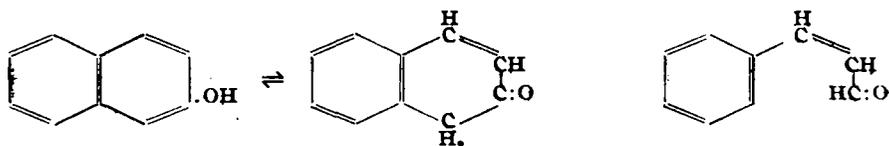


66. Johann-Christoph Salfeld: Über die Reaktion von β -Naphthol mit Dienen.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Allgem. Instituts gegen d. Geschwulstkrankheiten
im Rudolf-Virchow-Krankenhaus Berlin.]

(Eingegangen am 13. März 1940.)

Nach den Untersuchungen von Diels und Alder¹⁾ vermögen Kohlenstoffdoppelbindungen, die durch benachbarte ungesättigte Gruppen aktiviert sind, sich an Diene in 1,4-Stellung zu addieren. Besonders aktivierend wirken hierbei Carbonylgruppen oder konjugierte Kohlenstoffdoppelbindungen, so daß als typisch „dienophil“ Gruppierungen wie $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ oder $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ zustandekommen, die im Maleinsäureanhydrid, Chinon oder Isopren vorliegen. In weiteren Untersuchungen hat Alder²⁾ gezeigt, daß der Kreis der dienophilen Gruppierungen sich über die ursprüngliche Definition hinaus erweitern läßt und daß auch isolierte Doppelbindungen wie im Δ^3 -Vinyl-cyclohexen zur Addition an Diene befähigt sind. Die Doppelbindungen aromatischer Systeme, auf die die Definition der dienophilen Gruppierung formal zutrifft, haben sich bisher nicht zur Anlagerung an Diene verwenden lassen, während umgekehrt aromatische Verbindungen (ganz abgesehen von Anthracen und Derivaten) als Diene fungieren und Maleinsäureanhydrid addieren können³⁾. Es sollte möglich sein, geeignet substituierte aromatische Verbindungen zu finden, die sich an Diene addieren. Beim Phenol liegen keine experimentellen Anhaltspunkte für das Auftreten einer Carbonylform vor, während für β -Naphthol Reaktionen wie der Übergang in β -Naphthylamin durch Ammoniak und Ammoniumsulfid sich am besten mit der Annahme einer solchen Form formulieren lassen. Bei der Chlorierung kann die substituierte Carbonylform gefaßt werden⁴⁾. Die Δ^3 -Doppelbindung der Carbonylform des β -Naphthols liegt konjugiert zu einem Benzolring und zu einer Carbonylgruppe, ähnlich der reaktionsfähigen⁵⁾ Doppelbindung des Zimtaldehyds. Die Voraussetzungen für die Durchführung einer Diensynthese erscheinen also beim β -Naphthol gegeben.



Lettré⁶⁾ erhielt durch Erhitzen von β -Naphthol mit α -Phellandren ein Additionsprodukt von 1 Mol. β -Naphthol und 1 Mol. Phellandren mit der erwarteten Summenformel, ebenso bei der Reaktion mit Butadien. Im Verlauf meiner Arbeit habe ich weitere Addukte des β -Naphthols mit Cyclohexadien und mit Sorbinsäuremethylester dargestellt. β -Naphthol tritt also

¹⁾ A. 460, 99 [1928]; Alder, Die Methoden der Diensynthese, in Abderhalden, Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abteil. I, Teil 2/II₂, S. 3079.

²⁾ B. 71, 373 [1938]; A. 548, 1 [1939].

³⁾ Beispielsweise Perylen, B. 65, 846 [1932].

⁴⁾ Zincke, B. 21, 3384, 3541 [1888].

⁵⁾ A. 470, 89 [1929].

⁶⁾ Unveröffentlichte Versuche.

entsprechend den obigen Überlegungen mit Dienen zu Additionsprodukten zusammen; ich habe mich damit beschäftigt, festzustellen, ob es sich hierbei um eine echte Diensynthese handelt.

In der Literatur sind verschiedentlich Kondensationen von Phenolen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschrieben⁷⁾. Sie werden allerdings unter anderen Bedingungen durchgeführt, als sie Lettré anwendete. In allen beschriebenen Fällen wurde bei Raumtemperatur und bei Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Zinkchlorid, Schwefelsäure, *p*-Toluolsulfonsäure und Halogenwasserstoffsäuren gearbeitet. Auf diesem Wege wurden alkylierte Phenole und Phenoläther, meistens Gemische beider Verbindungsgruppen, erhalten, die wenig charakterisiert und meistens strukturell nicht ganz geklärt sind. Besonderer Erwähnung bedarf die Kondensation von Phenolen mit Dienen, die Claisen⁸⁾ unter Mitwirkung saurer Katalysatoren durchführte und die Chromanderivate lieferte.

Prinzipiell bestehen drei Möglichkeiten, nach denen β -Naphthol mit den Dienen reagieren kann: 1. kann Ätherbildung durch Anlagerung des Diens an die Hydroxylgruppe des β -Naphthols stattfinden, wie es bei den Kondensationen mit sauren Katalysatoren beobachtet wurde, 2. kann entsprechend einer echten Diensynthese ein neuer Ring angegliedert worden sein, wobei zwei Doppelbindungen aufgehoben werden und 3. kann eine Alkylierung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem C-Atom aus vorliegen. Der dritte Fall schließt zwei Möglichkeiten ein: das Wasserstoffatom kann aus dem Dien stammen, wie es bei der anomalen Diensynthese unter Wasserstoffverschiebung⁹⁾ auftritt, oder aus dem Naphthol entsprechend der Alkylierung der Phenole.

Die Reaktionsprodukte zwischen β -Naphthol und den Dienen lassen sich aus ihrer ätherischen Lösung nicht mit wäbr. Alkali ausschütteln. Davon wird bei ihrer Darstellung zur Abtrennung von überschüssigem β -Naphthol Gebrauch gemacht. Sie haben die Eigenschaften von Kryptophenolen¹⁰⁾; sie sind in wäbr. Alkali unlöslich, während sie von Claisen-Lauge¹¹⁾ gelöst werden. Die alkalischen Lösungen der Addukte fluorescieren ebenso wie die von β -Naphthol im ultravioletten Licht stark blau, während die Lösungen in organischen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwach blau fluorescieren. Das Vorliegen einer freien Hydroxylgruppe konnte weiter durch die Darstellung funktioneller Derivate gezeigt werden. Lettré hatte schon aus dem Phellandrenaddukt durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein nicht krystallisierendes Acetat dargestellt, das bei der Verseifung das Addukt zurücklieferte. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin war keine Umsetzung zu erzielen. In Fällen, in denen sich eine Benzoylierung schwer durchführen ließ, hat Brühl¹²⁾ sie erreicht, indem er die Substanz in Petroläther mit Natriumstaub und Benzoylchlorid längere Zeit kochte. Durch Kochen der ätherischen Lösung des Phellandrenadduktes mit überschüssigem Natrium

⁷⁾ Koenigs, B. **24**, 3899 [1891]; Wuyts, C. **1923** IV, 951; Hultsch, Angew. Chem. **51**, 920 [1938]; Simons u. Archer, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2952 [1938]; Spiegler u. Tincker, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1002 [1939].

⁸⁾ B. **54**, 200 [1921].

⁹⁾ Diels u. Alder, A. **486**, 211 [1933].

¹⁰⁾ Auwers, B. **89**, 3167 [1906].

¹¹⁾ Claisen, A. **418**, 96 [1919].

¹²⁾ B. **86**, 4273 [1903].

wird die Natriumverbindung in Lösung erhalten. Die Lösung fluoresciert stark blau. Sie scheidet bei der Zugabe der ätherischen Lösung eines Säurechlorids sofort Natriumchlorid ab; auf diese Weise ließ sich der *p*-Nitrobenzoesäureester bequem darstellen.

Die Summenformel $C_{16}H_{14}O_2$ des Reaktionsproduktes zwischen β -Naphthol und Sorbinsäuremethylester zeigt gegenüber einer einfachen Addition der Komponenten ein Defizit von CH_4O , d. h. es hat eine Abspaltung von Methanol stattgefunden. Durch Vergleich mit dem auf üblichem Wege dargestellten Sorbinsäureester des β -Naphthols wurde nachgewiesen, daß es sich in dem Addukt nicht um den einfachen Ester handelt. In dem Reaktionsprodukt ist außer einer Lactonbindung noch eine weitere Bindung der Komponenten vorhanden, die das Analogon zur Bindung in den anderen Dienen darstellt. Das Sorbinsäureaddukt löst sich nicht in wäßr. Alkali; wird es aber erst mit Methylalkohol. Kalilauge erwärmt (diese Lösung fluoresciert unter der Ultraviolettlampe stark blau), so wird es durch wäßr. Alkali nicht ausgefällt. Nach dem Ansäuern krystallisiert das ursprüngliche Addukt wieder aus. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat in Methylalkohol. Kalilauge wurde ein saurer Methyläther $C_{17}H_{18}O_3$ erhalten. Der Sorbinsäure- β -naphthylester geht beim Erhitzen nicht in das Anlagerungsprodukt über, d. h. primär wird sich der Sorbinsäuremethylester wie andere Diene an β -Naphthol anlagern und dann erst unter Methanol-Abspaltung in das Lacton übergehen. Der Sauerstoff des Naphthols liegt also in den Addukten noch in freier, veresterbarer (bzw. veresterter) Form vor. Mit Ketonreagenzien konnte in keinem Falle eine Umsetzung erzielt werden. Die Reaktionsprodukte sind also keine Äther.

Die Ergebnisse der katalytischen Hydrierung des Phellandrenadduktes schließen aus, daß sich bei der Addition des α -Phellandrens an β -Naphthol unter Aufhebung zweier Doppelbindungen ein neuer Ring gebildet hat; es hat also keine echte Diensynthese stattgefunden. Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle wurden insgesamt drei Mol. Wasserstoff aufgenommen, und zwar das erste Mol. bedeutend schneller. Durch rechtzeitige Unterbrechung der Hydrierung wurde ein Dihydroderivat, durch vollständige Hydrierung ein Hexahydroderivat erhalten. Beide Verbindungen konnten als freie Alkohole nicht krystallisiert erhalten werden; sie wurden in die gut krystallisierten *p*-Nitrobenzoesäureester übergeführt und auch als solche analysiert. Im Falle einer Diensynthese wäre als Endprodukt der Hydrierung (ohne den aromatischen Ring des β -Naphthols) ein Tetrahydroderivat zu erwarten gewesen. Daß in dem Phellandrenaddukt der β -Naphthol-Anteil noch in seiner ursprünglichen Form erhalten ist, zeigen die UltraviolettabSORptionsspektren¹³⁾ der *p*-Nitrobenzoate der verschiedenen Derivate im Vergleich zu denen des β -Naphthols und des ac. Tetrahydro- β -naphthols (s. Abbild.). Phellandrenaddukt und Dihydro-phellandrenaddukt stimmen mit β -Naphthol, Hexahydro-phellandrenaddukt stimmt mit ac. Tetrahydro- β -naphthol überein.

Nach diesen Ergebnissen bleibt nur die Möglichkeit einer Addition des Diens an ein C-Atom des β -Naphthols unter Aufhebung einer Diendoppelbindung bestehen. Dem entsprechen die Befunde bei der Einwirkung von Benzopersäure und Brom auf die Addukte. In Tafel 1 sind die von verschiedenen

¹³⁾ Für die Aufnahme der Spektren danke ich Hrn. Dr. Dannenberg, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.

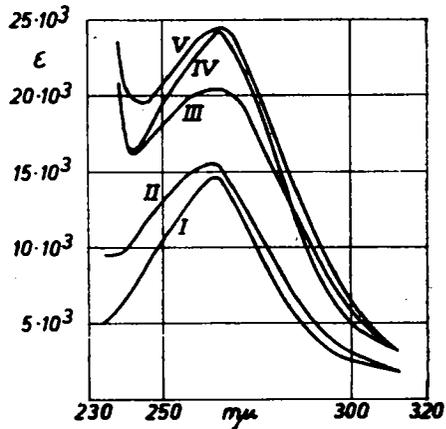
Tafel 1.

	Aufgenommene Atome Sauerstoff nach		
	24 Stdn.	48 Stdn.	96 Stdn.
β -Naphthol	3.31	3.34	3.34
β -Naphthylacetat	0.0	0.0	0.1
Phellandrenaddukt	2.46	2.75	2.98
Phellandrenaddukt- <i>p</i> -nitrobenzoat	0.63	1.01	0.99
Sorbinsäureaddukt	0.60	1.03	1.05

Derivaten aus überschüssiger Benzopersäure aufgenommenen Sauerstoffatome angegeben. Man sieht, daß das freie β -Naphthol mehr als drei Atome Sauerstoff verbraucht, während es nach seiner Veresterung nicht mehr reagiert. Das freie Phellandrenaddukt erreicht langsam eine Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff; der Ester verbraucht in der gleichen Zeit nur ein Atom. Ebenso verhält sich das Sorbinsäureaddukt. Wenn also durch Veresterung der Hydroxylgruppe der β -Naphtholrest geschützt ist, wird nur ein Sauerstoffatom verbraucht. In dem angegliederten Dienrest kann also nur eine Doppelbindung vorhanden sein. Die Oxyde des Sorbinsäureadduktes und des *p*-Nitrobenzoats des Phellandrenadduktes lassen sich auch präparativ als gut krystallisierende Verbindungen der erwarteten Zusammensetzung darstellen. Bemerkenswert erscheint, daß das Phellandrenaddukt auf den β -Naphtholrest bezogen $1\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff weniger verbraucht als β -Naphthol. Durch die Addition muß also eine Weiteroxydation eines Zwischenprodukts bei der β -Naphtholoxydation verhindert sein.

Bei der Bromierung erhält man ähnliche Ergebnisse. Das Sorbinsäureaddukt, in dem die Bromierung des Naphtholkerns durch die Veresterung erschwert ist, nimmt rasch ein Mol. Brom auf und bildet ein gut krystallisiertes Dibromid. Durch Behandlung mit Zinkstaub in Alkohol läßt sich hieraus das Addukt wieder

zurückgewinnen. Bei dem Phellandrenaddukt verläuft die Bromierung unübersichtlich, da hier auch die Bromierung des Naphtholkerns sehr rasch verläuft. Weder bei der Einwirkung von einem noch von zwei Mol. Brom konnte ein krystallisiertes Produkt gefaßt werden. Das erste Mol. Brom wird wesentlich schneller aufgenommen als das zweite. Bei der Umsetzung wird Bromwasserstoff frei, der Sekundärreaktionen bewirkt, zumal das Phellandrenaddukt, wie unten beschrieben wird, von Säuren quantitativ



Abbild. Absorptionsspektren.

- I = *p*-Nitrobenzoat des ac. Tetrahydro- β -naphthols.
- II = *p*-Nitrobenzoat des Hexahydro-Phellandrenadduktes.
- III = *p*-Nitrobenzoat des Phellandrenadduktes.
- IV = *p*-Nitrobenzoat des β -Naphthols.
- V = *p*-Nitrobenzoat des Dihydro-Phellandrenadduktes.

isomerisiert wird. Auch bei Gegenwart von Natriumacetat wurde kein einheitliches Produkt erhalten; von weiteren Bromierungsversuchen wurde daher abgesehen.

Aus der leichten Lactonbildung des Sorbinsäureadduktes folgt, daß die Addition des Diens in *o*-Stellung zu der Hydroxylgruppe des β -Naphthols erfolgt ist, also entweder an C-1 oder C-3. Auf Grund der Reaktionsweise des β -Naphthols wäre die 1-Stellung wahrscheinlich, doch kann je nach den Reaktionsbedingungen auch eine Dirigierung nach C-3 auftreten. So entsteht aus β -Naphthol oder Di- β -naphthyläther beim Erhitzen je nach dem angewendeten Katalysator 2,2'-Dinaphthyl-oxyd oder Isonaphthyl-oxyd, also im ersten Fall durch Reaktion an C-1, im zweiten durch Reaktion an C-3¹⁴). Ähnlich verhält sich β -Naphthol bei der Kolbeschen Synthese: bei 120—145° entsteht 2-Oxy-naphthoesäure-(1), bei 200—250° 2-Oxy-naphthoesäure-(3)¹⁵). An C-1 substituierte β -Naphthole kuppeln nicht mit Diazoniumverbindungen¹⁶). Das Phellandrenaddukt gibt mit diazotiertem Anilin oder diazotierter Sulfanilsäure Lösungen gleicher Farbe wie β -Naphthol, die sich auch mit Natriumhyposulfit in der Kälte entfärben lassen. Präparativ gelang es nicht, diese Kuppelungs- und Reduktionsprodukte in einheitlicher Form zu fassen. Einen endgültigen Entscheid über den Ort der Addition sollte die Umwandlung des Cyclohexadienadduktes in 1- oder 3-Phenyl- β -naphthol oder -naphthalin bringen. Infolge meiner Einziehung zum Dienst in der Wehrmacht konnte ich diese und andere begonnene Versuche nicht beenden.

Die Umwandlungen, die das Phellandrenaddukt beim Erhitzen und bei der Einwirkung von Mineralsäuren erleidet, bringen einen weiteren Beweis für die *o*-Stellung des Diens zur Hydroxylgruppe. Bei dem Versuch, das Phellandrenaddukt mit Selen zu dehydrieren (bei 275°), wurde das Addukt zu etwa 50% in seine Komponenten gespalten (das β -Naphthol wurde isoliert). Die Anlagerungsreaktion läuft bei Temperaturen über 200° also wieder rückwärts. Daneben wurde in 30% Ausbeute ein Produkt mit der gleichen Summenformel wie das Phellandrenaddukt isoliert, das sich aber durch seine Eigenschaften von ihm deutlich unterscheidet. Dieses „Isophellandrenaddukt“ ließ sich auch aus dem Phellandrenaddukt durch Erwärmen mit methylalkohol. Salzsäure quantitativ darstellen. Das Isomere enthält keine freie, veresterbare Hydroxylgruppe mehr, es liefert kein Acetat oder *p*-Nitrobenzoat. Seine Lösung in methylalkohol. Kalilauge zeigt keine blaue Fluoreszenz unter der Ultraviolettlampe. Es reagiert nicht mit Ketonreagenzien. Mit einem Mol. Brom liefert es ein Monobromid, in dem ein Wasserstoffatom durch Brom substituiert ist. Mehr Brom wird nur schwer aufgenommen, so daß die Doppelbindung im angegliederten Phellandrenring abgesättigt sein muß, und zwar unter innerer Ätherbildung durch Wanderung des phenolischen Wasserstoffs an die Doppelbindung des Phellandrenrestes. In dem Iso-derivat liegt wahrscheinlich ein Cumaranderivat vor. Claisen⁸) erhielt durch Einwirkung von Säuren auf Diene und Phenole Chromanderivate. Eine Kondensation von β -Naphthol mit Phellandren unter den nach L. I. Smith¹⁷) veränderten Bedingungen des Claisenschen Verfahrens ergab, allerdings in sehr kleiner

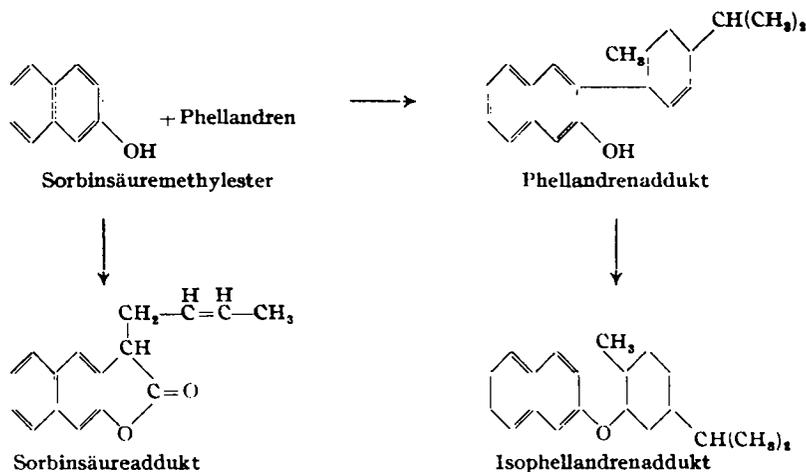
¹⁴) Graebe, B. **18**, 1025 [1880]; Fries u. Hübner, B. **39**, 435 [1906]; Clemo, Journ. chem. Soc., London, **1928**, 2811; **1931**, 1266.

¹⁵) Schmitt, B. **20**, 2702 [1887].

¹⁶) Claisen, B. **45**, 3159 [1919].

¹⁷) Journ. organ. Chem. **4**, 311 [1939].

Ausbeute, ein Produkt, das mit dem Isophellandrenaddukt identisch war. Die angegebenen Formelbilder sollen die durchgeführten Reaktionen wiedergeben, sie sind jedoch sowohl hinsichtlich der Additionsstelle als auch weiterer Einzelheiten unsicher.



Für den Reaktionsverlauf der Addition von Dienen an β -Naphthol unter den von Lettré angewendeten Bedingungen besteht prinzipiell die Möglichkeit einer primären Allylätherbildung durch Anlagerung des Diens an die Phenolgruppe, der sich eine Allylumlagerung anschließt. Die Bedingungen der Allylumlagerung entsprechen den Versuchsbedingungen. Daß keine Allyläther gefaßt wurden, kann durch die größere Geschwindigkeit der Sekundärreaktion bedingt sein. Dafür würden die Befunde sprechen, daß β -Naphthylmethyläther kein Addukt bildet und daß der Sorbinsäure- β -naphthylester nicht durch Erhitzen in das Addukt übergeführt werden kann. Die mitgeteilten Versuche zeigen, daß β -Naphthol und Diene sich beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 130° und 200° zu Additionsprodukten im Molverhältnis 1:1 vereinigen. Das β -Naphthol erscheint so als eine dienophile Substanz, doch entsprechen die Reaktionsprodukte nicht denen der Diensynthese von Diels und Alder.

Hrn. Dozenten Dr. Lettré bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Die Additionsprodukte wurden durch Erhitzen der Dien-Komponente mit überschüss. β -Naphthol, meist der doppelten Menge, dargestellt. Die Abhängigkeit der Ausbeute von Temperatur und Reaktionsdauer wurde beim Phellandrenaddukt eingehender untersucht. Dabei zeigte sich, daß sich die Ausbeute in dem Temperaturintervall von 125 — 185° bei entsprechender Dauer der Erhitzung nur wenig änderte. Die beste Ausbeute wurde bei 15-stdg. Erhitzen auf 130° erhalten (22%), bei 2-stdg. Erhitzen auf 185° betrug sie 19%. Längeres Erhitzen verschlechterte in jedem Fall die Ausbeute.

Phellandrenaddukt: 20 g frisch destilliertes α -Phellandren und 40 g β -Naphthol werden 15 Stdn. im Paraffinbad auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird in Äther aufgenommen, zur Entfernung von nicht umgesetztem β -Naphthol 3-mal mit je 150 ccm 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Der Äther wird nach dem Trocknen abgedampft und das nicht umgesetzte Phellandren im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit Petroläther verrieben, dabei krystallisiert er bald. Das Produkt wird aus Äther-Petroläther, Methanol oder Ligroin umkrystallisiert. Es bildet bei langsamer Krystallisation derbe Prismen vom Schmp. $139\text{--}140^{\circ}$.

5.238 mg Sbst.: 16.425 mg CO_2 , 4.090 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 8.57. Gef. C 85.55, H 8.61.

p-Nitrobenzoat des Phellandrenaddukts: 5 g Phellandrenaddukt werden in 150 ccm absol. Äther gelöst und mit überschüss. Natrium versetzt. Wenn die Reaktion schwächer geworden ist, wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung fluoresciert stark blau. Nach dem Abkühlen wird vom unveränderten Natrium abgegossen und mit absol. Äther nachgespült. Die Lösung wird mit einer absolut ätherischen Lösung von 3.2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt, wobei sich augenblicklich Natriumchlorid abscheidet. Der Äther wird mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand krystallisiert sofort und wird aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. $164\text{--}165^{\circ}$. Ausb. quantitativ.

4.654 mg Sbst.: 12.880 mg CO_2 , 2.680 mg H_2O . — 3.621 mg Sbst.: 0.100 ccm N_2 (28° , 749 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 75.52, H 6.29, N 3.26. Gef. C 75.52, H 6.44, N 3.07.

Sorbinsäureaddukt: 40 g β -Naphthol werden auf 185° erhitzt und im Verlauf von 4 Stdn. nach und nach mit 20 g Sorbinsäuremethylester versetzt. Fügt man den Sorbinsäureester auf einmal hinzu, so tritt dessen Eigenpolymerisation zu sehr in den Vordergrund. Nach weiterem 2-stdg. Erhitzen wird wie oben aufgearbeitet und der Rückstand der ätherischen Lösung zunächst im Wasserstrahlvakuum von nicht umgesetztem Sorbinsäuremethylester befreit. Bei der Destillation bei 1 mm geht zwischen 110 und 120° polymerisierter Sorbinsäuremethylester über. Das Addukt destilliert als schwach gelbes Öl bei 170° . Es krystallisiert nach einiger Zeit und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther rein. Es wird in Nadeln vom Schmp. $102\text{--}103^{\circ}$ in einer Ausbeute von 4.5% erhalten.

4.970 mg Sbst.: 14.660 mg CO_2 , 2.650 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 80.68, H 5.88. Gef. C 80.47, H 5.97.

Methylierung des Sorbinsäureaddukts: 0.85 g Addukt werden in 20 ccm 5-proz. methylalkohol. Kalilauge 10 Min. am Rückflußkühler gekocht. Unter Eiskühlung werden 3 g Dimethylsulfat tropfenweise zugesetzt. Nach 1 Stde. wird zur Verseifung von mitgebildetem Ester nach Zusatz von 20 ccm 5-proz. methylalkohol. Kalilauge nochmals unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird mit Wasser versetzt und ein u. U. ausfallender Niederschlag ausgeäthert. Die wäßr. Lösung wird angesäuert und ausgeäthert.

Der Rückstand wird aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Ausb. 0.85 g. Schmp. 114—115°.

3.813 mg Subst.: 10.590 mg CO₂, 2.310 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 75.55, H 6.66. Gef. C 75.95, H 6.79.

Bromierung des Sorbinsäureaddukts: 1 g Sorbinsäureaddukt wird in Äther gelöst und mit 14 ccm 5-proz. Brom-Eisessiglösung versetzt. Nach vorsichtigem Anspritzen mit Wasser krystallisiert das Bromid in schönen Nadeln aus. Es wird aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Schmp. 222—224°. Ausb. 80%.

5.340 mg Subst.: 9.490 mg CO₂, 1.710 mg H₂O. — 7.920 mg Subst.: 7.613 mg AgBr.

C₁₄H₁₄O₃Br₂. Ber. C 48.25, H 3.52, Br 40.20. Gef. C 48.49, H 3.58, Br 40.91.

Entbromung: 0.1 g des Dibromids wird in 4 ccm Alkohol mit 0.1 g Zinkstaub $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird vom Zink abfiltriert und mit Wasser angespritzt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 102—103° und zeigt im Gemisch mit dem Sorbinsäureaddukt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Dihydrobenzoladdukt: 20 g β -Naphthol werden mit 14 g $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien 20 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Nach langsamem Abkühlen ist das nicht umgesetzte β -Naphthol zum größten Teil auskrystallisiert; das gebildete gelbliche Öl läßt sich hiervon abgießen. Es wird bei 1 mm Druck destilliert. Das Hauptprodukt geht zwischen 170° und 185° über. Es wird noch einmal destilliert und die Fraktion zwischen 175° und 178° gesondert aufgefangen. Sie besteht aus reinem β -Naphthol-dihydrobenzoladdukt. Ausb. 22%.

5.515 mg Subst.: 17.335 mg CO₂, 3.570 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.71, H 7.14. Gef. C 85.74, H 7.24.

Mit alkohol. Pikrinsäurelösung bildet das Addukt ein Pikrat vom Schmp. 121°

5.073 mg Subst.: 10.815 mg CO₂, 1.970 mg H₂O. — 3.026 mg Subst.: 0.249 ccm N₂ (22.5°, 759 mm).

C₂₂H₁₉O₃N₂. Ber. C 58.22, H 4.19, N 9.27. Gef. C 58.17, H 4.31, N 9.50.

In gleicher Weise wie bei dem Phellandrenaddukt beschrieben, wurde aus diesem Addukt ein *p*-Nitrobenzoat dargestellt. Farblose Nadeln vom Schmp. 171—172°.

5.458 mg Subst.: 14.770 mg CO₂, 2.490 mg H₂O. — 3.862 mg Subst.: 0.132 ccm N₂ (22.5°, 747 mm).

C₂₂H₁₉O₄N. Ber. C 73.91, H 5.09, N 3.75. Gef. C 73.84, H 5.11, N 3.88.

Darstellung des Isophellandrenaddukts: a) Durch Isolierung bei der Selendehydrierung des Phellandrenaddukts. 10 g Phellandrenaddukt werden mit 17 g Selen 15 Stdn. auf 275° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und zur Entfernung des entstandenen β -Naphthols (2.5 g) mit 2-n-Natronlauge gewaschen. Der Rückstand der ätherischen Lösung liefert aus Methanol das Isophellandrenaddukt

in kurzen, derben Nadeln vom Schmp. 105—106°. Es werden so 2.25 g erhalten. Das Isoaddukt bildet im Gegensatz zum Phellandrenaddukt ein gut krystallisiertes Pikrat. Die Mutterlaugen werden mit Pikrinsäure versetzt und der Rest des Produktes als Pikrat isoliert. Es werden noch 0.5 g Pikrat vom Schmp. 126—127° erhalten.

b) Durch Isomerisierung des Phellandrenaddukts. 10 g Phellandrenaddukt werden mit 80 ccm 3-proz. methylalkohol. Salzsäure gekocht. Nach etwa 15 Min. beginnen sich Krystalle abzuscheiden. Es wird noch $\frac{1}{4}$ Stde. weitergekocht; nach dem Abkühlen werden 7.6 g eines Krystallisats vom Schmp. 105—106° erhalten, zu denen nach Einengen der Mutterlauge noch 1.1 g kommen. Das Produkt gibt mit dem Isophellandrenaddukt, das durch Erhitzen gewonnen wurde, keine Schmelzpunktserniedrigung und bildet auch ein identisches Pikrat.

c) Nach der Methode von Claisen. In eine Lösung von 10 g Zinkchlorid und 20 g β -Naphthol in 100 ccm Eisessig werden unter Eiskühlung 10 g α -Phellandren eingetragen. Das Gemisch wird 2 Tage im Eisschrank, 1 Tag bei Raumtemperatur gehalten und zum Schluß 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird unter Kühlung in überschüss. 40-proz. Kalilauge gegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird ausgeäthert und der Ätherrückstand bei 1 mm Druck destilliert. Hierbei findet eine ziemlich kontinuierliche Destillation statt. Aus der Fraktion, die zwischen 160 und 190° übergeht, läßt sich durch Krystallisation aus Methanol in geringer Menge ein Produkt erhalten, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Pikratbildung mit dem Isophellandrenaddukt identisch ist.

Isophellandrenaddukt:

5.220 mg Sbst.: 16.385 mg CO₂, 4.010 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O. Ber. C 85.71, H 8.57. Gef. C 85.63, H 8.60.

Pikrat des Isophellandrenaddukts:

4.839 mg Sbst.: 10.880 mg CO₂, 2.300 mg H₂O. — 3.024 mg Sbst.: 0.224 ccu N₂ (22°, 751 mm).

C₂₆H₂₇O₈N₃. Ber. C 61.29, H 5.30, N 8.25. Gef. C 61.37, H 5.32, N 8.47.

Bromierung des Isophellandrenaddukts: Das Isophellandrenaddukt wird bei Raumtemperatur in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Brom in Eisessig versetzt. Nach Anspritzen mit Wasser krystallisiert das Produkt aus. Durch Krystallisation aus Eisessig-Wasser wird es in derben Nadeln vom Schmp. 130—132° erhalten.

4.962 mg Sbst.: 12.120 mg CO₂, 2.830 mg H₂O. — 8.648 mg Sbst.: 4.465 mg AgBr.

C₂₀H₂₃OBr. Ber. C 66.85, H 6.41, Br 22.26. Gef. C 66.65, H 6.38, Br 21.98.

Dihydrophellandrenaddukt: 1 g 20-proz. Palladium-Tierkohle wird in Alkohol mit Wasserstoff gesättigt und eine Lösung von 2 g Phellandrenaddukt in Alkohol hinzugefügt. In etwa 3 Stdn. ist 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die Hydrierung wird unterbrochen und die alkohol. Lösung abgedampft. Es wird ein öliges Produkt erhalten, das nach dem gleichen Verfahren wie beim Phellandrenaddukt in ein schön krystallisiertes *p*-Nitro-

benzoat übergeführt werden kann. Aus Chloroform-Alkohol werden 2.5 g feine Nadelchen erhalten, die bei 135—136° schmelzen.

5.245 mg Sbst.: 14.440 mg CO₂, 3.150 mg H₂O. — 4.305 mg Sbst.: 0.124 ccm N₂ (21°, 750 mm).

C₂₇H₃₀O₄N. Ber. C 75.15, H 6.73, N 3.25. Gef. C 75.09, H 6.72, N 3.30.

Hexahydrophellandrenaddukt: Das Phellandrenaddukt wird in alkohol. Lösung mit Palladium-Tierkohle hydriert. Nach 24 Stdn. sind 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Der ölige Rückstand der alkohol. Lösung wird, wie oben beschrieben, in das *p*-Nitrobenzoat verwandelt. Aus Chloroform-Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmp. 177—179°.

5.001 mg Sbst.: 13.660 mg CO₂, 3.370 mg H₂O. — 3.838 mg Sbst.: 0.111 ccm N₂ (24.5°, 765 mm).

C₂₇H₃₃O₄N. Ber. C 74.48, H 7.58, N 3.22. Gef. C 74.52, H 7.54, N 3.34.

Benzopersäure-Oxydation des Phellandrenaddukts: 6.5 g *p*-Nitrobenzoat des Phellandrenaddukts werden in Chloroform gelöst und mit 75 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform mit 0.4% aktivem Sauerstoff versetzt. Die Lösung bleibt 4 Tage bei 4° stehen. Nach der Entfernung der Benzoesäure wird aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Es werden 6.5 g Oxyd vom Schmp. 179—180° erhalten.

4.610 mg Sbst.: 12.285 mg CO₂, 2.480 mg H₂O. — 4.502 mg Sbst.: 0.125 ccm N₂ (23°, 761 mm).

C₂₇H₂₇O₆N. Ber. C 72.80, H 6.07, N 3.15. Gef. C 72.71, H 6.02, N 3.20.

Das Oxyd wird 20 Min. mit 5-proz. methylalkohol. Kalilauge gekocht. Nach Anspritzen mit Wasser krystallisiert das Verseifungsprodukt in flachen Nadeln aus. Aus Methanol-Wasser umkrystallisiert, schmilzt es bei 153—154°.

5.406 mg Sbst.: 16.045 mg CO₂, 3.980 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₂. Ber. C 81.08, H 8.11. Gef. C 80.96, H 8.24.

Das Verseifungsprodukt wird durch 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein nicht krystallisierendes Acetat übergeführt. Es wird im Hochvakuum destilliert.

5.106 mg Sbst.: 14.680 mg CO₂, 3.570 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 78.10, H 7.69. Gef. C 78.44, H 7.82.

Oxyd des Sorbinsäureaddukts: 1 g Sorbinsäureaddukt wird in Chloroform gelöst und mit 20 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform (0.4% aktiver Sauerstoff) 4 Tage stehen gelassen. Das Oxydationsprodukt wird in fast quantitativer Ausbeute in Nadeln vom Schmp. 144—145° erhalten.

3.922 mg Sbst.: 10.870 mg CO₂, 1.940 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 75.59, H 5.51. Gef. C 75.62, H 5.54.