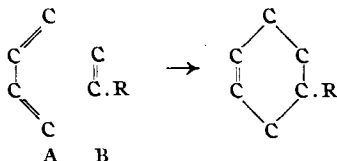


406. Kurt Alder, Hans Ferdinand Rickert und Erwin Windemuth: Zur Kenntnis der Dien-Synthese, X. Mitteil.: Über die Dien-Synthese mit α,β -ungesättigten Nitrokörpern, Sulfonen und Thio-Äthern.

[Aus d. Wissenschaftl. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, u. aus d. Chem. Institut d. Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1938.)

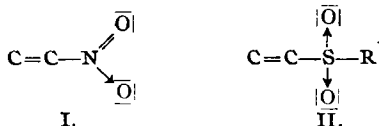
Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Geschwindigkeit, mit der die Addition eines Diens A an eine Olefin(bzw. Acetylen)-Komponente B unter Sechsringbildung vor sich geht, außerordentlich stark von der Natur des Substituenten R abhängt:



Bei den bis vor kurzem ausschließlich verwandten Olefinen leitete sich R von einer der drei Gruppen C:C, C:O und C:N ab, und die Konjugation eines ungesättigten Substituenten zu der addierenden Doppelbindung galt als notwendige Voraussetzung für die Eignung eines Olefins (bzw. Acetylens) zu Diensynthesen. Maleinsäure, Chinon und Acrolein mit der Gruppierung C:C:C:O, die Nitrile α,β -ungesättigter Säuren mit der Anordnung C:C:C:N und das Butadien, das Cyclopentadien sowie das $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien mit dem Strukturelement C:C:C:C galten als Prototypen solcher „aktiver Olefine“.

Erst in jüngster Zeit konnte der Nachweis dafür erbracht werden, daß die Eignung von Olefinen zu Diensynthesen keineswegs notwendig an diese konstitutiven Voraussetzungen gebunden ist¹⁾. Diese Erkenntnis hat sich in mehrfacher Hinsicht als ausbaufähig erwiesen und eröffnet — wie im einzelnen noch zu zeigen sein wird — einer weiteren Entwicklung der Dien-synthese bedeutsame Aussichten.

Die vorliegende Arbeit stellt einen neuen Beitrag zur Kenntnis der Olefinkomponente bei Diensynthesen vor und behandelt die Frage, ob beim Übergang von den Systemen C:C:C:O, C:C:C:N und C:C:C:C zu den α,β -ungesättigten Nitrokörpern C:C:NO₂ und den α,β -ungesättigten Sulfonen C:C.SO₂.R das Anlagerungsvermögen für Diene erhalten bleibt, und ob diese Vorgänge nach dem Schema der 1.4-Addition vor sich gehen. Diese Frage erschien uns nicht zuletzt wegen der in den Substituenten —NO₂ und —SO₂R herrschenden Bindungsverhältnisse von Interesse zu sein. Nach neueren Anschauungen²⁾ stellt die NO₂-Gruppe eine Kombination von einem doppelt und einem semipolar an den Stickstoff gebundenen Sauerstoffatom vor. In der Gruppe —SO₂R dagegen sind beide Sauerstoffatome „semipolar“ an den Schwefel gebunden:



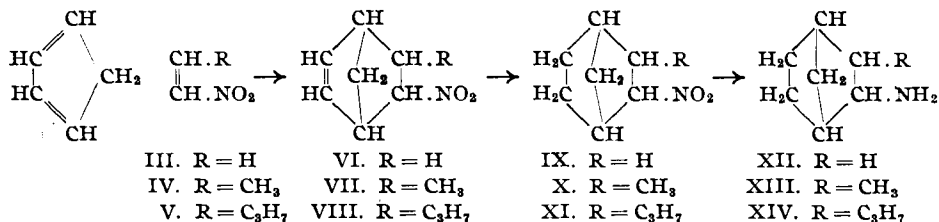
¹⁾ Alder u. Rickert, B. **71**, 373 [1938]; Alder u. Windemuth, B. **71**, 1939 [1938].

²⁾ Vergl. z. B. B. Eistert, „Tautomerie u. Mesomerie“, Enke, Stuttgart [1938].

Liegt also bei den Nitroverbindungen I formal noch eine Konjugation von zwei Doppelbindungen vor, so ist dies bei den Sulfonen II nicht mehr der Fall. Eine sichere Voraussage über das Verhalten beider Gruppen als Olefinpartner bei Diensynthesen war nach den bisher vorliegenden Erfahrungen nicht möglich.

I) Diensynthesen mit α,β -ungesättigten Nitrokörpern.

Beim Studium der Umsetzung von Nitro-äthylen $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{NO}_2$ (III)³⁾, Nitro-propylen $\text{H}_3\text{C}:\text{CH}:\text{CH}.\text{NO}_2$ (IV) und Nitro-amylen $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}.\text{NO}_2$ (V) mit Cyclopentadien wurde gefunden, daß alle drei Nitrokörper bei 100—110° glatt und mit vorzüglicher Ausbeute den Kohlenwasserstoff addieren. Die Addukte VI, VII, VIII nehmen bei der katalytischen Reduktion mit großer Leichtigkeit die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf und gehen dabei in die gesättigten Nitrokörper IX, X, XI über, die dann ihrerseits bei der Reduktion mit Zn-Staub und Eisessig erwartungsgemäß die gesättigten Amine XII, XIII, XIV liefern:



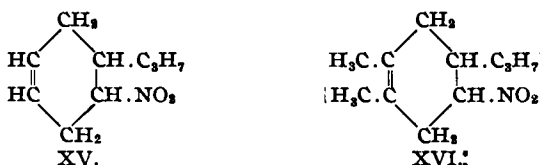
Die Konstitutionsermittlung ist im einfachsten Fall des Nitro-äthylens durchgeführt worden. Das aus dem Addukt VI erhaltene gesättigte Amin erwies sich als identisch mit dem bereits beschriebenen und in seiner Konstitution feststehenden *endo*-Norbornylamin (XIX)⁴⁾. Durch diese Feststellung ist die Konstitution des gesättigten Nitro-körpers als eines 2-Nitro-norbornylans IX und hiermit wiederum auch die des ungesättigten Adduktes eines Nitro-norbornylens VI exakt festgelegt. Die Addition von Cyclopentadien an das Nitro-äthylen ist eine Diensynthese. Das Nitro-äthylen verhält sich also bei Dien-Additionen wie das Acrolein $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CHO}$ und die Acrylsäure $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$.

Da sich der entsprechende Vorgang auch bei den substituierten Nitro-äthylenen beim Nitro-propylen (IV) und beim Nitro-amylen (V) unter denselben äußeren Bedingungen abspielt und die Addukte ihrem Verhalten nach dem Nitro-äthylen-Addukt völlig gleichen, so besteht kein Zweifel, daß auch jene Anlagerungen Diensynthesen vorstellen. Die Addukte besitzen die Konstitutionen eines 3-Methyl-2-nitro-norbornylens-(5) (VII) bzw. eines 3-Propyl-2-nitro-norbornylens-(5) (VIII); ihre Hydrierungsprodukte sind als 3-Methyl-2-nitro-norbornylan (X) bzw. 3-Propyl-2-nitro-norbornylan (XI) anzusprechen, und die hieraus durch Reduktion der Nitrogruppen erhaltenen gesättigten Amine sind das 3-Methyl-2-amino-norbornylan (XIII) bzw. das 3-Propyl-2-amino-norbornylan (XIV).

³⁾ Dargestellt nach Wieland u. Sakellarios, B. 52, 898 [1919].

⁴⁾ Vergl. die weiter unten am Ende dieses Absatzes folgenden Ausführungen.

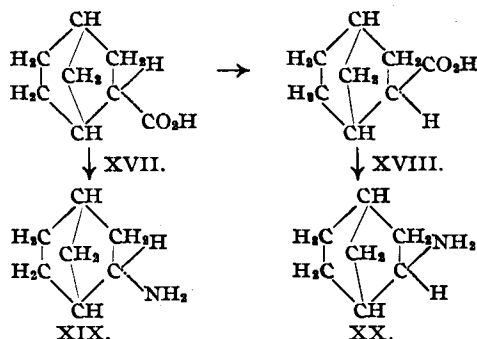
An Stelle von Cyclopentadien können auch acyclische Diene für Anlagerungen an Nitro-olefine Verwendung finden. So führen z. B. die Additionen von Butadien bzw. 2.3-Dimethyl-butadien an Nitro-amylen zu den Nitro-cyclohexen-Abkömmlingen XV bzw. XVI, die ihrerseits wiederum in die entsprechenden (gesättigten und ungesättigten) Amine überführt werden können:



Die präparative Bedeutung der bisher mitgeteilten Beobachtungen für die Darstellung von ungesättigten und gesättigten alicyclischen Nitroverbindungen und den entsprechenden Aminen liegt bei der Variationsfähigkeit der Komponenten auf der Hand. Auch die Abwandlungsfähigkeit der Nitroverbindungen zu Oximen und Hydroxylamin-Derivaten erschließt dem Aufbau von alicyclischen Kombinationen weitere Möglichkeiten.

Wie bei jeder Diensynthese mit cyclischen Dienen so taucht auch bei denjenigen des Cyclopentadiens mit α,β -ungesättigten Nitroverbindungen die Frage nach dem sterischen Verlauf der Addition auf. Wir haben sie für den einfachsten Fall, für die Anlagerung des Nitro-äthylens, bearbeitet und können sie dahin beantworten, daß die Addition im Rahmen derjenigen Gesetzmäßigkeiten verläuft, die für den sterischen Ablauf von Diensynthesen allgemein gelten. Zunächst konnte gezeigt werden: Das Addukt von Nitro-äthylen und Cyclopentadien ist sterisch einheitlich, denn es liefert bei der Hydrierung der Doppelbindung und der Reduktion der Nitro- zur Amino-Gruppe ein sterisch einheitliches Norbornylamin.

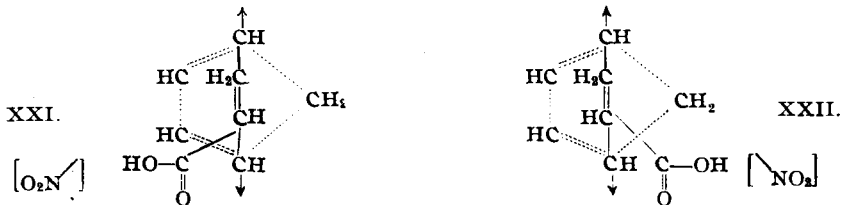
Durch die Untersuchungen von Alder und Stein⁵⁾ sind die beiden möglichen Stereoisomeren dieses Norbornylamins (XII) bekannt, die *endo*- (XIX) und die *exo*-Form (XX). Sie entstehen durch Curtiuschen Abbau aus der *endo*- bzw. *exo*-Form der 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzoesäure. Die *endo*-Form (XVII) der Säure entsteht bezeichnenderweise durch Addition von Acrylsäure an Cyclopentadien und nachfolgende Hydrierung des Adduktes, während das *exo*-Isomere (XVIII) durch nachträgliche Umlagerung der Carboxylgruppe daraus erhalten wird:



⁵⁾ A. 514, 215 [1934]; vergl. auch A. 525, 196ff. [1936].

Für die Kenntnis des sterischen Verlaufs der Diensynthese des Nitro-äthylens mit Cyclopentadien ist es nun von grundlegender Bedeutung, daß das aus dem Addukt VI ausschließlicly entstehende Amin XII der *endo*-Reihe angehört, d. h. Acrylsäure und Nitro-äthylen addieren nach dem gleichen sterischen Schema.

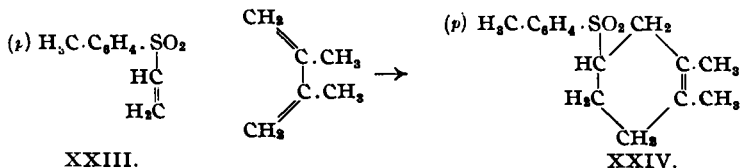
Die Wirkung der Carboxylgruppe ließ sich dahin kennzeichnen, daß die Diensynthese aus einer Orientierung XXI mit „maximaler Häufung der Doppelbindungssysteme beider Partner“ erfolgt und nicht aus einer „Anordnung geringster Dichte“ (XXII)⁶⁾. Nach den oben dargelegten Ableitungen gilt das gleiche für die Diensynthese des Nitro-äthylens:



Der sterische Verlauf der Addition von Acrylsäure ist nur der Spezialfall einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit, die nicht nur die α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen umfaßt, sondern die kürzlich auf Verbindungen vom Typus des Allylalkoholes $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$ ausgedehnt worden ist, wo für die Orientierung nicht mehr die C:O-Doppelbindung, sondern die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms verantwortlich gemacht worden sind⁷⁾. Das sterische Verhalten der Nitro-Gruppe liegt ganz im Sinne der bisher vorliegenden Erfahrungen, da sich — wie die Formulierung (I) erkennen läßt — hier beide Momente, Doppelbindung und einsame Elektronenpaare, gleichsinnig auswirken müssen.

II) Diensynthesen mit α, β -ungesättigten Sulfonen.

Die eingangs angestellten Überlegungen haben uns veranlaßt, als Ergänzung zu den α, β -ungesättigten Nitro-olefinen auch α, β -ungesättigte Sulfone als Olefinkomponenten für die Diensynthesen zu verwenden. Dabei hat sich ergeben, daß bei Temperaturen von 140—150° auch diese Verbindungsklasse Diene nach dem Schema der Diensynthese addieren. So gibt das *p*-Tolylvinyl-sulfon (XXIII), das durch Oxydation des *p*-Tolylvinyl-thio-äthers (XXXV) mit Wasserstoffperoxyd erhalten wird⁸⁾, mit 2,3-Dimethyl-butadien ein Addukt, dem wir die Konstitution XXIV eines *p*-Tolyl-dimethyl-cyclohexenyl-sulfones zuschreiben:

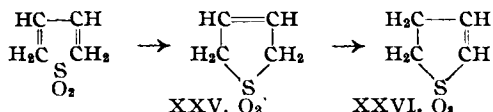


⁶⁾ Vergl. die Zusammenfassung bei Alder u. Stein, *Angew. Chem.* **50**, 510 [1937].

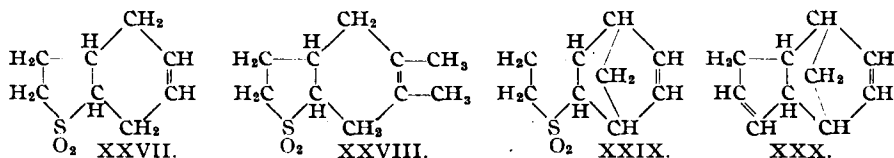
⁷⁾ Alder u. Windemuth, *B.* **71**, 1945ff. [1938].

⁸⁾ *C.* **1936** I, 1504.

Als zweites α,β -ungesättigtes Sulfon haben wir ein cyclisches, das Δ^2 -Butadien-sulfon (XXVI), zu Dien-Additionen herangezogen. Es entsteht durch Verlagerung der Doppelbindung⁹⁾ aus dem Δ^3 -Butadien-sulfon (XXV), dem Additionsprodukt von SO_2 an Butadien:

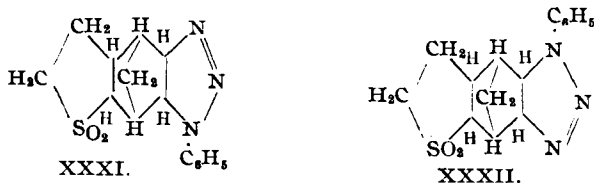


Auch das Δ^2 -Butadien-sulfon addiert erwartungsgemäß bei etwa 150° Diene. Wir konnten die Addukte mit Butadien, 2,3-Dimethyl-butadien und Cyclopentadien isolieren und legen ihnen die Konstitutionen XXVII, XXVIII und XXIX von Sulfonen partiell hydrierter Thionaphthene bei:



Bei einem Vergleich des Adduktes XXIX mit dem Dicyclopentadien XXX springt die Gleichheit im Aufbau beider Systeme in die Augen. Dieser Analogie in der Struktur entspricht auch eine weitgehende Ähnlichkeit beider Verbindungen in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten. Wie das Dicyclopentadien bildet auch das Addukt XXIX eine farblose campherartige Masse, und wie der Kohlenwasserstoff addiert auch sein schwefelhaltiges Analogon XXIX als Abkömmling des Bicyclo-[1.2.2]-heptens mit großer Leichtigkeit Phenylazid unter Hydrotriazolbildung.

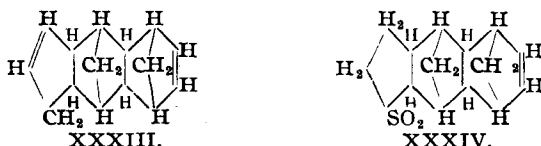
Im Falle des Adduktes XXIX bringt es die unsymm. Lage der SO_2 -Gruppe zur Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung mit sich, daß die Anlagerung von Phenylazid zu zwei isomeren Hydrotriazolen XXXI und XXXII führt:



Besonders eindrucksvoll tritt die Parallele im Verhalten des Sulfon-Cyclopentadien-Adduktes XXIX zu demjenigen des Dicyclopentadiens XXX

⁹⁾ Während dieser Übergang beim „Isopren-sulfon“ und anderen „Dien-sulfonen“ bereits durchgeführt und eingehend studiert worden ist (Dtsch. Reichs-Pat. 236386; Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] 127, 307 [1930] u. 131, 289 [1931]; Staudinger, Dtsch. Reichs-Pat. 506839; Backer u. Strating, C. 1935 I, 3135; Backer, Strating u. Zuithoff, C. 1937 I, 1410; Böeseken u. E. de Roy van Zuydewijn, C. 1937 II, 4029), ist die Isomerisation des „Butadien-sulfons“ in der Literatur noch nicht beschrieben. Sie ist im Leverkusener Hauptlaboratorium von Hrn. Dr. Delfs ausgeführt worden, dem wir die freundliche Überlassung des für unsere Versuche verwandten Präparates verdanken.

darin hervor, daß es uns gelungen ist, den Übergang des Dicyclopentadiens XXX in das Tricyclopentadien XXXIII auch beim Sulfon-Cyclopentadien-Addukt XXIX durchzuführen und so zu dem Sulfon XXXIV zu gelangen:

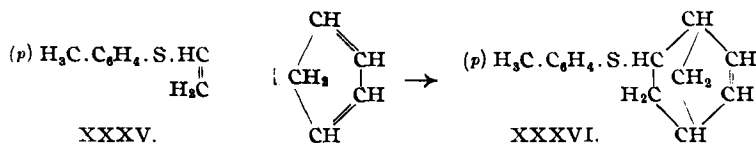


Diese lückenlose Analogie im Verhalten läßt keinen Zweifel daran aufkommen, daß die Addition von Cyclopentadien an das Δ^2 -Butadien-sulfon XXVI genau wie die Bildung des Dicyclopentadiens aus dem Monomeren eine Diensynthese vorstellt. Das gleiche gilt mithin auch für die Additionen von Butadien und 2.3-Dimethyl-butadien an das cyclische Sulfon XXVI, die zu XXVII bzw. XXVIII führen.

III) Diensynthesen mit α,β -ungesättigten Thio-äthern.

Die Feststellung, daß α,β -ungesättigte Sulfone Diene nach dem Schema der Diensynthese addieren, hat uns veranlaßt, noch einen Schritt weiterzugehen und in diesem Zusammenhang schließlich auch ungesättigte Thioäther zu untersuchen, deren Doppelbindung in Nachbarschaft zum Schwefel steht.

Wir haben diese Kombination von Addenden an dem Beispiel der Addition von Cyclopentadien an den *p*-Tolyl-vinyl-thioäther (XXXV)¹⁰ geprüft und gefunden, daß auch in diesem Fall bei 180—190° die Addition der Komponenten eintritt und zu XXXVI führt:



Wir wollen im Rahmen dieser Untersuchungen noch nicht näher auf diesen Fall eingehen, sondern ihn in einer späteren Arbeit in einem allgemeinen Zusammenhang abhandeln, der sich aus den folgenden Überlegungen ergibt. Wie bei den kürzlich mitgeteilten¹¹) Diensynthesen mit Allylverbindungen vom Typ C:C.X (X = OH, Cl, Br, J usw.) liegt auch bei den Sulfonen und besonders deutlich bei den Thioäthern der Fall vor, daß eine isolierte Doppelbindung ohne Nachbarschaft einer ungesättigten Gruppe (C:O, C:C, C:N) zu Diensynthesen befähigt ist. Es liegt auf der Hand, daß gerade der Typus C:C.X mit einer einfachen polaren Gruppe an der addierenden Doppelbindung zu einer Erweiterung des vorliegenden Materials und einem vollständigen Ausbau unserer Kenntnisse über die Olefinkomponente bei Diensynthesen hindrängt. Die hierzu notwendigen Experimentalarbeiten

¹⁰) Reppe u. Nicolai, C. 1936 I, 642.

¹¹) Alder u. Windemuth, B. 71, 1939 [1938].

sind bereits abgeschlossen, und wir hoffen, in Kürze eine vollständige Systematik dieser Verbindungstypen geben zu können.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, insbesondere dem Leiter des wissenschaftl. Hauptlaboratoriums, Hrn. Dr. Otto Bayer, sind wir für die freundliche Förderung dieser Untersuchung zu großem Danke verpflichtet. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung der Arbeit bestens zu danken.

Beschreibung der Versuche.

1) Addition von Cyclopentadien an Nitro-äthylen (III).

2-Nitro-norbornylen (VI): 2 g Nitro-äthylen (III) werden in absolut ätherischer Lösung mit 10 g Cyclopentadien im Rohr 8 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Bei der Destillation des Rohrinhaltes im Vak. erhält man bis 65°/15 mm einen aus Dicyclopentadien bestehenden Vorlauf, der schon wenig Additionsprodukt VI enthält. Das 2-Nitro-norbornylen geht dann von 70—90°/15 mm als farblose Flüssigkeit über, die sofort in der Vorlage erstarrt.

Katalytische Hydrierung zum 2-Nitro-norbornylan (IX): Vorlauf und Hauptfraktion werden in Eisessiglösung mit Platinoxid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei wird die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge glatt in kurzer Zeit aufgenommen. Das so erhaltene 2-Nitro-norbornylan (IX) wird direkt weiter verarbeitet.

Reduktion zum Norbornylamin (XII): Das vom Katalysator befreite Hydrierungsgut wird ohne vorherige Destillation mit Eisenpulver versetzt und unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei erstarrt der Kolbeninhalt alsbald zu einer Paste, die mit der gerade nötigen Menge Wasser wieder in Lösung gebracht wird. Zur Vollendung der Reduktion wird noch etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stde. weiter erhitzt. Nachdem man nun das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure versetzt hat, entfernt man die neutralen Anteile durch Wasserdampfdestillation. Hierauf wird alkalisch gemacht, das in Freiheit gesetzte Norbornylamin (XII) mit Wasserdampf abgetrieben und in einer mit verd. Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wird im Vak. zur Trockne gedampft und hinterläßt dabei einen farblosen Salzurückstand, der in der gerade ausreichenden Menge Methanol aufgenommen wird. Aus dieser Lösung bringt man durch Zusatz von Essigester das salzsaure Norbornylamin zur Abscheidung. Es bildet glänzende Blättchen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Essigester den bereits früher¹²⁾ für das salzsaure *endo*-Norbornylamin gefundenen Schmelzpunkt von 295° zeigen.

Pikrat: Eine konzentrierte wäßrige Lösung des salzsauren Norbornylamins wird mit der äquivalenten Menge einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Dabei scheidet sich das Pikrat des *endo*-Norbornylamins sofort krystallinisch ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man es in prächtigen gelben Spießen, die bei 180—181° schmelzen. Mit dem Pikrat des *endo*-Norbornylamins (Schmp. 179—180°) anderer Herkunft¹³⁾ gemischt, gibt es keine Depression, während das Gemisch mit dem Pikrat des *exo*-Norbornylamins (Schmp. 179°) eine Depression von etwa 17° ergibt.

¹²⁾ Alder u. Stein, A. 514, 225 [1934].

¹³⁾ Alder u. Stein, A. 525, 220 [1936].

2) Addition von Cyclopentadien an Nitro-propylen (IV):

3-Methyl-2-nitro- Δ^5 -norbornylen (VII): Man erhitzt im Rohr 18 g Nitro-propylen (IV), 15 g Cyclopentadien und 10 g Eisessig 8 Stdn. auf 113°. Bei der Destillation der braungefärbten Rohrflüssigkeit im Vak. erhält man nach einem aus Dicyclopentadien bestehenden Vorlauf das Additionsprodukt aus den Komponenten (VII) als schwach gelb gefärbtes Öl vom Sdp.₁₄: 94—95°: Ausb. 17.5 g.

Katalytische Hydrierung zum 3-Methyl-2-nitro-norbornylan (X): 16.6 g Addukt werden in Eisessiglösung mit Platinoxid in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge ist in 3½ Stdn. beendet. Das hydrierte Addukt X bildet ein farbloses, schwach esterartig riechendes Öl und siedet bei 101° bis 102°/15 mm. Ausb. 15 g.

Reduktion zum Amin XIII: 4 g Nitroverbindung X werden in 30 g Eisessig, dem man einige Tropfen Wasser zusetzt, gelöst und mit 15 g Eisenpulver unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade versetzt. Dabei erstarrt die Reaktionsmasse zu einem Brei, der mit der gerade ausreichenden Menge Wasser wieder in Lösung gebracht wird. Zur Vollendung der Reduktion rührt man noch ½—1 Stde. weiter. Nun versetzt man den Kolbeninhalt mit festem Ätznatron bis zur stark alkalischen Reaktion, treibt das freie Amin mit Wasserdampf über und fängt es in einer mit verd. Salzsäure beschickten Vorlage auf. Die Isolierung des salzsauren Amins gelingt nach der oben beim salzsauren Norbornylamin gegebenen Vorschrift. Es bildet Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Essigester bei 269° schmelzen. Ausb. 3 g.

Harnstoff: Der Harnstoff, der aus dem salzsauren Amin in üblicher Weise mit Kaliumcyanat erhalten wird, bildet seidenglänzende Blättchen und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Dioxan bei 203°.

4.315 mg Sbst.: 0.638 ccm N (23°, 753 mm).

$C_9H_{16}ON_2$ (168). Ber. N 16.7. Gef. N 16.9.

Pikrat: Das Pikrat der Base (XIII) krystallisiert aus Wasser in citronengelben Nadelchen und schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren unter Zusatz von etwas Tierkohle bei 202—203°.

3) Addition von Cyclopentadien an Nitro-amylen (V).

3-*n*-Propyl-2-nitro- Δ^5 -norbornylen (VIII): 15 g Nitro-amylen (V) werden mit 15 g Cyclopentadien und 10 ccm Benzol im Rohr 8 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. erhält man einen aus Dicyclopentadien bestehenden Vorlauf und dann von 122—125°/14 mm das gesuchte Addukt VIII als schwach gelbe Flüssigkeit, die einen fruchtartigen und zugleich dumpfen Geruch besitzt. Ausb. 17 g.

Katalytische Hydrierung zum 3-*n*-Propyl-2-nitro-norbornylan (XI): 17 g Addukt werden in Essigesterlösung mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt glatt. Das hydrierte Addukt XI siedet bei 126°/14 mm und bildet eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Ausb. 15 g.

Reduktion zum Amin (XIV): Die Reduktion zum Amin und die Isolierung des salzsauren Salzes erfolgt nach der oben beim Nitro-propylenaddukt gegebenen Vorschrift. Aus 5 g Nitroverbindung XI werden

4 g salzsaures Amin XIV erhalten. Es bildet weiche, filzige Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Essigester bei 223° schmelzen.

Pikrat: Das Pikrat der Base XIV krystallisiert aus Wasser in derben orangestichigen Prismen, die bei 176° schmelzen.

4.323 mg Sbst.: 8.005 mg CO₂, 2.241 mg H₂O. — 3.251 mg Sbst.: 0.409 ccm N (22°, 768 mm).

C₁₆H₂₂O₇N₄ (382). Ber. C 50.3, H 5.8, N 14.7. Gef. C 50.5, H 5.8, N 14.7.

4) Addition von Butadien an Nitro-amylen (V).

2-*n*-Propyl-1-nitro- Δ^4 -cyclohexen (XV): 10 g Nitro-amylen, 11 ccm Butadien und 0.1 g Hydrochinon werden 6 Stdn. im Rohr auf 100—110° erhitzt. Beim Öffnen der Rohre ist noch unverändertes Butadien vorhanden. Der Rohrinhalt wird in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit CaCl₂ getrocknet. Der beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird unter 15 mm destilliert; man erhält nach einem aus dimerem Butadien und unverändertem Nitro-amylen bestehenden Vorlauf bei 120° bis 125° das Addukt XV als schwach gelb gefärbtes Öl, das bei wiederholter Destillation im Vak. bei 118°/11 mm siedet.

5) Addition von 2.3-Dimethyl-butadien an Nitro-amylen:

2-*n*-Propyl-4.5-dimethyl-1-nitro- Δ^4 -cyclohexen (XVI): 16 g techn. 2.3-Dimethyl-butadien werden mit 20 g Nitro-amylen 6 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Der Rohrinhalt, ein dunkelgefärbtes Öl, wird in Äther aufgenommen. Man trocknet die ätherische Lösung mit CaCl₂, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Dabei erhält man das Addukt XVI als schwach gelb gefärbtes Öl, das bei wiederholter Destillation im Vak. bei 146—147°/12 mm siedet.

6) Addition von 2.3-Dimethyl-butadien an das *p*-Tolyl-vinyl-sulfon (XXIII).

5 g *p*-Tolyl-vinyl-sulfon (XXIII) werden in 10 ccm Benzol gelöst und mit 3 g 2.3-Dimethyl-butadien 10 Stdn. im Rohr auf 145—155° erhitzt.

Nachdem man das Lösungsmittel und etwas dimeres Dimethyl-butadien im Vak. abdestilliert hat, wird der Rückstand aus mittelsiedendem Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die Lösung scheidet das Addukt XXIV aus den Komponenten als farblose Krystallmasse ab, die zur Analyse noch einmal aus Ligroin umkrystallisiert wird und dann bei 82—83° schmilzt.

3.338 mg Sbst.: 8.300 mg CO₂, 2.201 mg H₂O. — 5.617 mg Sbst.: 4.790 mg BaSO₄.

C₁₅H₂₀O₂S (264). Ber. C 68.2, H 7.5, S 12.1. Gef. C 67.9, H 7.4, S 11.7.

7) Addition von Butadien an das Δ^2 -Butadien-sulfon (XXVI).

Eine Lösung von 5 g Δ^2 -Butadien-sulfon (XXVI) in 15 ccm Toluol wird mit 12 ccm Butadien 10 Stdn. im Rohr auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abdampfen vom Lösungsmittel und von dimerem Butadien wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Dabei erhält man bis etwa 120°/0.1 mm 1 g eines öligen Vorlaufes. Die Hauptmenge geht von 131—133°/0.1 mm über und erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse.

Dieses Rohprodukt ist noch durch etwas Ausgangssulfon verunreinigt, das sich durch Verreiben mit etwas Wasser leicht herauslösen läßt. Man

trocknet das Addukt und krystallisiert es aus Essigester unter Zusatz von mittelsied. Ligroin um. Farblose Krystalle vom Schmp. 94—95°.

5.970 mg Sbst.: 12.210 mg CO₂, 3.650 mg H₂O.

C₈H₁₈O₂S (172). Ber. C 55.8, H 7.0. Gef. C 55.8, H 6.8.

8) Addition von 2.3-Dimethyl-butadien an das Δ²-Butadien-sulfon (XXVI).

12 g Δ²-Butadien-sulfon werden mit 8.5 g 2.3-Dimethyl-butadien und 20 ccm Toluol 10 Stdn. im Rohr auf 145—155° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und der Rückstand unter 0.05 mm destilliert. Dabei erhält man bis 120° 3 g Vorlauf, von 121—135° 6 g eines Gemisches vom Ausgangssulfon und Anlagerungsprodukt und schließlich von 140—150° die Additionsverbindung XXVIII aus den Komponenten. Sie wird aus Essigester unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisiert und bildet dann farblose Krystalle vom Schmp. 96°.

3.969 mg Sbst.: 8.703 mg CO₂, 2.767 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₂S (200). Ber. C 60.0, H 8.0. Gef. C 59.8, H 7.8.

Da das Ausgangssulfon leicht in kaltem Wasser löslich ist, läßt es sich durch Verreiben mit Wasser aus der Zwischenfraktion herauslösen. Auf diese Weise können noch weitere 2 g der Additionsverbindung erhalten werden.

9) Addition von Cyclopentadien an das Δ²-Butadien-sulfon (XXVI).

5 g Δ²-Butadien-sulfon (XXVI) werden mit 15 ccm Toluol und 3 g Cyclopentadien 10 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Man dampft das Lösungsmittel im Vak. ab und destilliert den Rückstand unter 0.1 mm; dabei geht zunächst von 120—130° ein kleiner öliger Vorlauf über, dem von 135—145° die Hauptmenge (4 g), die das Addukt XXIX aus den Komponenten vorstellt, folgt. Es erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen, campherartigen Masse, die nach dem Abpressen auf Ton bei 141—142° schmilzt.

6.267, 6.302 mg Sbst.: 13.440, 13.520 mg CO₂, 3.700, 3.680 mg H₂O.

C₈H₁₂O₂S (184). Ber. C 58.7, H 6.5. Gef. C 58.5, 58.5, H 6.6, 6.5.

Die Verbindung XXIX ist in ihrem Aussehen dem Dicyclopentadien XXX sehr ähnlich und addiert wie dieses mit großer Leichtigkeit Phenylazid unter Bildung von zwei Hydrotriazolen, die weiter unten beschrieben werden.

Der bei der Destillation im Hochvakuum hinterbleibende Rückstand erstarrt beim Verreiben mit Essigester krystallinisch. Er wird abgesaugt und aus Essigester unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die Verbindung stellt das Additionsprodukt XXXIV von 2 Mol. Cyclopentadien an das Δ²-Butadien-sulfon XXVI vor. Sie schmilzt bei 218°.

3.802 mg Sbst.: 9.340 mg CO₂, 2.510 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₂S (250). Ber. C 67.2, H 7.2. Gef. C 67.0, H 7.4.

Hydrotriazole XXXI und XXXII: Das Addukt XXIX von 1 Mol. Cyclopentadien und 1 Mol. Δ²-Butadien-sulfon wird in Essigester gelöst und mit Phenylazid versetzt. Nach etwa 24 Stdn. ist die Reaktionsmasse krystallinisch erstarrt. Beim Aufkochen mit Essigester geht ein Anteil leicht in Lösung und krystallisiert nach dem Abfiltrieren und Erkalten der Lösung in Form von langen verfilzten Nadeln wieder aus, die bei 187—188° schmelzen.

4.542 mg Sbst.: 9.870 mg CO₂, 2.330 mg H₂O. — 2.870 mg Sbst.: 0.328 ccm N (22°, 764 mm).

C₁₅H₁₇O₂N₃S (303). Ber. C 59.4, H 5.6, N 13.9. Gef. C 59.3, H 5.7, N 13.3.

Der in Essigester schwerer lösliche Anteil krystallisiert aus Essigester in Form von derben, gekreuzten Prismen vom Schmp. 200° (Zers.).

4.546 mg Sbst.: 9.940 mg CO₂, 2.290 mg H₂O. — 2.860 mg Sbst.: 0.357 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₆H₁₇O₂N₃S (303). Ber. C 59.4, H 5.6, N 13.9. Gef. C 59.6, H 5.6, N 14.3.

10) Addition von Cyclopentadien an den *p*-Tolyl-vinyl-thioäther (XXXV).

Man erhitzt 100 g reinen *p*-Tolyl-vinyl-thioäther¹⁴⁾ im Autoklaven mit 45 g Cyclopentadien 15 Stdn. auf 180—190°.

Das Reaktionsprodukt wird unter 11 mm destilliert; dabei werden die folgenden Fraktionen erhalten:

I) 60—120° 26 g, II) 120—165°. 12 g, III) 165—180° 75 g.

Im Kolben verbleibt ein Destillationsrückstand von 22 g.

Die Fraktionen I und II bestehen im wesentlichen aus Dicyclopentadien und unverändertem *p*-Tolyl-vinyl-thioäther.

Fraktion III stellt das Anlagerungsprodukt XXXVI von Cyclopentadien an die *p*-Tolyl-vinyl-thioäther vor. Es wird zur Analyse noch einmal destilliert und siedet dann von 175—178°/11 mm.

4.828 mg Sbst.: 13.810 mg CO₂, 3.230 mg H₂O.

C₁₄H₁₆S (216). Ber. C 77.8, H 7.4. Gef. C 78.0, H 7.5.

407. Shin-ichiro Fujise: Synthesen in der Hexahydro-fluoren-Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan, u. d. Forschungsanstalt für Physik u. Chemie, Tokio, Japan.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der Verfasser über die Synthese von 2.3-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-fluoren (I) berichtet, wobei er aber damals das Keton nur in Form eines Gemisches von Stereoisomeren isoliert hat.

Die stereochemischen Verhältnisse in der Hexahydro-fluoren-Reihe sind bisher noch nicht studiert worden. Nach den schönen Arbeiten von W. Hückel²⁾ in der Reihe des Hydrindans kann man die Existenz einer Anzahl von Stereoisomerie-Fällen in der Hexahydro-fluoren-Reihe erwarten und auch die Schwierigkeiten erkennen, von denen die Isolierung aller möglichen Isomeren begleitet sein wird.

Dimethyl-hexahydro-fluorennoxim (II) enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome und außerdem eine C:N-Doppelbindung im Molekül, welche letztere *cis*- und *trans*-Isomerie verursacht; bei Dimethyl-hexahydro-fluorenylamin (III), das durch Reduktion des Ketoxims entsteht, tritt am C₉ eine weitere Asymmetrie auf.

Da die Gewinnung aller Isomere, wie dem Verfasser schien, zuviel Zeit und Mühe beanspruchte, wurde in der dieser Mitteilung zugrunde liegenden Arbeit mehr Wert auf die Isolierung einer stereochemisch reinen Substanz gelegt.

¹⁴⁾ C. 1936 I, 642.

¹⁾ B. 69, 2102 [1936].

²⁾ A. 451, 132 [1926]; 533, 1 [1937].