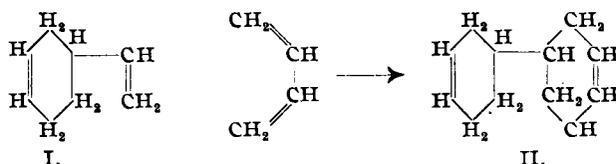


### 320. Kurt Alder und Erwin Windemuth: Über die Dien-Synthese mit Allyl-Verbindungen (Zur Kenntnis der Dien-Synthese, VI. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 30. Juli 1938.)

Vor kurzem haben Alder und Rickert<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift über die Darstellung und die Konstitution eines trimeren Butadiens berichtet. Der Kohlenstoff von der Struktur eines  $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyls (II) entsteht durch 1.4-Addition von Butadien an die Vinylgruppe des dimeren Butadiens.



Schon in jener Untersuchung wurde auf das grundsätzlich Neuartige dieser Beobachtung hingewiesen. Es liegt darin, daß hier zum ersten Male für eine Doppelbindung  $\text{R}:\text{CH}:\text{CH}_2$ , die nicht den Typen  $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ ,  $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}$  oder  $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{N}$  angehört und auch von speziellen konstitutiven Voraussetzungen anderer Art frei ist, die Fähigkeit zur Diensynthese nachgewiesen werden konnte. Diese Erkenntnis hat dazu angeregt, eine Reihe von einfachen und leicht zugänglichen Olefinkörpern auf ihr Vermögen, Diene zu addieren, genauer zu untersuchen. Die nachfolgende Untersuchung berichtet über die erste Gruppe von Olefinen, die in diesem Zusammenhange von uns studiert worden sind, über die Allyl-Verbindungen und ihre Homologen.

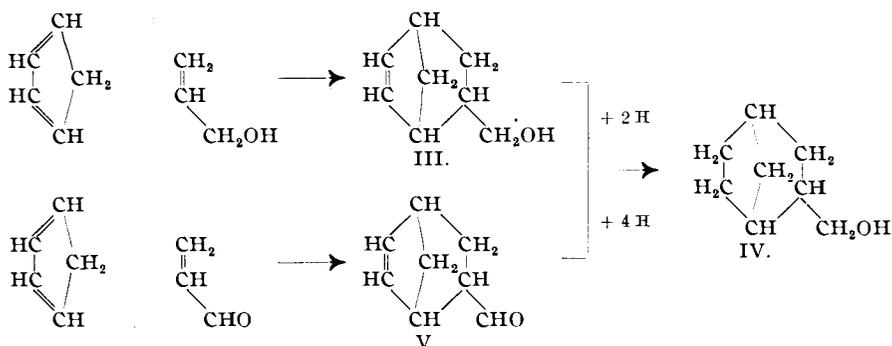
#### 1) Diensynthese mit Allylalkohol, seinen Estern und Homologen.

Aus Gründen, die im Laufe dieser Abhandlung noch verschiedentlich zur Sprache kommen werden, erschien es zweckmäßig, die Arbeit mit dem Allylalkohol zu beginnen und als Dienkomponente zunächst das Cyclopentadien zu wählen. Es hat sich herausgestellt, daß sich die beiden Komponenten bei 175—180° verhältnismäßig glatt, d. h. mit einer Ausbeute von 60—70% d. Th. miteinander vereinen. Diese Addition ist eine Diensynthese, die zu dem ungesättigten Alkohol III führt, dessen Konstitution sich aus den folgenden Beziehungen zwangsläufig ergibt.

Das Additionsprodukt III nimmt bei der katalytischen Hydrierung 2 Atome Wasserstoff auf und geht dabei in den gesättigten Alkohol IV über, dessen Konstitution eines 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohols (IV) feststeht. Der Alkohol ist früher<sup>2)</sup> durch Diensynthese von Acrolein mit Cyclopentadien und nachfolgende Reduktion des Adduktes V an der Doppelbindung und an der Aldehydgruppe erhalten worden:

<sup>1)</sup> B. 71, 373 [1938].

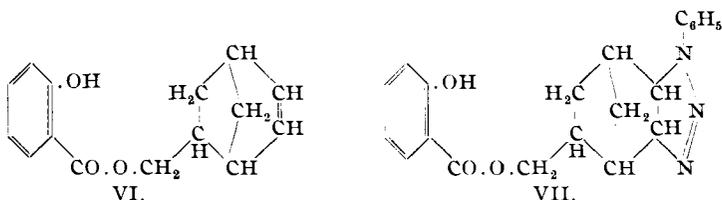
<sup>2)</sup> A. 525, 256ff. [1936].



Diese Parallele bei der Addition von Acrolein einerseits und von Allylalkohol andererseits an Cyclopentadien ist bemerkenswerterweise mit der Gleichartigkeit in der Struktur der Additionsprodukte nicht erschöpft. Auch in ihrer sterischen Anordnung herrscht Übereinstimmung. Die Gruppen —CH<sub>2</sub>OH und —CHO in den Addukten III und V nehmen die gleiche Lage zur Brücke ein, ein Ergebnis, von dem weiter unten (Absatz 6) im einzelnen noch die Rede sein wird.

Verschieden ist in beiden Fällen lediglich die Geschwindigkeit der Addition. Die Carbonylgruppe in Nachbarstellung zur C:C-Doppelbindung bewirkt beim Acrolein eine erhebliche Steigerung der Additionsgeschwindigkeit. Die Anlagerung verläuft beim Aldehyd bereits bei Raumtemperatur, während der gleiche Vorgang beim Alkohol Temperaturen oberhalb von 150° erfordert.

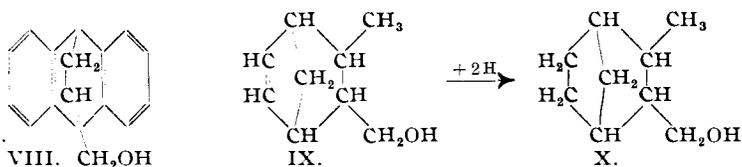
An dem Reaktionsvermögen des Allylalkohols wird nichts geändert, wenn man ihn verestert. So ist es uns z. B. gelungen, unter ähnlichen Bedingungen wie den Alkohol selbst auch den Salicylsäure-allylester und den Phthalsäure-diallylester an Cyclopentadien zu addieren. Das Addukt VI addiert als Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Abkömmling glatt Phenylazid unter Hydrotriazol-Bildung (VII):



Bei der katalytischen Hydrierung nimmt der Ester VI glatt 2 Atome Wasserstoff auf, und der gesättigte Ester liefert bei der Verseifung den 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol (IV). Wie beim Allylalkohol selbst, liegen also auch bei seinen Estern normale Diensynthesen vor.

Eine Variation der Dien-Komponente wurde von dem folgenden Gesichtspunkt aus vorgenommen: Das Cyclopentadien darf nach den bisher vorliegenden Erfahrungen als ein besonders reaktionsfähiges Dien angesprochen werden, und um ein Bild von dem Additionsvermögen des Allylalkohols zu erhalten, wurde auch sein Verhalten gegen eine träge Dien-

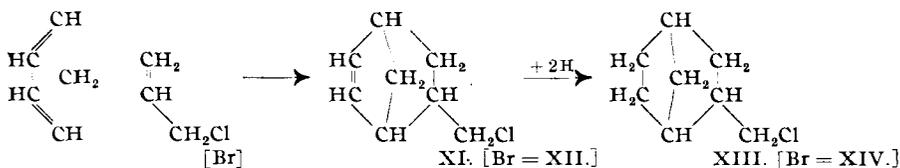
Komponente untersucht. Als solche wählten wir das Anthracen. Dabei zeigte es sich, daß auch diese Komponente in Benzol-Lösung bei 210—220° den Allylalkohol glatt addiert unter Bildung eines neuen Alkohols. In Analogie zu älteren Beobachtungen ist anzunehmen, daß sich diese Diensynthese am Mittelring des Anthracenkernes abspielt, und daß dem Addukt die Konstitution VIII zuzuschreiben ist.



Beim Übergang vom Allylalkohol,  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$  zu dem nächsten Homologen, zum Crotylalkohol  $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$ , war ein Rückgang in der Additionsfähigkeit zu erwarten, da Alkylsubstituenten die Anlagerungsgeschwindigkeit von Olefinen für Diene ganz allgemein stark herabsetzen. Immerhin gelang es uns, auch mit Crotylalkohol und Cyclopentadien bei 170° Diensynthesen auszuführen. Das Additionsprodukt IX geht bei der katalytischen Reduktion unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in den gesättigten 2-Methyl-3,6-endomethylen-hexahydro-benzylalkohol(X) über, der durch sein saures Phthalat charakterisiert werden konnte.

## 2) Diensynthesen mit Allylhalogeniden.

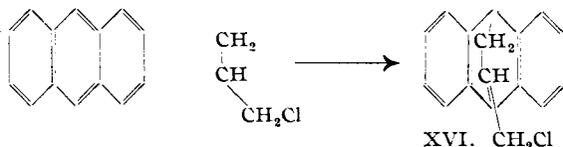
Die im vorangehenden Absatz für den Fall des Allylalkohols beschriebenen Umsetzungen haben sich glatt auf die Allylhalogenide übertragen lassen. Untersucht wurden zunächst das Allylchlorid und das Allylbromid. Beide Olefine gehen bei 170° mit Cyclopentadien glatt Diensynthesen ein:



Durch die folgenden Übergänge ist es uns gelungen, diese Additionen auf den sicherstehenden Fall des Allylalkohols zurückzuführen. Das aus dem Chlorid XI (bzw. Bromid XII) durch katalytische Reduktion leicht zugängliche gesättigte Chlorid XIII (bzw. Bromid XIV) gibt beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Eisessig das Acetat des 3,6-Endomethylen-hexahydrobenzylalkohols. Durch Verseifen zum freien Alkohol und durch dessen Überführung in das saure Phthalat konnte seine Identität mit dem oben aus Allylalkohol dargestellten Alkohol IV festgelegt werden. Die Übereinstimmung bezieht sich auch hier nicht allein auf die Struktur, sondern gilt auch für die sterische Konfiguration der auf beiden Wegen erhaltenen Alkohole.

Auch in dem Verhalten gegen Anthracen herrscht zwischen dem Allylalkohol einerseits und den Allylhalogeniden andererseits eine vollständige Parallele. Unter den gleichen Bedingungen wie der Alkohol wird auch das

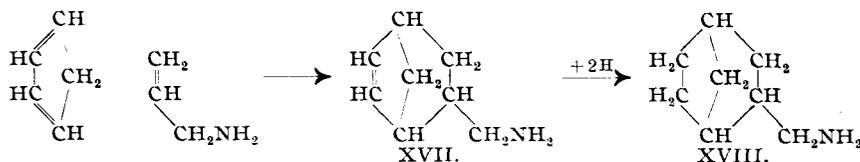
Chlorid in die 9.10-Stellung des Kohlenwasserstoffes eingelagert unter Bildung des Adduktes XVI:



Beim Allyljodid erwies es sich als notwendig, seiner größeren Temperaturempfindlichkeit wegen, die Anlagerungen bei niedrigeren Temperaturen auszuführen als beim Chlorid und Bromid. Das gesteigerte Additionsvermögen des Jodids kommt einem solchen Vorgehen entgegen, und es gelang in diesem Falle, die Addition an Cyclopentadien bereits bei 100—105° auszuführen.

### 3) Diensynthese mit Allylamin.

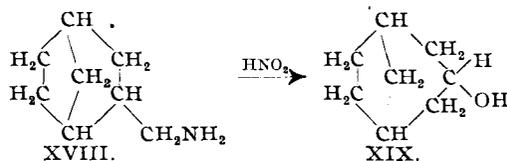
Beim Übergang vom Allylalkohol bzw. den Allylhalogeniden zum Allylamin erhält man qualitativ und quantitativ analoge Ergebnisse. Bei 170° addiert das Amin an das Cyclopentadien. Der Vorgang ist eine Diensynthese, die zu dem ungesättigten Amin XVII führt:



Aus dem Addukt XVII erhält man durch katalytische Hydrierung ein gesättigtes Amin, für das sich die Konstitution XVIII eines 3.6-Endomethylen-hexahydro-benzylamins auf zwei Wegen festlegen ließ.

Der eine Beweis beruht auf der Beobachtung, daß das Amin XVIII auch aus dem hydrierten Allylbromid-Cyclopentadien-Addukt XIV nach der Methode von Gabriel mit Phthalimidkalium entsteht. Unabhängig hiervon konnte eine zweite indirekte Verknüpfung mit den Allyl-halogenid-Addukten dadurch erzielt werden, daß die aus den Halogeniden durch Grignard-Reaktion mit Magnesium und Kohlensäure zu erhaltende — im folgenden Absatz eingehender beschriebene — Säure XXII dem Abbau nach Curtius-Nägeli unterworfen wurde. Auch das auf diesem Wege gewonnene Amin erwies sich mit dem durch Diensynthese mit Allylamin erhaltenen als identisch.

Es war notwendig, die dargestellten Wege der Beweisführung einzuschlagen, da diejenige Verknüpfung, die am nächsten zu liegen scheint, nämlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin, nicht zum Ziele führt. Bei dieser Reaktion ist die Voraussetzung einer Erhaltung des Kohlenstoffskelettes nicht mehr erfüllt. Vielmehr entsteht unter Ringerweiterung ein neuer, mit IV strukturisomerer Alkohol, das R-Homo-norborneol (XIX):



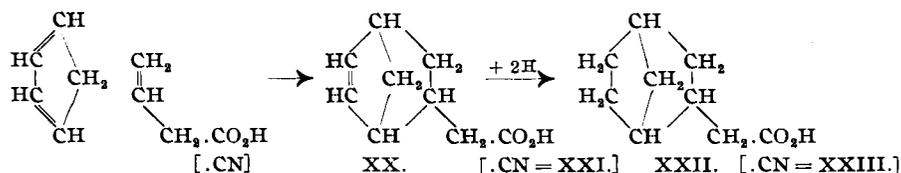
Über diesen Übergang werden wir in Kürze berichten.

Die Diensynthese des Allylamins mit dem Cyclopentadien ist durch die oben dargestellten Verknüpfungen mit den Vorgängen der Allyl-halogenide eindeutig festgelegt, und es muß auch in diesem Falle als bemerkenswert hervorgehoben werden, daß aus diesen Verknüpfungen auch die Gleichheit im stereochemischen Aufbau von Halogenid und Amin gefolgert werden darf.

#### 4) Diensynthese mit Vinylessigsäure und Allylcyanid.

Das Verhalten der Vinylessigsäure,  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , und des Allylcyanids,  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CN}$ , bei der Diensynthese schien uns vor allem deshalb von Interesse, weil sie als Homologe der Acrylsäure,  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , und des Acrylsäurenitrils,  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CN}$ , anzusehen sind, deren großes Additionsvermögen für Diene seit langem bekannt ist und die daher zu den am besten studierten Olefinkomponenten gehören.

Auch hier war das Ergebnis das erwartete und entsprach vollständig den beim Übergange vom Acrolein zum Allylalkohol gemachten, im ersten Absatz dargestellten Erfahrungen: Die Addition von Cyclopentadien an Vinylessigsäure und an Allylcyanid verläuft zwar langsamer als die gleiche Anlagerung von Acrylsäure bzw. Acrylsäurenitril, läßt sich jedoch bei  $170^\circ$  bis  $180^\circ$  glatt und in guter Ausbeute durchführen:

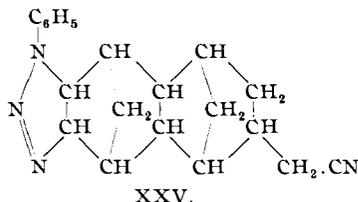
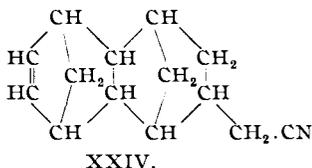


In diesen Fällen war mit der Möglichkeit einer — dem Additionsprozeß vorangehenden — Umlagerung der Allylgruppierung in den Crotontypus,  $-\text{H}_2\text{C}.\text{CH}:\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ , zu rechnen. Aus diesem Grunde haben wir auch hier die Konstitution der Additionsprodukte XX bzw. XXI festgelegt und dadurch jene Möglichkeit ausgeschlossen.

Die katalytische Hydrierung des Adduktes aus Vinylessigsäure und Cyclopentadien (XX) führt unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff zu einer gesättigten Säure (XXII), die man auch auf einem anderen Wege erhält, der jeden Zweifel an ihrer Konstitution ausschließt. Sie entsteht nämlich auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Grignard-Verbindungen der hydrierten Addukte von Allylchlorid (XIII) bzw. Allylbromid (XIV). Da nach unseren Ausführungen in Absatz 2 die Konstitution dieser Verbindungen feststeht, gilt dies auch für unsere aus Vinylessigsäure erhaltene Verbindung. Sie hat die Struktur XXII einer Bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure. Die Addition von Cyclopentadien an Vinylessigsäure stellt eine Diensynthese vor, die sich an der Vinylgruppe abspielt. Eine Umlagerung in die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Crotonverbindung findet unter den Bedingungen der Addition sicher nicht statt.

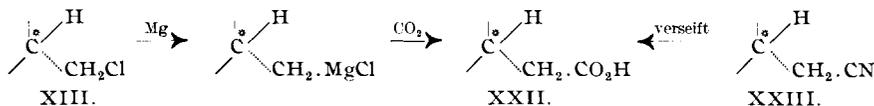
Für die Addition des Allylcyanids an Cyclopentadien muß das gleiche gelten, da sich das Addukt XXI nach der Hydrierung zu dem gesättigten Nitril XXIII mit Salzsäure glatt zu der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure (XXII) verseifen läßt.

Bei der Addition von Cyclopentadien an Allylcyanid entsteht neben dem normalen Addukt XXI in geringer Menge ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Kohlenwasserstoff an 1 Mol. Allylcyanid von der Konstitution XXIV. Als Derivat des Bicyclo-[1.2.2]-heptens hat es sich durch ein Additionsprodukt mit Phenylazid (XXV) charakterisieren lassen:



Auch bei den Additionen von Allylcyanid und Vinylessigsäure an Cyclopentadien haben wir gefunden, daß die Gruppen  $-\text{CH}_2\cdot\text{CN}$  und  $-\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  in den Addukten mit Cyclopentadien die gleiche räumliche Lage am hydrierten Ring einnehmen wie oben die Gruppen  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Für die sterische Verknüpfung der Carbonsäure (bzw. ihres Nitrils) mit diesen Konfigurationen folgt dies einmal aus dem oben für den Struktur-beweis durchgeführten Übergang,

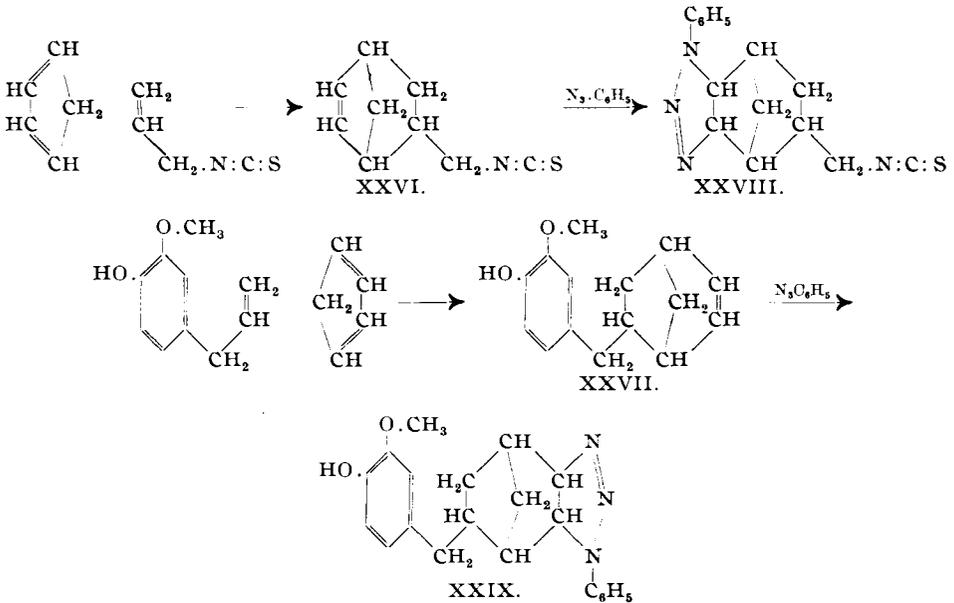


der einen Konfigurationswechsel ausschließt. Er ergibt sich aber auch unabhängig von dieser Reaktionsfolge aus der Beobachtung, daß die Carbonsäure XXII beim Abbau nach Curtius-Nägeli das sterisch gleiche Amin liefert, das man auch durch Addition von Allylamin an Cyclopentadien und nachfolgende Hydrierung des Adduktes erhält.

### 5) Diensynthesen mit Allylsenfööl und mit Eugenol.

Die in den vorangehenden Abschnitten nachgewiesene Fähigkeit der Allylverbindungen, bei Diensynthesen die Rolle der Olefinkomponenten übernehmen zu können, regte dazu an, auch zwei natürlich vorkommende Allylverbindungen, das Allylsenfööl und das Eugenol, in diesem Zusammenhang zu untersuchen. Erwartungsgemäß addieren beide unter den oben durchweg angewandten Bedingungen bei 170° glatt Cyclopentadien unter Bildung der Addukte XXVI und XXVII.

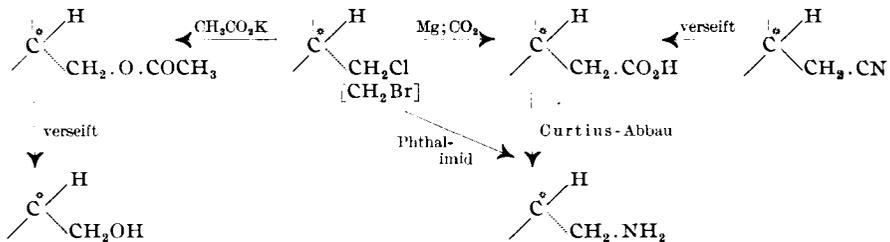
Die Konstitution der Addukte folgt nicht allein aus der Analogie zu den oben genannten Fällen, sondern auch aus der Beobachtung, daß sie beide als Derivate des Bicyclo-[1.2.2]-heptens die für diese Systeme charakteristische Eigenart zeigen, mit größter Leichtigkeit Phenylazid zu addieren unter Bildung der Hydrotriazole XXVIII und XXIX.



Das aus Allylsenföl und Cyclopentadien entstehende Addukt XXVI ist durch einen außerordentlich intensiven Dillgeruch ausgezeichnet, während ein analog aufgebautes, durch Diensynthese von Allylsenföl mit 2,3-Dimethylbutadien erhaltenes Produkt einen scharfen knoblauchartigen Geruch besitzt. Im Gegensatz hierzu ist das Addukt von Eugenol an Cyclopentadien geruchlos.

6) Der sterische Verlauf von Diensynthesen mit Allylverbindungen.

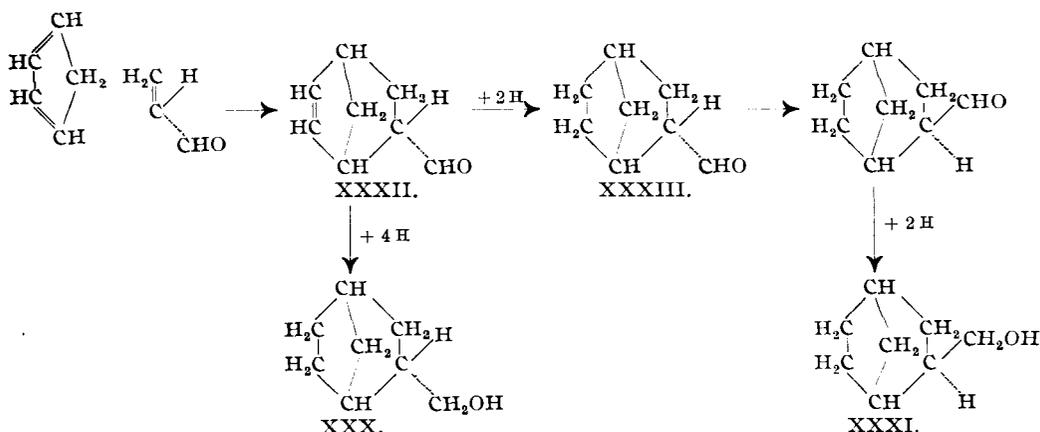
Wie bei den einzelnen Additionen bereits kurz dargetan worden ist, konnten die Addukte der wichtigsten Allylverbindungen in einfacher Weise verknüpft werden mit dem in seiner Konstitution feststehenden Additionsprodukt des Allylalkohols an Cyclopentadien. Durch diese Beziehungen hat sich nicht allein die Konstitution dieser Addukte beweisen lassen, sondern darüber hinaus ergaben sie auch eine für ihre Konfiguration bedeutsame Schlußfolgerung. Der sterische Aufbau aller dieser Verbindungen ist der gleiche, d. h. die Gruppen —H<sub>2</sub>CCl, —H<sub>2</sub>CBr, —H<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>, —H<sub>2</sub>C·COOH, —H<sub>2</sub>C·CN nehmen am Ringsystem der Addukte die gleiche räumliche Lage ein wie die —H<sub>2</sub>COH-Gruppe im Addukt des Allylalkohols. Diese Tatsache darf aus der Art der Verknüpfungsreaktionen geschlossen werden, die — wie das nachfolgende Schema erkennen läßt — so gewählt worden sind, daß ein Konfigurationswechsel am Asymmetriezentrum ausgeschlossen ist:



Mit der Feststellung der Konfiguration des Alkohols ist also auch die Konfiguration aller übrigen Addukte bestimmt. Die Konfiguration des Alkohols ist durch die Arbeiten von Alder und Stein<sup>3)</sup> gegeben. Sie konnten die beiden diastereomeren Formen des Alkohols, das *endo*-Isomere XXX und das *exo*-Isomere XXXI, rein darstellen und konfiguratativ festlegen.

Die *endo*-Form entsteht durch Addition von Cyclopentadien an Acrolein und nachfolgende Hydrierung von Doppelbindung und Aldehydgruppe im Addukt XXXII.

Das *exo*-Isomere XXXI kann durch Addition direkt nicht erhalten werden, wohl jedoch indirekt durch Umlagerung der Aldehydgruppe des gesättigten Aldehyds XXXIII mit Natriumalkoholat und nachfolgende Reduktion zum Alkohol XXXI:



Für die Kenntnis des sterischen Verlaufes der Diensynthese mit Allylverbindungen ist es von grundsätzlicher Bedeutung, daß das Addukt aus Allylalkohol und Cyclopentadien *endo*-Konfiguration besitzt<sup>4)</sup>. Das gleiche gilt daher wegen der soeben dargestellten Verknüpfungsoperationen auch für die übrigen Allylverbindungen, die sterisch dem gleichen *endo*-Typus angehören<sup>5)</sup>.

Diese Erkenntnis fügt sich organisch in das einheitlich abgerundete Bild ein, das die Diensynthese, stereochemisch betrachtet, bietet<sup>6)</sup>. Acrolein und Allylalkohol addieren das Dien nach dem gleichen sterischen Schema. Beide Verbindungen sind in diesem Verhalten Repräsentanten

<sup>3)</sup> A. 525, 247 [1936].

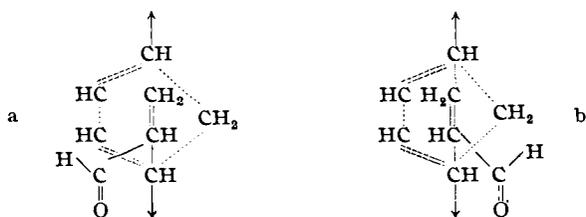
<sup>4)</sup> Die fraktionierte Krystallisation des sauren Phthalates ergab in den Hauptfraktionen 90—95% reine *endo*-Form. Erst in den Schlußfraktionen machten sich durch geringfügiges Abfallen der Schmelzpunkte Anzeichen dafür bemerkbar, daß den *endo*-Formen möglicherweise in geringer Menge *exo*-Isomeres beigemischt ist.

<sup>5)</sup> Diese Aussage gilt mit Sicherheit nur für die bei den Verknüpfungsreaktionen jeweils gefaßten Anteile, die sterisch einheitlich sind und dem *endo*-Typus angehören. Da diese schonenden Operationen nun nicht in jedem Falle quantitativ verlaufen, besitzen die aus diesen Übergängen gezogenen Schlußfolgerungen nicht den Grad von Sicherheit wie die oben für den Allylalkohol selbst gemachten Aussagen.

<sup>6)</sup> Alder u. Stein, Angew. Chem. 50, 510 [1937].

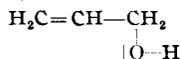
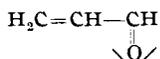
ganzer Olefinklassen; denn wie das Acrolein addieren alle bislang untersuchten  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen (Acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure u. a.), und dem Allylalkohol andererseits gleichen, wie oben hervorgehoben wurde, auch die übrigen untersuchten Allylverbindungen. Diese eindrucksvolle Geschlossenheit in der Mannigfaltigkeit der Einzelvorgänge macht in einem wichtigen Punkte eine Erweiterung der entwickelten Vorstellungen notwendig.

Betrachtet man den sterischen Verlauf von Diensynthesen von dem Standpunkt der Orientierung der Partner vor der Addition aus, so nehmen die sterischen Gesetzmäßigkeiten, nach denen sich diese Anlagerungen vollziehen, im Fall der Addition von Acrolein an Cyclopentadien die folgende Form an:



Von den beiden formal gegebenen Möglichkeiten der Addition ist die eine Anordnung durch eine „maximale Anhäufung“ der Doppelbindungen beider Partner gekennzeichnet, während die zweite eine Gruppierung mit „geringster Dichte“ ihrer Doppelbindungssysteme vorstellt; d. h. im ersten Fall liegen alle Doppelbindungen auf einer Seite der Geraden  $\updownarrow$ , die die 4 C-Atome, an denen sich die Addition abspielt, in der Projektion miteinander verbindet, während sie sich im zweiten auf beide Seiten dieser Geraden verteilen. Die Diensynthese vollzieht sich sterisch aus der Orientierung a, weil nur diese Anordnung zu Addukten mit *endo*-Konfiguration führt, die — wie das Experiment zeigt — ausschließlich entstehen.

Es liegt auf der Hand, daß diese Betrachtungsweise für die in dieser Untersuchung mitgeteilten Diensynthesen mit Allylalkohol, Allylchlorid und -bromid sowie mit Allylamin einer Erweiterung bedarf. Diese Addenden besitzen ja — außer der addierenden — keine orientierende Doppelbindung mehr, und von einer „maximalen Häufung“ der Doppelbindungssysteme beider Partner kann nicht mehr gesprochen werden. Da andererseits die Allylverbindungen nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten addieren wie die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, so liegt die Annahme nahe, daß in beiden Fällen der gleiche Ablauf auf die gleiche Ursache zurückgeht. Wie ein Vergleich des Acroleins mit dem Allylalkohol zeigt, besteht ein gemeinsames Moment nur in der Anwesenheit von ungebundenen Elektronenpaaren am Sauerstoffatom:

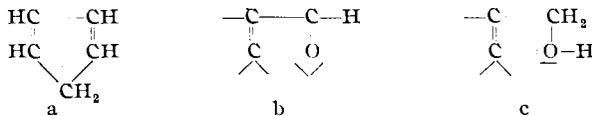


Eine erste Bestätigung für die Annahme, daß bei der Orientierung der Partner vor der Addition dieses Moment entscheidend mitwirkt, erblicken wir in der Tatsache, daß auch die anderen von uns unter-

suchten Allylverbindungen: Allylchlorid,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overline{\text{Cl}}$ , Allylbromid,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overline{\text{Br}}$ , und Allylamin,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overline{\text{N}}^{\text{H}}$ , über ungebundene Elektronenpaare verfügen und sich — nach unseren bisherigen Erfahrungen — auch sterisch gleich verhalten.

Die Möglichkeit einer weiteren experimentellen Prüfung bietet das Verhalten der Dien-Addition an solche Olefine, deren Substituenten keine ungebundenen Elektronenpaare mehr aufweisen und auch keine Doppelbindung besitzen. In dieser Gruppe haben wir das Studium der Addition an Propylen,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ , und an Diallyl,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , in Angriff genommen, wo wir — aus dem Auftreten oder Ausbleiben der sterischen Selektivität — weitere Einblicke in die Natur derjenigen Faktoren zu gewinnen hoffen, die für die Ausrichtung der Addenden vor der Addition verantwortlich sind<sup>7)</sup>.

Die soeben entwickelten Vorstellungen stellen keinen Gegensatz zu den älteren dar, die lediglich die Anwesenheit von Doppelbindungen bei der Orientierung der Partner berücksichtigt haben. Vielmehr bilden sie ihre Erweiterung, die durch die neuen in dieser Untersuchung mitgeteilten Beobachtungen notwendig geworden ist. Daß den Doppelbindungssystemen für die Orientierung eine entscheidende Bedeutung zukommt, folgt aus der Tatsache, daß die Doppelbindung allein — auch bei Abwesenheit von Atomen mit ungebundenen Elektronenpaaren — den gleichen Effekt sterischer Selektivität hervorruft. Bemerkenswerterweise ist ja gerade dieser Fall am Beispiel der Dimerisation des Cyclopentadiens (a) zuerst aufgefunden worden.



Die beim Studium der Allylverbindungen, insbesondere des Allylalkohols (c) aufgefundenen gleichen sterischen Additionsverläufe stellen das Gegenstück zu dem Fall a vor. Bei Abwesenheit von orientierenden Doppelbindungen ist hier die Ausrichtung ausschließlich durch die ungebundenen Elektronen der Atome O bzw. N, Cl, Br usw. bedingt.

In der Mitte zwischen diesen beiden Extremen a und c stehen die bisher am eingehendsten studierten Normalfälle von Dien-Additionen an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen (b) vom Typus des Acroleins, der Acrylsäure, des Maleinsäure-anhydrids und des Chinons, bei denen beide in gleicher Richtung wirkenden Einflüsse, orientierende Doppelbindung und freie Elektronenpaare, zusammenfallen.

Wir haben die hier kurz entwickelten Vorstellungen auch bereits an anderen Olefinen bestätigen können und werden in Kürze über diese Untersuchungen berichten.

## 7) Folgerungen und Ausblicke.

Neben diesen stereochemischen Erweiterungen scheint uns unter den Ergebnissen dieser Arbeit für die Kenntnis der Diensynthese vor allem die

<sup>7)</sup> Wir haben die Addition an die genannten Kohlenwasserstoffe bereits mit Erfolg durchgeführt. Über die sterische Seite der Vorgänge, mit deren Aufklärung wir noch beschäftigt sind, werden wir bei anderer Gelegenheit berichten.

Feststellung von Wichtigkeit, daß die Allylverbindungen und ihre Homologen überraschend glatt mit Dienen zu reagieren vermögen, und daß dieses Additionsvermögen offenbar unabhängig ist von der Natur der funktionellen Gruppen HO—, Cl—, Br—, J—, N≡C—, H<sub>2</sub>N— usw.

Diese Erkenntnis hat natürlich dazu angeregt, in diesem Zusammenhange weitere Olefinklassen zu untersuchen. Der Erfolg war der nach den obigen Erfahrungen zu erwartende: Das Additionsvermögen von Olefinkörpern für Diene ist bei Anwendung von richtigen Arbeitsbedingungen und bei der Auswahl von geeigneten Komponenten so allgemein ausgeprägt, daß Olefin- bzw. Acetylenkörper vom Typus C:C.R bzw. C:C.R unabhängig von der Natur von R prinzipiell zur Addition von Dienen befähigt sind. Die Fähigkeit zur Diensynthese ist wie diejenige zu anderen Additionen eine allgemeine Funktion der Doppel- bzw. Dreifachbindung und an keine besondere konstitutive Voraussetzung gebunden. Die beobachtete Unfähigkeit mancher Olefine zu Diensynthesen ist im allgemeinen nicht in der Natur von R sondern vielmehr in anderen, dem Additionsvermögen allgemein abträglichen Faktoren, wie Grad der Substitution, Raumerfüllung der Substituenten an der Doppelbindung, Ringschluß u. a. m. zu suchen. Über diese Erfahrungen soll im einzelnen später berichtet werden.

Präparativ schließlich regen die in dieser Untersuchung beschriebenen Diensynthesen mit Allylverbindungen dazu an, die hierdurch leicht zugänglichen, größtenteils noch nicht beschriebenen Körper zu Untersuchungen auf dem Gebiete der hydroaromatischen, insbesondere der bicyclischen Verbindungen heranzuziehen. Über einige in dieser Richtung liegende Anwendungen werden wir in Kürze berichten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I.-G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

1) Diensynthese mit Allylalkohol, seinen Estern und Homologen.

Addition von Cyclopentadien an Allylalkohol.

2.5-Endomethylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzylalkohol (III): 22 g mit Natriumsulfat getrockneter Allylalkohol werden mit 20.7 g Cyclopentadien im Rohr 11 Std. auf 175—180° erhitzt. Der schwach gelblich gefärbte, ölige Rohrinhalt wird im Vak. destilliert. Dabei geht unter 13 mm nach einem geringen Vorlauf (3.1 g) von 92—95° als Hauptfraktion (20.5 g) das Addukt der Komponenten in molarem Verhältnis als farbloses Öl von schwachem, an Pfefferminz erinnernden Geruch über.

Katalytische Hydrierung zum 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol: 6 g Addukt werden in Essigesterlösung mit Platinoxid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 30 Min. ist die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge beendet. Es wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der ölige Rückstand im Vak. destilliert. Dabei geht der Alkohol IV ohne Vorlauf bei 95—96°/13 mm als farbloses Öl von charakteristischem Geruch über. Ausb. 5 g.

Saures Phthalat: 5 g hydrierter Alkohol werden, wie in A. 525, 257 [1936] beschrieben, in die Phthalestersäure übergeführt. Bei der fraktionierten

Krystallisation aus mittelsiedendem Ligroin erhält man den größten Teil (92%) der Phthalestersäure als Krystallmasse, die den Schmp. 111—112° des sauren Phthalats vom *endo*-2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol besitzt und mit einem Präparat anderer Herkunft keine Depression ergibt. Das Gemisch mit dem *exo*-Phthalat (A. 525, 257 [1936]) zeigt eine deutliche, etwa 15° betragende Depression des Schmelzpunktes.

6.145 mg Sbst.: 15.87 mg CO<sub>2</sub>, 3.59 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.1, H 6.5. Gef. C 70.4, H 6.5.

Addition von Cyclopentadien an Salicylsäure-allylester (VI).

Werden 30 g Salicylsäure-allylester mit 10 g Cyclopentadien und einer Spatelspitze Hydrochinon im Rohr 11 Stdn. auf 175—180° erhitzt, so erhält man bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. nach einem Vorlauf von wenig Dicyclopentadien und unverändertem Ester bei 185—186°/11 mm das Addukt aus den Komponenten VI als dickes farbloses Öl, das den charakteristischen Geruch des Salicylsäure-allylesters fast ganz eingeübt hat. Ausb. 24.5 g.

Addition von Phenylazid (VII): Eine Probe des Adduktes wird mit der äquivalenten Menge Phenylazid vermischt. Nach einem Tag scheidet sich das Hydrotriazol VII krystallinisch ab. Aus Essigester kommt es in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 154°.

5.610 mg Sbst.: 14.36 mg CO<sub>2</sub>, 2.96 mg H<sub>2</sub>O. — 3.918 mg Sbst.: 0.408 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 69.4, H 5.8, N 11.6. Gef. C 69.8, H 5.9, N 11.9.

Hydrierung: 17.6 g Addukt werden in Essigesterlösung mit Platinoxid hydriert. In 2 Stdn. ist die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge beendet. Das Hydrierungsprodukt siedet bei 193°/14 mm. Ausb. 15 g.

Verseifung: 15 g hydriertes Addukt werden mit 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man verdünnt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, sättigt sie mit Kochsalz und äthert sie aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers den Alkohol (7.7 g), der direkt in die Phthalestersäure übergeführt wird (A. 525, 257 [1936]). Sie zeigt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin den Schmp. 111° der reinen *endo*-Form und gibt mit einem Präparat anderer Herkunft keine Depression des Schmelzpunktes.

Addition von Anthracen an Allylalkohol (VIII).

10 g etwa 30-proz. Wasser enthaltenden Allylalkohols werden mit 5 g Anthracen und 25 g Benzol im Rohr 12 Stdn. auf 210° erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden im Vak. abdestilliert. Den im Kolben verbleibenden Rückstand nimmt man in einem Gemisch von mittel- und hochsiedendem Ligroin auf und überläßt ihn der Krystallisation. Dabei scheidet sich das Addukt in faserigen, seidenglänzenden Nadeln ab. Es schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin konstant bei 112°. Ausb. 5.5 g.

5.084 mg Sbst.: 16.06 mg CO<sub>2</sub>, 3.15 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 86.4, H 6.8. Gef. C 86.2, H 6.9.

Bei diesem Addukt haben wir einen bemerkenswerten Fall von Dimorphismus beobachten können. Aus Lösungen scheidet sich das Addukt zunächst in Form von seidigen, glaswollartigen Krystallaggregaten ab, die das ganze Gefäß ausfüllen. Bei längerem

Stehenlassen erleiden diese charakteristischen Abscheidungen eine Umwandlung. Sie werden aufgezehrt von einigen wenigen Kristallzentren, die im Verlauf von einigen Wochen zu wohlausgebildeten, harten Prismen heranwachsen. Das Umwandlungsprodukt schmilzt bei 105° und zeigt im Gemisch mit dem Primärkristallinat keine Depression. Bei erneutem Auflösen der stabilen Form erhält man wieder die seidige Modifikation zurück, selbst dann, wenn noch Kristallisationskeime der prismatischen Form vorhanden sind.

**Acetylverbindung:** Eine Probe des Adduktes aus Anthracen und Allylalkohol wird 1 Stde. mit Essigsäure-anhydrid auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Acetylverbindung als Öl ab, das rasch krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 122°.

#### Addition von Cyclopentadien an Crotylalkohol (IX).

30 g Crotylalkohol werden mit 50 g Cyclopentadien 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Der Autoklaveneinhalt wird im Vak. destilliert. Dabei geht das Addukt (IX) bei 100—115°/12 mm über.

**Acetylverbindung:** Das Addukt, das noch durch Dicyclopentadien verunreinigt ist, wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 2½ Stdn. auf dem Sandbade unter Rückfluß erhitzt. Die intensiv esterartig riechende Acetylverbindung wird nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrides im Vak. destilliert und geht von 90—105° über. Bei der Wiederholung der Destillation siedet sie von 98—102°. Ausb. 12.5 g.

**Hydrierung der Acetylverbindung:** 12.5 g Acetat werden nach Zusatz von etwas Platinoxid in Essigester katalytisch hydriert. Die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff erfolgt außerordentlich leicht und rasch. Nach dem Abfiltrieren vom Platin und Entfernen des Essigesters wird das Acetat im Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 100—102°.

**Verseifung des hydrierten Acetates zum Alkohol (X):** Das hydrierte Acetat wird mit einem Überschuß von methylalkohol. Kali 1 Stde. auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Man gießt alsdann die Reaktionsflüssigkeit in Wasser, äthert den ölig anfallenden Alkohol X aus, wäscht die Ätherlösung mit etwas angesäuertem Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft den Äther ab. Der ölige Alkohol, der einen schwachen campherartigen Geruch besitzt, wird im Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 103—104°.

**Saures Phthalat:** Nach der Vorschrift A. 525, 257 [1936] werden 3.4 g Alkohol auf die Phthalestersäure verarbeitet. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus mittelsiedendem Ligroin bei 98°.

5.864 mg Sbst.: 15.15 mg CO<sub>2</sub>, 3.70 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.8, H 6.9. Gef. C 70.5, H 7.1.

#### 2) Diensynthese mit Allylhalogeniden.

##### Addition von Cyclopentadien an Allylchlorid.

**2.5-Endomethylen-Δ<sup>3</sup>-tetrahydro-benzylchlorid (XI):** 100 g Allylchlorid werden im Autoklaven mit 50 g Cyclopentadien 8 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Allylchlorids wird die Reaktionsflüssigkeit im Vak. destilliert. Dabei erhält man als Hauptfraktion (80 g) bei 54—57°/11 mm das Addukt XI der Komponenten in molarem Verhältnis.

**Addition von Phenylazid:** Eine Probe des Adduktes wird mit der molaren Menge Phenylazid versetzt. Das Hydrotriazol krystallisiert in

1—2 Tagen aus und wird zur Analyse aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 133—134°.

4.532 mg Sbst.: 10.69 mg CO<sub>2</sub>, 2.51 mg H<sub>2</sub>O. — 3.371 mg Sbst.: 0.472 ccm N (23°, 752 mm). — 5.825 mg Sbst.: 3.22 mg AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 64.3, H 6.1, N 16.1, Cl 13.6.

Gef. „ 64.3, „ 6.2, „ 16.0, „ 13.7.

Katalytische Hydrierung zum 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylchlorid: 29.6 g Addukt werden mit Essigester und einem Gemisch von Platinosyd und Busch-Stöve-Katalysator<sup>8)</sup> in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge ist in 12 Stdn. aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator ab und fraktioniert den nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibenden Rückstand im Vak. Dabei geht das hydrierte Chlorid XIII bei 69—70°/12 mm als farbloses Öl über, das durch einen intensiven dumpfen Geruch ausgezeichnet ist.

#### Addition von Anthracen an Allylchlorid (XVI).

10 g Allylchlorid werden mit 5 g Anthracen und 25 g Benzol 13 Stdn. im Rohr auf 220° erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und nach dem Kochen mit Tierkohle der Krystallisation überlassen. Nadeln vom Schmp. 115—116°. Ausb. 6 g.

6.813 mg Sbst.: 19.94 mg CO<sub>2</sub>, 3.53 mg H<sub>2</sub>O. — 0.10 g Sbst.: 3.98 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Cl. Ber. C 80.1, H 5.9, Cl 13.9. Gef. C 79.8, H 5.8, Cl 14.1.

#### Addition von Cyclopentadien an Allylbromid.

2.5-Endomethylen-Δ<sup>3</sup>-tetrahydro-benzylbromid (XII): 56 g Allylbromid werden mit 27 g Cyclopentadien im Rohr 8 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Allylbromids geht nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge (52.7 g), die das Addukt der Komponenten in molarem Verhältnis vorstellt, bei 75—77°/13 mm über.

Katalytische Hydrierung zum 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylbromid: 49 g Bromid werden in Essigester mit Platinosyd in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die berechnete Wasserstoffmenge ist in 2 Stdn. aufgenommen. Man filtriert vom Katalysator und destilliert den verbleibenden Rückstand im Vak. Dabei siedet das Bromid von 83—84°/13 mm. Ausb. 42.5 g.

Überführung des 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylchlorids (XIII) in den 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol (IV).

20 g Chlorid werden mit 50 g Kaliumacetat und 20 g Eisessig 3 Stdn. auf dem Sandbade unter Rühren zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die fest gewordene Reaktionsmasse mit Wasser versetzt, nach Natriumchloridzusatz wiederholt ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers destilliert man den Rückstand im Vak.; dabei geht als Vorlauf bis 88°/13 mm ein Gemisch von Essigsäure und unverändertem Chlorid über (9 g). Bei 90—93°/12—13 mm wird dann das Acetat des Alkohols als farblose intensiv nach Amylacetat riechende Flüssigkeit erhalten (7 g).

<sup>8)</sup> B. 49, 1064 [1916].

Verseifung des Acetats und saures Phthalat: 3.8 g Acetat werden mit methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol ab. Er wird in Äther aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers, wie oben beschrieben, auf die Phthalestersäure verarbeitet. Ausb. 3.6 g. Schmp. 110°. Gemisch 1:1 mit *endo*-Phthalat<sup>9)</sup> anderer Herkunft: Schmp. 110°, Gemisch 1:1 mit *exo*-Phthalat<sup>9)</sup>: Schmp. 96—97°.

Überführung des 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylbromids (XIV) in den 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol (IV).

Das Addukt aus Allylbromid und Cyclopentadien wird nach der Hydrierung zum 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylbromid in gleicher Weise wie das Chlorid über das Acetat in den 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylalkohol übergeführt. Schmp. des Phthalates 110°. Gemisch 1:1 mit *endo*-Phthalat anderer Herkunft<sup>9)</sup>: Schmp. 110°, Gemisch 1:1 mit *exo*-Phthalat<sup>9)</sup>: Schmp. 94—95°.

#### Addition von Cyclopentadien an Allyljodid.

25 g Allyljodid und 9.6 g Cyclopentadien werden im Rohr 5 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Bei der Destillation des Rohrinhaltes unter 15 mm erhält man nach einem Vorlauf von unverändertem Allyljodid und wenig Dicyclopentadien das Additionsprodukt aus den Komponenten vom Sdp. 105—115°

#### 3) Diensynthese mit Allylamin.

##### Addition von Cyclopentadien an Allylamin.

2.5-Endomethylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzylamin (XVII): 30 g Allylamin werden mit 28 g Cyclopentadien im Rohr 8 Stdn. auf 170° erhitzt. Das überschüssige Allylamin wird alsdann im Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Dabei geht das Addukt der Komponenten (XVII), verunreinigt mit etwas Dicyclopentadien, bei 61—62°/12 mm über. Ausb. 26 g.

Katalytische Hydrierung zum 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylamin: Zur Hydrierung der Base wird diese zunächst über das salzsaure Salz gereinigt. Zu diesem Zweck nimmt man die Base in verd. Salzsäure auf, wobei etwas Dicyclopentadien ungelöst zurückbleibt und durch mehrfaches Ausäthern entfernt wird. Aus der salzsauren Lösung wird die Base durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, der Äther verdampft, die Base wiederum in der gerade notwendigen Menge Salzsäure gelöst und nach einem kleinen Zusatz von Eisessig und Platinoxid hydriert. Die Hydrierung erfolgt langsam, aber stetig und ist für 7.9 g reiner Base in 10 Stdn. beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft im Vak. zur Trockne. Der staubtrockne Rückstand wird in wenig Methanol gelöst. Durch Zusatz von Essigester bringt man daraus das salzsaure Salz der Base in Form glänzender Blättchen, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind, zur Abscheidung. Ausb. 7.7 g.

<sup>9)</sup> A. 525, 257 [1936].

Harnstoff: Eine wäßrige Lösung des salzsauren Amins wird mit einem Überschuß von Kaliumcyanat kurz aufgeköcht. Dabei scheidet sich der Harnstoff als ölige Masse ab, die rasch krystallinisch erstarrt. Der Harnstoff schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäßr. Methanol (Tierkohle) bei 124°.

3.421, 5.130 mg Sbst.: 8.08, 12.07 mg CO<sub>2</sub>, 2.93, 4.40 mg H<sub>2</sub>O. — 3.700 mg Sbst.: 0.544 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 64.3, H 9.5, N 16.7.  
Gef. „ 64.4, 64.2, „ 9.6, 9.6, „ 16.9.

Überführung des 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylbromids (XIV) in das 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylamin (XVIII).

10 g 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylbromid werden mit 10 g Phthalimidkalium in einer Reibschale zu einer Paste verrieben, die man 6 Stdn. im Rohr auf 220° erhitzt. Das gebräunte, halb feste Reaktionsprodukt wird zunächst mit Wasser ausgekocht und dann mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand 3 Stdn. mit konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird stark alkalisch gemacht, die freie Base mit Wasserdampf abgetrieben und in bekannter Weise als salzsaures Salz gewonnen.

Harnstoff: Eine Probe des salzsauren Amins wurde in den Harnstoff übergeführt und mit dem Harnstoff aus Allylamin (vergl. den voranstehenden Abschnitt) identifiziert.

#### 4) Diensynthese mit Vinylessigsäure und Allylcyanid.

##### Addition von Cyclopentadien an Vinylessigsäure.

2.5-Endomethylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-phenylessigsäure (XX): Werden 35 g Vinylessigsäure mit 24 g Cyclopentadien 8 Stdn. im Rohr auf 175—180° erhitzt, so erhält man bei der Destillation des schwach gelb gefärbten, öligen Rohrinhalts im Vak. nach einem Vorlauf von unveränderter Vinylessigsäure und Dicyclopentadien bei 142—144°/13 mm das Addukt XX (18.4 g). Der Destillationsrückstand bildet ein Harz. Zur Gewinnung der reinen Säure wird die Hauptfraktion in warmer Natriumcarbonatlösung aufgenommen, von ungelöst gebliebenen Anteilen durch mehrfaches Ausäthern getrennt, die Säure durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers im Vak. destilliert. Dabei geht die 2.5-Endomethylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-phenylessigsäure ohne Vor- und Nachlauf bei 137—139°/12 mm über.

Katalytische Hydrierung zur 2.5-Endomethylen-hexahydro-phenylessigsäure (XXII): 6 g gereinigte Säure werden in Essigester als Lösungsmittel und Platinoxyd als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist in 40 Min. beendet. Nach der Filtration vom Katalysator und Abdampfen des Lösungsmittels wird die hydrierte Säure (XXII) im Vak. destilliert. Sdp.<sub>13</sub> 141—142°. Ausb. 5.3 g.

Säurechlorid: 4.6 g Säure (XXII) werden in einem Claisen-Kolben mit einem Überschuß von Thionylchlorid übergossen. Dabei setzt bereits in der Kälte lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein, die nach etwa 1 Stde. zum Stillstand kommt. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Vak. destilliert. Dabei geht das Säurechlorid bei 94—95°/13 mm als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 4.5 g.

Anilid: Unter Eiskühlung werden 2.4 g Säurechlorid mit 2.6 g Anilin portionsweise versetzt. Dabei scheidet sich das Anilid gemeinsam mit Anilinchlorhydrat als feste Krystallmasse ab. Durch Auslaugen mit Wasser wird vom letzteren getrennt und das zurückbleibende Anilid durch Umkrystallisieren aus Acetonitril gereinigt. Es bildet lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 138°.

3.919 mg Sbst.: 11.26 mg CO<sub>2</sub>, 3.00 mg H<sub>2</sub>O. — 3.685 mg Sbst.: 0.198 ccm N (23° 757 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 78.6, H 8.3, N 6.1. Gef. C 78.4, H 8.6, N 6.2.

Amid: Unter Eiskühlung wird das Säurechlorid tropfenweise in konz. Ammoniak eingetragen. Unter heftiger Reaktion erfolgt die Abscheidung des Amids. Es wird abgesaugt, mit Wasser ausgelaugt und aus Acetonitril umkrystallisiert. Schmp. 160°.

3.581 mg Sbst.: 9.290 mg CO<sub>2</sub>, 3.140 mg H<sub>2</sub>O. — 3.156 mg Sbst.: 0.258 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 70.6, H 9.8, N 9.1. Gef. C 70.8, H 9.8, N 9.4.

#### Addition von Allylcyanid an Cyclopentadien.

2.5-Endomethylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-phenylelessigsäure-nitril (XXI): 15 g Allylcyanid werden mit 12 g Cyclopentadien 12 Stdn. im Rohr auf 170—180° erhitzt. Der Rohrinhalt, ein fast farbloses Öl, wird im Vak. destilliert. Dabei geht ohne Vorlauf von Dicyclopentadien von 89—93°/11 mm das Addukt aus den Komponenten als stark lichtbrechendes farbloses Öl über, das einen starken, an Nelkenöl erinnernden Geruch besitzt. Ausb. 18 g.

Bei der Fortsetzung der Vak.-Destillation gehen nach einem kleinen Zwischenlauf (2 g) bei 165° noch 1.5 g eines zweiten Adduktes XXIV über, das 2 Mol. Cyclopentadien auf 1 Mol. Allylcyanid enthält.

Hydrotriazol von Fraktion I: Das Hydrotriazol entsteht glatt aus dem Addukt und der molaren Menge Phenylazid. Schmp. 174—175° (aus Essigester).

4.288 mg Sbst.: 11.23 mg CO<sub>2</sub>, 2.45 mg H<sub>2</sub>O. — 3.115 mg Sbst.: 0.596 ccm N (22°, 749 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 71.4, H 6.3, N 22.2. Gef. C 71.4, H 6.4, N 21.8.

Hydrotriazol von Fraktion II: Phenylazid wird von Addukt II ebenfalls glatt unter Bildung des entsprechenden Hydrotriazols addiert. Schmp. 202—203° (aus Essigester).

5.109 mg Sbst.: 14.09 mg CO<sub>2</sub>, 3.29 mg H<sub>2</sub>O. — 5.137 mg Sbst.: 0.799 ccm N (23°, 750 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 75.5, H 6.9, N 17.6. Gef. C 75.2, H 7.2, N 17.7.

Katalytische Hydrierung des Cyclopentadien—Allylcyanid-Adduktes: 25.7 g Addukt werden in Essigester mit Platinoxid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei wird die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge in 7 Stdn. aufgenommen. Nach Filtration vom Katalysator und Entfernung des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand im Vak. fraktioniert. Dabei erhält man das hydrierte Addukt XXIII bei 103—105°/14 mm als farblose Flüssigkeit, die wie die nichthydrierte Verbindung den charakteristischen, an Nelkenöl erinnernden Geruch besitzt.

Überführung des 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylchlorids (XIII) in die 2.5-Endomethylen-hexahydro-phenylelessigsäure (XXII).

Zu einem Gemisch von 3.5 g mit Jod angeätzten Magnesiumspänen und 40 g absol. Äther werden zur Einleitung der Grignardierung einige Tropfen Jodäthyl gegeben und dann 20 g Chlorid portionsweise nachgetragen. Die Umsetzung verläuft glatt und wird durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. In die mit Eis-Kochsalz gekühlte Grignard-Lösung wird alsdann Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und die Reaktionsmasse 24 Stdn. unter Kohlensäure sich selbst überlassen. Beim Zugeben von Eis und 5-n. Salzsäure scheidet sich die 2.5-Endomethylen-hexahydro-phenylelessigsäure als Öl ab. Sie wird in Äther aufgenommen und im Vak. destilliert. Sdp.<sub>12-13</sub> 143°. Ausb. 12.2 g.

Säurechlorid: Wie oben beschrieben, werden 11.7 g der so gewonnenen Säure in das Säurechlorid übergeführt. Sdp.<sub>12</sub> 95—96°. Ausb. 10.7 g.

Anilid und Amid: Eine Probe des Säurechlorides wird nach der oben, S. 1955, gegebenen Vorschrift in das Anilid und eine zweite in das Amid übergeführt. Schmp. des Anilids 137°, Schmp. des Amids 161°. Anilid und Amid geben, mit den oben beschriebenen Präparaten gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Überführung des 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylbromids (XIV) in die 2.5-Endomethylen-hexahydro-phenylelessigsäure (XXII).

20 g Bromid wurden nach der oben beim Chlorid gegebenen Vorschrift in die Säure übergeführt. Sdp.<sub>12</sub> 139—140°. Ausb. 13.6 g.

Säurechlorid, Anilid und Amid: 7.3 g Säure gaben 5.4 g Chlorid vom Sdp.<sub>15</sub> 101—102°. Anilid (Schmp. 136°) und Amid (Schmp. 159°) geben im Gemisch mit den oben beschriebenen Präparaten keine Schmelzpunktsdepression.

### Verseifung

des 2.5 Endomethylen-hexahydro-phenylelessigsäure-nitrils.

3.5 g Nitril werden mit konz. Salzsäure und Eisessig als Lösungsmittel im Rohr 8 Stdn. auf 170° erhitzt. Die vor dem Erhitzen homogene Rohrfüllung hat sich nun geschichtet und in der wäßrigen Phase Ammoniumchloridkrystalle abgeschieden. Der Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, getrocknet und im Vak. destilliert. Nach einem im wesentlichen aus Essigsäure bestehenden Vorlauf geht bei 137—140°/12—13 mm die 2.5-Endomethylen-hexahydro-phenylelessigsäure als farbloses dickes Öl über.

4.6 g der so gewonnenen Säure werden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt. Das hieraus dargestellte Anilid (Schmp. 137°) sowie das Amid (Schmp. 160°) geben, mit Präparaten anderer Herkunft gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes.

Abbau der 2.5-Endomethylen-hexahydro-phenylelessigsäure (XXII) zum 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzylamin (XVIII).

4.2 g frisch destilliertes Säurechlorid (Sdp.<sub>16</sub> 98—100°) werden in trockenem Benzol gelöst und mit 2 g nach Nelles<sup>10)</sup> präpariertem Natrium-

<sup>10)</sup> B. 65, 1345 [1932].

azid versetzt. Die Umsetzung wird durch kurzes Anwärmen auf dem Wasserbade ausgelöst und nach dem Abklingen der Stickstoffabspaltung durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen zum Sieden zu Ende geführt. Alsdann wird die Benzolschicht mit konz. Salzsäure unterschichtet und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man trennt von der Benzolschicht und erhält aus der wäßrigen Phase das salzsaure Amin in bekannter Weise.

Harnstoff: Schmp. 120°. Gemisch 1:1 mit Harnstoff aus dem Amin. Schmp. 120—121°.

#### 5) Diensynthesen mit Allylsenföln und mit Eugenol.

##### Addition von Cyclopentadien an Allylsenföln (XXVI).

10 g Allylsenföln werden im Rohr mit 6.5 g Cyclopentadien 12 Stdn. auf 145—155° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches im Vak. wird nach einem Vorlauf das Addukt (XXVI) aus den Komponenten bei 120—123°/12 mm als helles, intensiv nach Dill riechendes Öl erhalten.

##### Addition von Phenylazid; Hydrotriazol (XXVIII).

Versetzt man eine Probe des Öles mit der äquivalenten Menge Phenylazid, so scheidet sich das Hydrotriazol nach 2 Tagen krystallinisch ab. Schmp. 116—117° (aus Essigester).

4.851 mg Sbst.: 11.35 mg CO<sub>2</sub>, 2.38 mg H<sub>2</sub>O. — 4.253 mg Sbst.: 0.739 ccm N (23°, 751 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 63.4, H 5.6, N 19.7. Gef. C 63.8, H 5.5, N 19.8.

##### Addition von 2.3-Dimethyl-butadien an Allylsenföln.

14 g Allylsenföln werden mit 13 g techn. 2.3-Dimethyl-butadien im Rohr 12 Stdn. auf 145—155° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches unter 12 mm werden bis 66° 10 g eines Gemisches der unveränderten Ausgangssubstanzen wiedererhalten. Nach einem Zwischenlauf von 2 g geht dann bei 137—138° das Additionsprodukt aus den Komponenten als intensiv nach Knoblauch riechendes Öl über.

##### Addition von Cyclopentadien an Eugenol (XXVII).

67 g Eugenol (Sdp.<sub>10</sub> 118°) werden mit 27 g Cyclopentadien 8 Stdn. auf 170—180° im Rohr erhitzt. Bei 11 mm werden von 118—130° 45 g des Ausgangsmaterials wiedererhalten. Unter 0.1 mm erhält man dann von 138—143° 20 g des Adduktes XXVII als farbloses Öl, das alsbald krystallinisch erstarrt. Schmp. 35° (aus Petroläther).

4.425 mg Sbst.: 12.72 mg CO<sub>2</sub>, 3.16 mg H<sub>2</sub>O. — 5.811 mg Sbst.: 6.03 mg AgJ.  
C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.3, H 7.8, —OCH<sub>3</sub> 13.5. Gef. C 78.4, H 8.0, —OCH<sub>3</sub> 13.7.

Addition von Phenylazid; Hydrotriazol (XXIX): Eine Probe des Adduktes wird in Essigester mit der molaren Menge Phenylazid stehen gelassen. Dabei scheidet sich nach einigen Stunden das Hydrotriazol krystallinisch ab und wird aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 210—211°.

4.728 mg Sbst.: 12.52 mg CO<sub>2</sub>, 2.87 mg H<sub>2</sub>O. — 3.936 mg Sbst.: 0.424 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 72.2, H 6.6, N 12.0. Gef. C 72.2, H 6.8, N 12.4.