt, mit 1,3 g Schwefel vermischt und im Ölbad 45 Min. auf 250—260° erhitzt. Bei der Destillation i. V. gehen 0,5 g 3-Äthyl-benzol-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (VI) über, das aus Äther in Form länglicher Blättchen kristallisiert und bei 98° schmilzt.

C ₁₀ H ₈ O ₃ (176)	Ber. C 68,1	H 4,5
	Gef. » 68,3	» 4,6

Die freie Dicarbonsäure ist identisch mit der oben S. 150 beschriebenen Verbindung. Die Oxydation mit Salpetersäure im Rohr ergibt auch hier die Hemimellithsäure (VII).

cis-1-Äthyl-butadien

Umlagerung zu *trans*-1-Äthyl-butadien. Das aus *cis*-1-Äthyl-butadien und Benzol bestehende Destillat des Maleinsäure-anhydrid-Ansatzes (etwa 2,5 g der *cis*-Verbindung enthaltend) wird unter Zusatz von etwa 50 mg Jod und einer Spur Hydrochinon eine Stunde lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man schüttelt die Benzol-lösung mit Bisulfit-lösung und Wasser, trocknet und destilliert sie. Nachdem zum Destillat 2 g Maleinsäure-anhydrid und eine Spur Hydrochinon zugesetzt worden sind, läßt sich durch Erwärmen des Gemisches im Wasserbade erneut eine unter Selbsterhitzung verlaufende Reaktion auslösen. Beim Abdestillieren der leichtflüchtigen Bestandteile des Reaktions-gemisches i. V. bleiben 3,3 g des öligen Addukt-anhydrides zurück, aus dem man durch Erhitzen mit Soda-lösung und Ansäuern 3,1 g Säure gewinnt. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 176° und erweist sich bei der Mischprobe als identisch mit der bereits beschriebenen 3^c-Äthyl-Δ⁴-cyclohexen-1^c,2^c-dicarbonsäure (entspr. V).

Versuche mit Acrylsäure

trans,trans-1,4-Dimethyl-butadien und Acrylsäure

9 g des nach S. 144 hergestellten Kohlenwasserstoffes werden 1 Stunde lang mit einer geringen Menge Jod zum Sieden erhitzt und anschließend in der oben S. 147 beschriebenen Weise aufgearbeitet. Durch diese Behandlung wird der *cis*,*trans*-Anteil (IIIb) des Kohlenwasserstoffes zur *trans,trans*-Form (IIIa) isomerisiert. Das auf diese Weise vereinheitlichte Präparat enthält jetzt 80 Proc. *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien. Der Rest besteht aus *trans*-1-Äthyl-butadien.

Es wird mit 8 g Acrylsäure und etwas Hydrochinon 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Bereits während der Destillation des öligen Rohrinhaltes i. V., bei der 12 g Addukt vom Sdp. 142—143°/12 mm übergehen, scheidet sich aus dem Destillat die 2^c,5^c-Dimethyl-Δ³-cyclohexen-1^c-carbonsäure (XIV) in

¹³⁾ Die Anlagerung des *cis*-1-Äthyl-butadiens an Maleinsäure-anhydrid liefert erwartungsgemäß ein Addukt, das von demjenigen der *trans*-Form verschieden ist (E. Kühlo, Dipl.-Arbeit Köln 1950).

kristalliner Form aus. Durch Abpressen auf Ton befreit man sie vom Öl. Auf diese Weise werden 6,3 g der rohen kristallinen Säure erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin Nadeln vom Schmp. 119° bildet.

$C_9H_{14}O_2$ (154)	Ber. C 70,1	H 9,1
	Gef. » 69,8, 69,9	» 9,0, 9,1

Hydrierung. 3,5 g 2°,5°-Dimethyl- Δ^3 -cyclohexan-1°-carbonsäure verbrauchen bei der Hydrierung in Essigester-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator im Laufe von 2 Stunden die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff. Die 2°,5°-Dimethyl-cyclohexan-1°-carbonsäure (XV) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus wenig Acetonitril bei 75°.

Anilid. Das nach der Methode von D. V. N. Hardy¹⁴⁾ hergestellte Anilid kristallisiert aus Methanol in schönen Nadeln vom Schmp. 136°.

$C_{15}H_{21}ON$ (231)	Ber. C 77,9	H 9,1
	Gef. » 78,3, 78,2	» 9,0, 8,9

Umlagerung zur 2°,5°-Dimethyl-cyclohexan-1°-carbonsäure (XVI)

0,8 g 2°,5°-Dimethyl-cyclohexan-1°-carbonsäure werden mit 8 cm rauchender Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser äthert man den Rohrinhalt aus. Das dabei gewonnene Öl scheidet beim Stehen im Eisschrank 0,1 g Ausgangsmaterial ab. Der ölige Rest wird in das Anilid überführt, das nach mehrmaligem Umkristallisieren zuerst aus Acetonitril, anschließend aus Methanol Nadeln vom Schmp. 146° bildet. Es ergibt im Gemisch mit dem 2°,5°-Dimethyl-cyclohexan-1°-carbonsäure-anilid vom Schmp. 136° eine Schmelzpunkts-Depression auf etwa 112°.

$C_{15}H_{21}ON$ (231)	Ber. C 77,9	H 9,1
	Gef. » 78,1, 78,1	» 9,4, 9,0

Im Vergleich mit der Umlagerung nach A. v. Baeyer ist in diesem Falle die Umlagerung mit Na-methylat weit weniger wirksam. Nach 15 Stunden langem Erhitzen des aus 0,8 g 2°,5°-Dimethyl-cyclohexan-1°-carbonsäure mit Diazomethan hergestellten öligen Methylesters mit der 15-fachen Menge 10-proc. Na-methylat-lösung erhält man 0,5 g nicht umgelagerte Säure zurück.

Eine ähnliche Resistenz gegen Na-alkoholat zeigt auch der 2°,5°-Dimethyl- Δ^3 -cyclohexan-1°-carbonsäure-methylester.

Die Tonplatten, die den öligen Anteil des Adduktes aus *trans,trans*-1,4-Dimethyl-butadien und Acrylsäure enthalten, werden im Mörser zertrümmert und mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers bleiben 4,2 g Öl zurück.

Hydrierung. 4,2 g Öl nehmen bei der Hydrierung in Essigester-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator im Laufe von 8 Stunden etwa 600 ccm Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung ergibt ebenfalls ein Öl.

Anilid. Das Anilid der hydrierten Säure schmilzt in rohem Zustande bei 130°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril gewinnt man eine in Nadeln kristallisierende Spitzenfraktion vom Schmp. 145°, die sich bei der Mischprobe als identisch erweist mit 2°,5°-Dimethyl-cyclohexan-1°-carbonsäure-anilid vom Schmp. 146°.

Zuweilen läßt sich aus den Nachfraktionen dieses Anilids auch das zur Reihe des 1-Äthyl-butadien-Adduktes gehörende Anilid vom Schmp. 148° isolieren.

¹⁴⁾ Soc. 1936, 398.

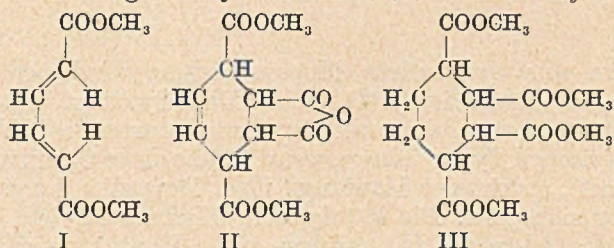
Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen (mit acyclischen Dienen¹).

Vergleich der Additionen von *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester und von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an Maleinsäure-anhydrid

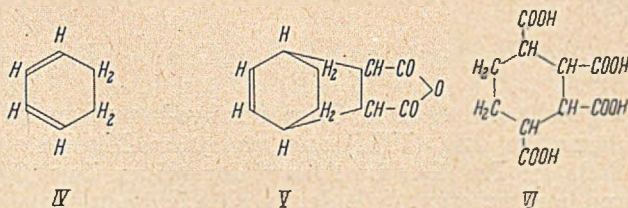
Von Kurt Alder und Hannfried Vagt

Der nachfolgende Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen unterscheidet sich von seinen Vorgängern dadurch, daß er direkt auf den wohlbekannteten Fall eines cyclischen Diens zurückgeführt werden kann. Die Voraussetzungen für eine solche Verknüpfung sind im allgemeinen selten gegeben. In idealer Weise erfüllt, finden sie sich bei den Dien-Synthesen von *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester (I) und von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien (IV) mit Maleinsäure-anhydrid. Beide Reaktionen verlaufen glatt und führen, richtig geleitet, zu sterisch einheitlichen Addukten.

Im Fall des *trans,trans*-Muconsäure-dimethylesters (I) gibt das Addukt II bei der katalytischen Hydrierung und der nachfolgenden totalen Veresterung den Cyclohexan-1,2,3,4-tetramethylester (III):



Zu dem gleichen Ester (III) gelangt man vom $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien (IV) aus, wenn man dessen seit langem²) bekanntes Addukt an Maleinsäureanhydrid, das in seiner Konstitution festliegende 3,6-Endoäthylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (V) zur Cyclohexan-1,2,3,4-tetracarbonsäure (VI) oxydiert und diese anschließend verestert.

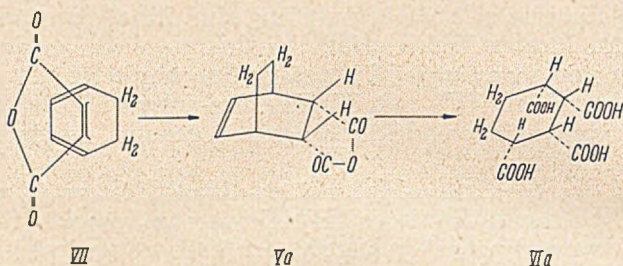


¹) Zur Kenntnis der Dien-Synthese XXXIV. Mitt. — XXXIII. Mitt. A. 571. 137 (1951). — Diss. H. Vagt, Köln 1946.

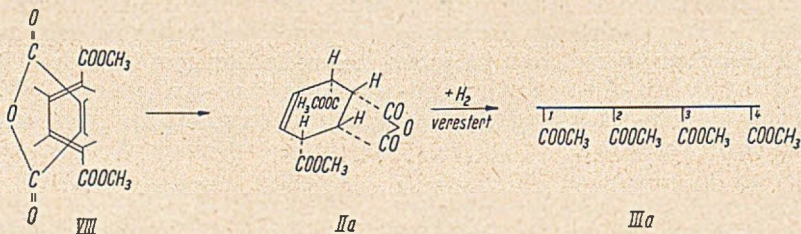
²) O. Diels, K. Alder, A. 460, 115 (1928).

Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Ester läßt entscheidende Schlüsse zu, wenn man die Vorgänge aus dem strukturellen Schema in das Sterische übersetzt.

Für das Addukt aus $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und Maleinsäure-anhydrid (V) liegt die sterische *endo*-Konfiguration Va eindeutig fest³). Das Gleiche gilt demzufolge für sein Oxydationsprodukt, da bei der Sprengung der Doppelbindung in Va ein Asymmetrie-zentrum weder berührt noch neu geschaffen wird. Die Cyclohexan-1,2,3,4-tetracarbonsäure stellt mithin die *cis,cis,cis,cis*-Form (VIa) vor.



Der von uns verwendete Muconsäure-dimethylester hat die *trans,trans*-Konfiguration⁴) (I). Seine Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid kann dann und nur dann zu einem mit VIa identischen sterischen Typus führen, wenn sie aus einer Orientierung der Partner mit „maximaler Häufung“ ihrer Doppelbindungen (VIII) heraus vor sich geht. Die katalytische Hydrierung und die Veresterung des Adduktes IIa erfolgen ohne Konfigurationswechsel.



Ein Vergleich der beiden Orientierungs-komplexe (VII) aus $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien und (VIII) aus *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester läßt die Parallele im Ablauf der beiden Dien-Synthesen überzeugend hervortreten. Jede davon abweichende Annahme über

³) K. Alder, G. Stein, A. 514, 15 (1934).

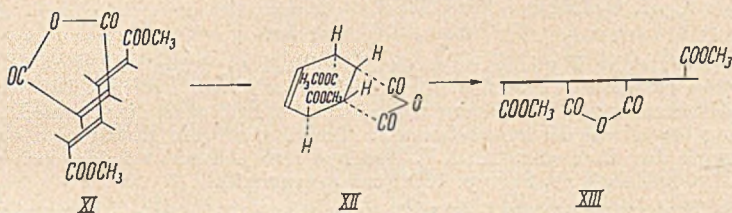
⁴) R. Behrend, B. 49, 999 (1916); A. 418, 294 (1919).

den sterischen Verlauf der Dien-Synthese des *trans,trans*-Muconsäure-dimethylesters führt notwendig zu anderen sterischen Formen der Cyclohexan-1,2,3,4-tetracarbonsäure.

So müßte die Preisgabe des „allgemeinen Orientierungs-schemas“ bei Beibehaltung der quasicyclischen Konstellation des Muconsäure-dimethylesters aus dem Orientierungs-komplex (IX) zur *cis,trans,trans,cis*-Form (X) führen, während eine Dien-Synthese



des *trans,trans*-Muconsäure-dimethylesters aus seiner „gestreckten“ Konstellation über den Orientierungs-komplex XI und das Addukt XII schließlich die *cis,cis,cis,trans*-Form (XIII) ergeben müßte:



Durch den Nachweis, daß bei den Additionen des *trans,trans*-Muconsäure-dimethylesters und des $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens an Maleinsäureanhydrid der gleiche „*all-cis*“-Typus (IIIa) entsteht, lassen sich für den sterischen Verlauf der Dien-Synthese des acyclischen Diens die gleichen Regeln ableiten, die in den vorangehenden Untersuchungen aus anderen Argumenten gefolgert wurden:

1. des „*cis*-Prinzips“ (*cis*-Lage der Carboxylgruppen an C₂ und C₃),
2. des „Prinzips von der Erhaltung der Dien-Konfiguration im Addukt“ (Lage der Gruppen COOCH₃ an C₁ und C₄ auf der gleichen Ringseite),
3. des „allgemeinen Orientierungs-schemas“ (Placierung der beiden Paare von Carboxylgruppen an C₂ und C₃ bzw. C₁ und C₄ auf die gleiche Ringseite).

Die Gültigkeit der drei Sätze 1, 2 und 3 berechtigt zu dem allgemeinen Schluß: Cyclische und acyclische Diene zeigen in

ihrem sterischen Ablauf der Dien-Synthese das gleiche Verhalten; die acyclischen reagieren erwiesenermaßen aus ihrer „quasicyclischen“ Konstellation.

Die oben mitgeteilte Untersuchung beruht nicht zuletzt auf einer exakten Kenntnis der sterischen Konfigurationen der Cyclohexan-1,2,3,4-tetracarbonsäure. Diese Säure vermag in 6 diastereomeren Formen aufzutreten. Um unseren Untersuchungen eine möglichst sichere Basis zu geben, hat R. Reeber⁵⁾ im hiesigen Laboratorium fünf von ihnen dargestellt und auf ihr Umlagerungs-vermögen hin eingehend geprüft. Die Veröffentlichung dieser Untersuchung ist in Vorbereitung.

Beschreibung der Versuche

2,1 g. *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester (I⁶) und 3 g Maleinsäure-anhydrid (das Doppelte der berechneten Menge) werden in einem Kölbchen auf dem Ölbad 1 Stunde auf 150—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein gelbes Öl, erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Man löst das Addukt (IIa) in warmem Essigester und erhält es beim Abkühlen in Form von kleinen Nadeln, die bei 171° schmelzen. Ausbeute 70—80 Proc. d. Th.

$C_{12}H_{12}O_7$ (268)	Ber. C 53,7	H 4,4
	Gef. » 53,9	» 4,5

Katalytische Hydrierung. 4 g Addukt (IIa) werden in etwa 150 ccm Essigester suspendiert und mit Pt-oxyd als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt lebhaft und nach etwa einer Stunde ist die für eine Doppelbindung berechnete Menge verbraucht. Man filtriert vom Katalysator ab und verdampft das Lösungsmittel i. V. Das hydrierte Addukt scheidet sich dabei sofort kristallinisch ab. Schmp. 167° (aus Acetonitril).

Das Hydrierungsprodukt erweist sich gegen eine soda-alkalische K-permanganat-lösung als gesättigt.

Cyclohexan-1^c,2^c,3^c,4^c-tetracarbonsäure-1,4-dimethylester. Wird 1 g des hydrierten Adduktes durch kurzes Kochen in Wasser zur Auflösung gebracht und die erhaltene Lösung im Vakuum-exsikkator eingedunstet, so kristallisiert die Methylester-säure in großen Kristallblöcken aus. Schmp. 136° (u. Z.).

Der Tetramethylester wurde, um die Erhaltung der Konfiguration bei der Veresterung zu kontrollieren, auf drei verschiedenen Wegen dargestellt:

1. mit Diazomethan aus der Methylester-säure,
2. durch 5-stündiges Kochen des hydrierten Adduktes mit Methanol und Schwefelsäure unter Rückfluß und
3. durch 4-stündiges Kochen des hydrierten Adduktes mit Methanol und anschließende Veresterung der entstandenen Trimethylester-mono-carbonsäure mit Diazomethan.

Auf allen drei Wegen entsteht der gleiche Tetramethylester (III). Farblose, wohlausgebildete Kristalle vom Schmp. 85°.

$C_{14}H_{20}O_8$ (316)	Ber. C 53,2	H 6,3
	Gef. » 53,0	» 6,4

⁵⁾ Dipl.-Arbeit, Köln 1949; Diss. Köln 1951.

⁶⁾ H. Rupe, A. 256, 25 (1889).

Cyclohexan-1^c, 2^c, 3^c, 4^c-tetramethylester (IIIa) aus *cis*-2,5-Endoäthylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-anhydrid-endo (V)

Die Anlagerung von $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien an Maleinsäure-anhydrid ist bereits beschrieben⁷⁾. Auch die *endo-cis*-Konfiguration des Adduktes ist nachgewiesen⁸⁾.

4 g des Anhydrids (Va) werden auf dem Ölbad mit 50 ccm Salpetersäure ($d = 1,4$) 2 Stunden lang auf 150° erhitzt, wobei die Oxydation unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Gasen vor sich geht. Man dampft die Reaktionsflüssigkeit zur Trockne (i. V.) ein und erhält als Rückstand 3,3 g kristalline Tetracarbonsäure (VIa), die man durch Aufpressen auf Ton trocknet und anschließend mit Äther wäscht. Die weitere Reinigung des so gewonnenen Rohproduktes (Schmp. 162°) geschieht zweckmäßig über das Dianhydrid.

Zu diesem Zweck wird die Tetracarbonsäure (VI) mit der 5- bis 10-fachen Menge Acetylchlorid 5 Stunden auf dem Sandbad unter Rückfluß gekocht, wobei die Säure allmählich in Lösung geht. Beim Einengen dieser Lösung i. V. scheidet sich das Dianhydrid kristallinisch ab. Schmp. 225°⁹⁾.

Zur Rückführung in die freie Säure (VIa) wird das Dianhydrid durch Kochen in heißem Wasser in Lösung gebracht und die Lösung im Vakuum-exsikkator eingedunstet. Dabei scheidet sich die freie Tetracarbonsäure in Form von wohl ausgebildeten Kristallblöcken ab, die bei 168—169° schmelzen.

Tetramethylester. Die freie Säure wird fein gepulvert und mit äther. Diazomethan-lösung verestert. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säure nimmt die Veresterung mehrere Stunden in Anspruch. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man den Tetramethylester (IIIa) in Form von farblosen Kristallen, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 85° schmelzen und im Gemisch mit dem oben beschriebenen Tetramethylester vom gleichen Schmp. aus *trans,trans*-Muconsäure-dimethylester keine Depression ergeben.

Über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit acyclischen Dienen¹⁾

Die allgemeine sterische Formel

Von Kurt Alder

In einigen früheren Beiträgen²⁾ und in den vorangehenden Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, die acyclischen Diene exakter in das sterische System der Dien-Synthese einzubauen, als es bislang geschehen war. Der Schwerpunkt aller bisherigen Bemühungen lag bei den cyclischen Dienen, nachdem das Studium der

⁷⁾ O. Diels, K. Alder, l. c.; E. H. Farmer, F. L. Warren, Soc. 1929, 899.

⁸⁾ K. Alder, G. Stein, l. c.

⁹⁾ E. H. Farmer, F. L. Warren (l. c.), geben 223—225° an.

¹⁾ Zur Kenntnis der Dien-Synthese XXXV. Mitt. — XXXIV. Mitt. A. 571, 153 (1951).

²⁾ Zusammenfassung bei K. Alder, G. Stein, Ang. Chem. 50, 510 (1937); ferner K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, A. 564, 79 (1949); K. Alder, W. Vogt, A. 564, 120 (1949); K. Alder, H. Vagt, W. Vogt, A. 565, 135 (1949).

Polymerisation des Cyclopentadiens³⁾ einmal die Aufmerksamkeit auf jene sterischen Selektionserscheinungen hingelenkt hatte, die ihr auffallendstes Kennzeichen sind. Der Wunsch nach einer Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten, die einer solchen Auslese zugrunde liegen, war der Anlaß für eine allgemeine Untersuchung des Verlaufes von Dien-Synthesen unter stereochemischen Gesichtspunkten. In systematischer und folgerichtiger Entwicklung führten sie zunächst zu einer Erkenntnis, die erstmalig an dem Sonderfall Cyclopentadien=Maleinsäure-anhydrid abgeleitet und später als „allgemeines Orientierungs-schema“ zu einem für Dien-Synthesen typischen Merkmal erweitert werden konnte.

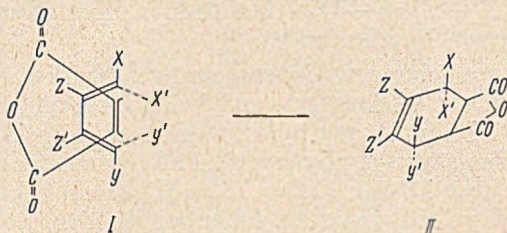
Streng genommen blieb allerdings eine solche Generalisierung vorerst immer noch auf den Kreis cyclischer Diene beschränkt, und zwar aus methodischen Gründen. Die Verfahren für eine Konfigurationsbestimmung waren speziell auf die Addukte cyclischer Diene zugeschnitten und nicht ohne weiteres auf acyclische übertragbar. Infolgedessen beruhte die sterische Parallele im Verhalten cyclischer und acyclischer Diene zunächst nur auf Analogieannahmen.

Freilich besaß die Vorstellung einer einheitlichen, für alle Diene gültigen Reaktionsweise von vornherein ein hohes Maß von Wahrscheinlichkeit. Das wichtigste Indiz hierfür lag in einer zweiten sterischen Gesetzmäßigkeit, die nachweislich sowohl für cyclische als auch für acyclische Repräsentanten der Dien-Reihe gilt. Nach dem „*cis*-Prinzip“ folgte die Addition aller Dien-typen an das Philodien stets nach dem *cis*-Schema oder in anderer Formulierung: Die Konfiguration des Philodiens geht bei der Dien-Synthese unverändert in die Addukte ein.

Das „*cis*-Prinzip“ war lange Zeit hindurch die einzige Klammer, die im sterischen System der Dien-Synthese cyclische und acyclische Formen zusammenhielt. Es war ein für diese Gleichartigkeit zweifellos notwendiges Kriterium. Indessen reichte es nicht hin, um sie zu garantieren. Hier mußte als Ergänzung noch ein drittes sterisches Gesetz wirksam sein, das an die spezifische Eigenart acyclischer Diene, an ihre freie Drehbarkeit, anknüpft. Die hieraus folgende Problemstellung haben wir in der Einleitung zur ersten der fünf vorausgehenden Abhandlungen entwickelt, die allgemeine Lösung im Schlußabsatz der gleichen Arbeit als „Prinzip von der Erhaltung der Dien-Konfiguration“ formuliert. Danach lagern sich acyclische Diene in ihrer „quasicyclischen“ Konstellation an die Doppelbindung des Philodiens an.

Die drei sterischen Regeln für den Verlauf von Dien-Synthesen lassen sich in einer „allgemeinen Formel“ zusammenfassen:

³⁾ Zusammenfassung bei K. Alder und G. Stein, Ang. Chem. 47, 837 (1934).



Der Ausdruck beschränkt sich für die Philodien-Reihe zunächst bewußt auf das Maleinsäure-anhydrid. Seine Verallgemeinerung wird Gegenstand einer besonderen Erörterung sein.

Die Dien-Komponente umfaßt als Variable alle überhaupt denkbaren Substituenten in α -*trans*-(X, Y), in α -*cis* (X', Y') und in β -Stellung (Z, Z').

Im folgenden sollen der Geltungsbereich der allgemeinen Formel an dem vorliegenden Tatsachenmaterial geprüft, vereinzelte ältere Befunde zu ihr in Beziehung gesetzt und schließlich neue Fragestellungen an ihr entwickelt werden.

I. Die Substituenten X' und Y' in α -*cis*-Stellung

1. Daß die sterische Formel I \rightarrow II die am längsten bekannten Erfahrungen bei cyclischen Dienen, die Entstehung von „*endo*“-Formen bei der Addition von Cyclopentadien ($X' + Y' = -\text{CH}_2 -$) und von Cyclohexadien ($X' + Y' = -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$) an Maleinsäure-anhydrid, richtig wiedergibt, ist ohne nähere Erläuterung unmittelbar zu entnehmen. Jene älteren Beobachtungen haben in neuerer Zeit⁴⁾ eine Reihe von wertvollen Bestätigungen erfahren.

In der Reihe des $\Delta^{1,3}$ -Cycloheptadiens⁵⁾ ($X' + Y' = -(\text{CH}_2)_3 -$) sprechen alle bislang bekannt gewordenen Beobachtungen gleichfalls dafür, daß sie nach dem Schema I \rightarrow II vor sich gehen. Freilich steht ihre vollständige Bearbeitung noch aus⁶⁾.

Daß im Fall der Fulvene ($X' + Y' = >\text{C}=\text{C}<_{\text{R}}^{\text{R}}$) Grenzfälle besonderer Art vorliegen, wo das allgemeine Schema seine Eindeutigkeit verlieren muß, ist schon früh⁷⁾ erkannt worden.

⁴⁾ C. Schöpf und Mitarbeiter, A. 536, 216 (1938); K. Ziegler, G. Schenck, E. W. Krockow, A. 551, 1 (1942); K. Alder, F. Pascher, H. Vagt, B. 75, 1501 (1942); W. Reppe und Mitarbeiter, A. 560, 31 (1948).

⁵⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen.

⁶⁾ Über die Addition von $\Delta^{1,3}$ -Cyclooctadien an Maleinsäure-anhydrid, die unter Bildung eines Mischpolymerisats vor sich geht, liegt u. W. bislang nur eine Angabe vor; s. K. Ziegler, H. Wilms, A. 567, 36 (1950).

⁷⁾ K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. 50, 514 (1937); K. Alder, R. Rühmann, A. 566, 1 (1949); K. Alder, F. W. Chambers, W. Trimborn, A. 566, 27 (1949); K. Alder, W. Trimborn, A. 566, 58 (1949); vgl. auch R. B. Woodward, H. Baer, Am. Soc. 66, 645 (1944).

Die Furane ($X' + Y' = -O-$) bedürfen in diesem Zusammenhang noch einer näheren Bearbeitung⁸⁾.

2. In den vorangehenden Untersuchungen wurde der Nachweis erbracht (so beim 1,4-Dimethyl- und beim 1,4-Diphenyl-butadien, ferner beim 1-Phenyl-4-methyl-butadien und beim 4-Phenyl-butadien-1-carbonsäure-methylester), daß durchweg die *trans*-Formen der Diene ($X' = Y' = H$) am leichtesten Maleinsäure-anhydrid addieren. Offenbar ist hier, wo sie von den Substituenten X' und Y' unbehindert vor sich gehen kann, die Einstellung der „quasicyclischen“ Konstellation am leichtesten möglich.

cis-ständige Substituenten X' wie $-CH_3$ ⁹⁾, $-C_2H_5$ ¹⁰⁾, $-i-C_3H_7$ ¹⁰⁾, $-COOCH_3$ ¹¹⁾ u. a. erschweren bereits für $Y' = H$ die Dien-Synthese und machen die Anwendung von höheren Temperaturen notwendig; *cis*-ständige Phenyl-kerne scheinen sie — nach allen bisherigen Erfahrungen — aufzuheben.

Die oben beschriebenen Beobachtungen bei der Wasserabspaltung aus ungesättigten Carbinolen werden es ermöglichen — über die bisherigen Erfahrungen hinaus — die Art und die Größe *cis*-ständiger Substituenten X' und Y' weitgehend zu variieren und ihren Einfluß auf die Konstellation des Diens durch dessen Verhalten bei der Dien-Synthese zu präzisieren.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wird es möglich sein, die bislang gewöhnlich nur durch Modellvorstellungen gestützten Konfigurationen von Naturstoffen mit Dien- und Trien-charakter im Experiment festzulegen¹²⁾.

3. Daß Diene wie 1,1-4,4-Tetraphenyl-butadien $[(C_6H_5)_2C=CH-CH=C(C_6H_5)_2]$ und 1,1-6,6-Tetraphenyl-hexatrien $[(H_5C_6)_2C=CH-CH=CH-CH=C(C_6H_5)_2]$ sich nicht zu Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid verwenden lassen, steht im Einklang mit den unter 2. registrierten Erfahrungen, wonach schon

⁸⁾ Sie ist von W. Scholl (Dipl.-Arbeit Köln 1950) in Angriff genommen. — R. B. Woodward, H. Baer, Am. Soc. 70, 1161 (1948).

⁹⁾ D. Craig, Am. Soc. 72, 1678 (1950); K. Alder, W. Vogt, A. 571, 137 (1951); K. Alder, M. Schumacher, A. 571, 122 (1951).

¹⁰⁾ E. Kühle, Dipl.-Arbeit Köln 1950.

¹¹⁾ K. Alder, M. Schumacher, A. 571, 108 (1951).

¹²⁾ Dies gilt u. a. auch für die Reihe der Fettsäuren. — Nach Abschluß unserer Untersuchungen, die wir schon vor längerer Zeit auf Naturstoffe ausgedehnt haben, gelangten wir durch ein Vortragsreferat zur Kenntnis einer Untersuchung von J. D. v. Mikusch (G. D. Ch., Hauptvers., Frankfurt-M., 1950) über „Sterische Hinderung und *cis,trans*-Isomerie bei der Dien-Reaktion ungesättigter Fettsäuren“. Darin wird mitgeteilt, daß die summarisch-analytische Methode der „Dien-Zahlbestimmung“ in der Reihe der Fettsäuren nicht selten zu niedrige Werte ergibt. Durch Modellbetrachtungen führt der Verfasser dieses Defizit auf einen Gehalt seiner Objekte an „*cis*“-Dienen zurück. Unsere Bemühungen laufen darauf hinaus — wie bei den oben bearbeiteten Dienen — das Problem durch Isolierung der einzelnen Addukttypen und durch ihre Isomerisationen präparativ-stereochemisch zu lösen.

ein *cis*-ständiger Substituent ($X' = C_6H_5$) die Dien-Synthese zu verhindern vermag. Anordnungen dieser Art sind auch in den oben genannten Dienen realisiert. Erst bei den höheren Vinylen-homologen dieser Kohlenwasserstoffe, beim 1,1-8,8-Tetraphenyl-octatetraen $[(C_6H_5)_2 C = CH - (CH = CH)_2 - CH = C(C_6H_5)_2]$, beim 1,1-10,10-Tetraphenyl-dekapentaen $[(H_5C_6)_2 C = CH - (CH = CH)_3 - CH = C(C_6H_5)_2]$ und beim 1,1-12,12-Tetraphenyl-dodekahexaen $[(H_5C_6)_2 C = CH - (CH = CH)_4 - CH = C(C_6H_5)_2]$ sind die Ausbildungen von „quasicyclischen“ Konstellationen aus der Mitte der Kette heraus möglich, im letzten Fall bereits zweimal. Daß die experimentelle Erfahrung¹³⁾ der Maleinsäure-anhydrid-Addition in voller Übereinstimmung steht mit diesen formal am Modell abgeleiteten Vorstellungen, darf als ein besonders anschaulicher Beitrag für das Verhalten acyclischer Diene bei Dien-Synthesen gewertet werden.

II. Die Substituenten X und Y in α -*trans*-Stellung

4. Für diese Substituenten in α -*trans*-Stellung der Dien-Komponente liegt ein ausgedehntes Erfahrungsmaterial vor, das nicht allein acyclische und cyclische Diene, sondern das darüber hinaus die Substituenten X und Y in allen denkbaren Varianten umfaßt. Sie in ihrer Vielfalt hier zu kennzeichnen, erweist sich als überflüssig, da bis jetzt nichts darüber bekannt geworden ist, daß sie — abweichend von dem Verhalten der α -*cis*-ständigen Substituenten X' und Y' — das Additionsvermögen der Diene entscheidend beeinflussen.

Daß X und Y, wie die „allgemeine Formel“ es verlangt, bei Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid in *cis*-Stellung zu dessen Carboxyl-gruppen rücken, wurde in den vorangehenden Untersuchungen zu zeigen versucht. Weiteres Beobachtungsmaterial, das zu gleichen Schlußfolgerungen führt, wird bei späterer Gelegenheit mitgeteilt werden.

Nach dem Gesagten mag es unwahrscheinlich sein, daß für besondere Fälle von X und Y die Gültigkeit der allgemeinen Formel aufgehoben wird. Freilich ist bei der Fülle der noch nicht geprüften Möglichkeiten eine solche Anomalie nicht mit voller Sicherheit auszuschließen.

III. Die Substituenten Z und Z' in β -Stellung

5. In Absatz I und II war allein von dem Einfluß α -ständiger Substituenten auf das Additionsvermögen der Diene die Rede. Daß auch β -ständige Gruppen Z, Z' von entscheidender Wirkung

¹³⁾ K. Alder, M. Schumacher, A. 570, 178 (1950).

sein können, zeigen das nächste und das darauffolgende Beispiel.

Das 2,3-Di-tert.-butyl-butadien-(1,3) (IV) ist nach H. J. Baker u. J. Strating¹⁴⁾ nicht zu Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid befähigt. Zweifellos verhindern die sperrigen Substituenten in 2,3-Stellung die für die Reaktion erforderliche Annäherung an die „quasicyclische“ Konstellation.



Diese Auffassung erfährt eine anschauliche Ergänzung durch die ebenfalls von H. J. Baker u. J. Strating¹⁵⁾ mitgeteilte Beobachtung, daß das 1,3-Di-tert.-butyl-butadien (V) mit weiter entfernten Substituenten wieder in normaler Weise zur Dien-Synthese befähigt ist.

Es muß an dieser Stelle besonders hervorgehoben werden, daß Phenyl-gruppen in 2,3-Stellung nicht den gleichen Effekt hervorrufen wie die tert.-Butyl-reste; das 2,3-Diphenyl-butadien zeigt dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber ein ganz normales Verhalten¹⁶⁾. Das gleiche gilt auch für das 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien, dessen Anlagerung an Maleinsäure-anhydrid zwar höhere Temperaturen notwendig macht, im übrigen jedoch sehr glatt verläuft. Die anders lautenden Angaben von F. u. E. Bergmann¹⁷⁾ treffen nicht zu.

6. Es ist wiederholt beobachtet worden, daß Dien-Synthesen an gleichen Philodien in ihrer Geschwindigkeit auffallend von der Wahl der Dien-Komponente abhängen dergestalt, daß bereits einfache Homologe wie Butadien, Isopren und 2,3-Dimethyl-butadien überraschend große Unterschiede in ihrem Verhalten aufweisen. Solche Differenzen treten gewöhnlich bei der Verwendung von mäßig aktiven Philodienen auffallend in Erscheinung¹⁸⁾.

Erfahrungen dieser Art mögen zum Teil in der verschieden stark ausgeprägten Neigung der Diene begründet sein, sich der Anlagerung an das Philodien durch Dimerisation zu entziehen. Sie erinnern indessen an die bekannte Beobachtung, daß in Systemen

¹⁴⁾ Rec. Trav. 58, 643 (1939).

¹⁵⁾ Rec. Trav. 56, 1069 (1937); A. E. Favorsky, J. N. Nazarov, C. r. 196, 1229 (1933); Bull. [5], 1, 46 (1934); C. 1933, II. 209.

¹⁶⁾ K. Alder, J. Haydn; A. 570, 201 (1950).

¹⁷⁾ Am. Soc. 62, 1699 (1940).

¹⁸⁾ Siehe z. B. G. Blumenfeld, B. 74, 524 (1941).

mit freier Drehbarkeit Ringschlüsse an den Enden durch Alkylsubstitutionen in der Kettenmitte begünstigt werden. Ein Vergleich der Bernstein- mit der 1,2-Dimethyl-bernsteinsäure, der Malein- mit der Dimethyl-maleinsäure in ihren unterschiedlichen Tendenzen zur Anhydrisierung ist dafür ebenso bezeichnend wie das stark differenzierte Verhalten des Pinakons, Benzpinakons und Glykols gegenüber der Arseno-essigsäure¹⁹⁾.

Diese Beobachtungen, gleichgültig wie sie im einzelnen theoretisch zu interpretieren sind, deuten darauf hin, daß bei frei beweglichen Ketten durch Alkylsubstitution in der Kettenmitte die „gekrümmten“ quasicyclischen Konstellationen statistisch vor den „gestreckten“ Formen bevorzugt werden.

Die hier aufgezeichneten, zunächst nur äußeren Analogien führen zu neuen experimentellen Fragestellungen, deren Bearbeitung für die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Dien-Synthese und freier Drehbarkeit weitere Aufschlüsse verspricht.

IV. Die philodiene Komponente

7. Das System Cyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid bringt nicht allein für die Dien-, sondern zugleich für die Philodien-Komponente ideale Voraussetzungen mit, da bei beiden die Drehbarkeit praktisch vollständig aufgehoben ist. Beide sind starr.

Der erste Schritt von diesem ausgezeichneten Sonderfall zu einer verallgemeinerten sterischen Formel, bestand in dem Nachweis, daß sich die Dien-Komponente über einen großen Bereich variieren läßt, ohne daß das Schema seine Gültigkeit verliert. Diese Aufgabe kann in ihren Hauptzügen als abgeschlossen angesehen werden. Zu behandeln bleibt die Frage nach der Generalisierbarkeit auch der philodienen Komponente.

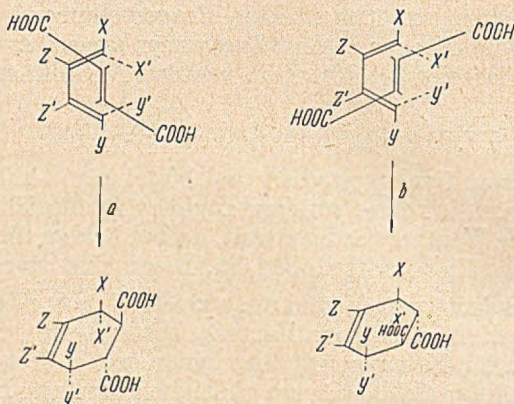
Zu dieser Frage sind in neuerer Zeit eine Reihe von Beiträgen geliefert worden, die den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen mit Acrolein, Acrylsäure und ihren Derivaten zum Gegenstand haben²⁰⁾. Ihr Hauptergebnis ist dahin zu kennzeichnen, daß beim Übergang von Maleinsäure-anhydrid zum Typus der Acrylsäure die dort beobachtete Selektivität im sterischen Ablauf der Additionen unverkennbar zurückgeht, und zwar mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße. Für die mit fallenden Temperaturen mehr und mehr dominierenden sterischen Typen gilt, wie wir an einer Reihe von Fällen nachweisen konnten, die allgemeine sterische Formel.

¹⁹⁾ B. Englund, J. pr. [II] 122, 121 (1929).

²⁰⁾ Vgl. auch die von K. Alder, W. Vogt etc. zitierten Untersuchungen von R. L. Frank, R. D. Emmick und R. S. Johnson sowie von J. S. Meek und J. W. Rangsdale.

8. Der Geltungsbereich der allgemeinen sterischen Formel muß notwendig dort enden, wo eines der drei Prinzipien, die sie zum Ausdruck bringt, seine Eindeutigkeit verliert. Es wurde früher gezeigt, daß dieser Fall in der Dien-Reihe z. B. bei den Fulvenen ($X' + Y' = >C = C <^R$) gegeben ist, wo die Forderung des „allgemeinen Orientierungs-schemas“ nach einer maximalen Häufung der Doppelbindungen beider Partner nicht mehr erfüllt ist.

Die gleiche Situation findet sich in der Klasse der Philodiene beim Fumarsäure-typus, und zwar aus dem gleichen Grunde. Auch hier ist daher mit einer Aufhebung der sterischen Selektivität und mit dem Ablauf von zwei Additionen a und b zu rechnen:



Das Experiment hat diese Prognose bestätigt²¹⁾. Wir haben in einer großen Anzahl von Fällen dieser Art gefunden, daß sie sterisch — auch unter den mildesten Reaktionsbedingungen — nicht mehr einheitlich verlaufen. Vielmehr treten überall dort, wo die Unsymmetrie des Diens dies ermöglicht, beide Additionsformen nebeneinander auf, freilich häufig mit stark unterschiedlicher Geschwindigkeit. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten wird entscheidend bestimmt von der Natur der Substituenten X, Y, X', Y'. Wir werden später zeigen, daß die exakte Erforschung gerade dieser Abhängigkeit für unsere Kenntnis der bei Dien-Synthesen wirksamen Orientierungskräfte von grundlegender Bedeutung ist.

²¹⁾ Unsere Erfahrungen hierüber finden sich z. T. in den oben mitgeteilten Untersuchungen, z. T. wird ihre Publikation bei späterer Gelegenheit erfolgen. Vor kurzem hat D. Craig (Am. Soc. 72, 1678 (1950)) die Addition von Fumarsäure an *cis*- und *trans*-Piperylen beschrieben.

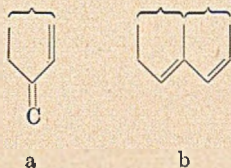
V. Dien-Synthese und freie Drehbarkeit

Es hat sich nicht vermeiden lassen, daß Zusammenhänge dieser Art bereits in den voraufgehenden Absätzen (insbesondere in I und III) zur Sprache kamen. Das Folgende beschränkt sich darauf, jene Angaben ebenso wie die Darlegungen der vorausgehenden Untersuchungen, zu vervollständigen.

9. Die Erfahrung zeigt, daß bei cyclischen Dienen mit zunehmender Spannweite der Ringe die Additions-geschwindigkeit dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber vom Cyclopentadien ($X = Y = H$; $X' + Y' = -CH_2 -$) bis zum Cyclo-octadien ($X = Y = H$; $X' + Y' = -(CH_2)_4 -$)⁶) abnimmt.

Das starre Cyclopentadien repräsentiert bereits in nicht angeregtem Normalzustand die ideale Approximation an die „quasi-cyclische“ Konstellation. Die mit zunehmender Anzahl von Ringgliedern wachsende Beweglichkeit der cyclischen Diene steigert den Spielraum, innerhalb dessen ein Abweichen des konjugierten Systems von der ebenen Anordnung möglich ist. In gleichem Maße geht die Neigung zu Dien-Synthesen zurück.

10. Es ist eine bekannte und im Experiment wiederholt bestätigte Erfahrung, daß Systeme von konjugierten Doppelbindungen dann nicht zu Dien-Dynthesen befähigt sind, wenn ihr Übergang in eine „quasicyclische“ Konstellation aus konstitutiven Gründen versperrt ist. Diese Situation tritt dann ein, wenn eine der beiden Doppelbindungen einem alicyclischen Ringsystem angehört, dem die zweite semicyclisch angegliedert ist (a), oder wenn sich die beiden Doppelbindungen über zwei ortho-kondensierte alicyclische Ringe verteilen (b):



Die Unfähigkeit dieser Systeme zu Dien-Synthesen wurde gewöhnlich auf eine *causa finalis* zurückgeführt: Die aus a und b bei Dien-Synthesen zu erwartenden Ringsysteme seien nicht existenzfähig; sie widersprächen der Regel von Bredt, nach der bei Brücken-verbindungen Doppelbindungen von Brückenköpfen nicht ausgehen können. Die *causa efficiens* für das Verhalten der Systeme a und b ist ihr Unvermögen, die „quasicyclische“ Konstellation zu erreichen, die für die Anlagerung eines Philodiens unerlässlich ist.

VI. Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen haben wir bisher allein als Beiträge zu einer vertieften Erkenntnis der Dien-Synthese dargestellt. Daneben aber erscheinen sie auch unter anderen Gesichtspunkten bemerkenswert.

Bildete bisher die gesicherte Konfiguration des Diens Basis und Ausgangspunkt für alle Ableitungen, so dürfen wir mit fortschreitender Erfassung der Zusammenhänge hoffen, in Zukunft aus der Natur der Addukte auf die Konfiguration der ihnen zugrunde liegenden Diene Schlüsse zu ziehen. Ein solches Verfahren der Konfigurationsbestimmung wird es ermöglichen, eine Reihe von Naturprodukten sterisch festzulegen. Von Problemen dieser Art und ihrer Behandlung wird später die Rede sein.

Eine zweite Perspektive, die die neuen Fortschritte eröffnen, liegt in der bislang unbekanntem Vielzahl und Mannigfaltigkeit sterisch scharf definierter Formen. Sie werden einer chemischen Bearbeitung in den verschiedensten Richtungen ebensoviel Anreiz bieten wie einer systematischen Untersuchung der Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften von konfigurativen Faktoren.

(Abgeschlossen am 13. Januar 1951)



Soeben erscheint:

Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor- verbindungen

Von Dr. GERHARD SCHRADER

Monographie Nr. 62 zu „Angewandte Chemie“
und „Chemie-Ingenieur-Technik“

1951. 62 Seiten. Kart. DM 7.50

Bladan — Parathion — Potasan — Mintacol — TEPP — HETP

Es wird erstmals zusammenfassend die Entwicklung organischer fluor- und phosphorhaltiger Verbindungen als Schädlingsbekämpfungsmittel dargestellt. Ihre bekanntesten Vertreter sind die im In- und Ausland bekannten *Bladane*, *Parathion* (E 603), *Potasan* (E 838) und *Mintacol* (E 600), deren Entwicklung, Herstellung, Eigenschaften, Analyse und Anwendung ausführlich beschrieben werden. Während über diese in Deutschland entwickelten Substanzen im Ausland bereits ein umfangreiches Spezialschrifttum vorliegt und sie mit großem Erfolg benutzt werden, sind die bisher bei uns zugängigen Unterlagen gering. Es wird daher sehr begrüßt werden, daß hier endlich eine lange erwartete Zusammenstellung erscheint, die nicht nur für den auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung arbeitenden, sondern auch für den physiologisch und präparativ arbeitenden Chemiker von Nutzen sein wird.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Soeben erscheint:

ORGANISCHE PEROXYDE

Chromatographie · Reaktionen · Verteilungskoeffizienten
mikrogasanalytische Bestimmung und Darstellung

Von Dr.-Ing. WALTER EGGERSGLÜSS

Monographie Nr. 61 zu „Angewandte Chemie“
und „Chemie-Ingenieur-Technik“

1951 - 86 Seiten mit 14 Abb. und 31 Tab. - Kart. DM. 9.60

Peroxyde treten als Zwischen- und Endprodukte bei vielen *chemischen* und *biologischen* Prozessen auf und haben in den letzten Jahren eine immer größere Bedeutung erlangt. Dennoch sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit untersucht systematisch 37 organische Peroxyde. Dabei wurde eine Reihe von Originalarbeiten verwertet, die für eine Veröffentlichung im einzelnen zu umfangreich wären.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Neues, verbessertes Universal-Kolorimeter, Modell IV



Erhöhte Empfindlichkeit · Doppelskala für Extinktion und Absorption · Eingebauter Stabilisator
Umschaltbar für Zeiger-Instrument und Multi-
flex-Galvanometer · Neuer Interferenzzylinder

Günstiger Preis: 480 DM

Verlangen Sie bitte Druckschriften

DR. B. LANGE



BERLIN-ZEHLENDORF, Hermannstraße 14-18 · Telefon 848122

Soeben erscheint:

Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen

Von

WALTER REPPE

Dr. phil. Dr. phil. nat. h. c. Dr.-Ing. e. h.

Direktor der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

1951. VIII und 132 Seiten mit 124 Abbildungen und 5 Tabellen

Geb. DM 9.50

Der Verfasser vermittelt einen Überblick über die Lösung der chemischen und technischen Probleme, die sich bei der Durchführung der von ihm entwickelten neuen Acetylen-Druck-Chemie ergeben haben. Zunächst werden die Resultate der Versuche über den Zerfall unter Druck stehenden Acetylens behandelt und die Maßnahmen besprochen, die zur Sicherheit des Arbeitens mit Acetylen für das Laboratorium, für den halbertechnischen und den grobertechnischen Betrieb getroffen wurden.

Es folgt eine kurze Abhandlung der unter der Bezeichnung „Reppes Chemie“ bekannt gewordenen großen neuen Arbeitsgebiete der Chemie der Acetylen- und Kohlenoxyd-Druck-Reaktionen und eine Beschreibung der verfahrenstechnisch neuartigen Wege, die ganz allgemein die Überführung der neuen Reaktionen von den ersten Anfängen bis zur fabrikatorischen Reife gestatten. Von den grobertechnischen Verfahren wird die Fabrikation der Vinyläther aus Acetylen und Alkoholen und des Butindioles aus Acetylen und Formaldehyd eingehend besprochen.

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.