

Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man farblose Plättchen vom Schmp. 222°. Es ist die Tetrahydrosäure XVII, die sich mit der *trans*-3.6-Endocyclopropylenhexahydro-phthalsäure (entspr. XI) identisch erweist.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.81, 62.74 H 6.76, 6.82

Thermische Spaltung: 5 g des Acetylen-Esteradduktes (XV) werden 1 Stde. im Ölbad auf 240° erhitzt. Dabei spaltet sich ein brennbares Gas ab, dessen Natur noch nicht näher untersucht ist. Beim Destillieren i. V. siedet bei 153–156°/12 Torr eine honigartig riechende Flüssigkeit, der Phthalsäure-dimethylester XVIII. Er wird mit 20-proz. Kalilauge verseift. Die beim Ansäuern ausfallende Phthalsäure wird mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt und als solches durch den Schmelzpunkt (128°) und durch die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identifiziert.

Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) (XX): In einem 1-l-Kolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Kohlendioxid-Einleitungsrohr versehen ist, werden 3.5 g der Säure (entspr. XV) in überschüss. verd. Soda-Lösung gelöst und mit 200 ccm Wasser versetzt. Um den p_H -Wert konstant zu halten, wird während der Oxydation ein kräftiger Strom Kohlendioxid eingeleitet. Der Kolben steht in einem Wasserbad und wird auf 80° vorgeheizt. Darauf läßt man langsam 15-proz. Natriumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung zutropfen. Nachdem ein Überschuß des Oxydationsmittels mit etwas Methanol reduziert worden ist, wird das ausgeflockte Mangandioxid-hydrat abfiltriert und nochmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate säuert man mit verd. Salzsäure an, dampft sie i. V. zur Trockne ein und kocht den trocknen Rückstand mit absol. Aceton aus. Der nach dem Abdampfen des Acetons verbleibende Rückstand wird 10 Stdn. mit Acetylchlorid unter Rückfluß gekocht und wieder auf dem Wasserbad i. V. zur Trockne gebracht. Dabei hinterbleibt ein Öl, das bei 120 bis 130°/12 Torr übergeht. Das Destillat (0.8 g) erstarrt nach einiger Zeit und ergibt nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 60°. Nach dem Ergebnis der Analyse und nach der Mischprobe mit einem auf einem anderen Wege hergestellten Präparat²¹⁾ liegt Cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (entspr. XX) vor.

$C_5H_4O_3$ (102.1) Ber. C 53.58 H 3.60 Gef. C 53.92 H 3.73

255. Kurt Alder und Peter Schmitz*): Ein Beitrag zur Darstellung der Azulene aus Hydrinden und über die Dien-Synthese des 3.4-Tri-methylen-norcaradiens-(2.4)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein]

(Eingegangen am 14. September 1953)

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Hydrinden und seine Homologen unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht entstehen durch Ringverweiterung isomere Kohlenwasserstoffe. Ihre Überführung in Azulene durch Dehydrierung und ihr Verhalten bei der Dien-Synthese wird beschrieben.

Die vorliegende Untersuchung ist angeregt worden durch die Ergebnisse und Fragestellungen, die in der vorangehenden Arbeit¹⁾ dargelegt wurden. Die Übertragung der Buchnerschen Synthese²⁾ – thermische Anlagerung

²¹⁾ M. Conrad u. M. Guthzeit, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1187 [1884].

*) Peter Schmitz, Diplomarbeit Köln, 1952.

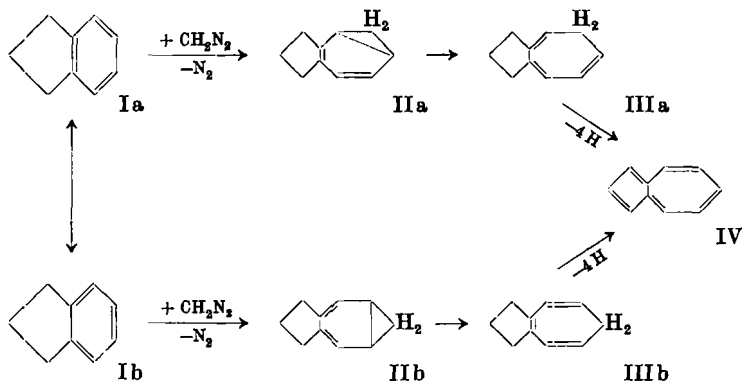
¹⁾ K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 [1953].

²⁾ E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2377 [1885].

von Diazoessigester an aromatische Kohlenwasserstoffe – auf das Hydrinden ist bereits von H. Arnold³⁾ sowie auf 4.7-Dimethyl-indan von Pl. A. Plattner und J. Wyss⁴⁾ vorgenommen worden.

Wenn wir unsere ersten Ergebnisse schon in diesem Stadium der Entwicklung mitteilen, so erfolgt es aus Anlaß einer kürzlich erschienenen Mitteilung von W. von E. Doering, J. R. Mayer und C. H. Depuy⁵⁾, die auf dem gleichen Wege einen der beiden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$ erhalten und seine Überführung in Azulen beschrieben haben.

Es lag nun nahe, die Synthese nach den Erfahrungen von H. Meerwein und Mitarbb.⁶⁾ auch mit Diazomethan i. Ggw. von UV-Licht zu versuchen. Dabei entstehen, wie wir fanden, zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$ vom Sdp.₁₃ 71° (A) und 78° (B). Sie unterscheiden sich im Brechungsindex, im UV- und UR-Spektrum sowie in ihrem chemischen Verhalten. Zwar nehmen beide bei der Mikrohydrierung die für 3 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf und beide liefern das gleiche Dehydrierungsprodukt. Aber die graduelle Verschiedenheit, mit der in beiden Fällen dieser Übergang vor sich geht, ist nicht zu übersehen. Während der Kohlenwasserstoff A schon bei Raumtemperatur die charakteristische Blaufärbung des Azulens annimmt, ist B unter den gleichen Bedingungen beständig. Bei der Dehydrierung mit Pd-Tierkohle dagegen ergeben beide das Azulen IV, das auf diesem Wege leicht zugänglich ist.



Die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$ unterscheiden sich auch in ihrem Verhalten bei der Dien-Synthese derart voneinander, daß das Isomere B schon in siedendem Benzol Maleinsäure-anhydrid und bei Raumtemperatur Azodicarbonsäure-ester unter starker Selbsterwärmung addiert, während A diese Fähigkeit nicht besitzt. Eine nähere Untersuchung der Addukte ist im Gange. Es erscheint verfrüht, vor ihrem Abschluß in eine Diskussion über ihre Konstitution einzutreten.

³⁾ Chem. Ber. 80, 123 [1947].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 24, 483 [1941].

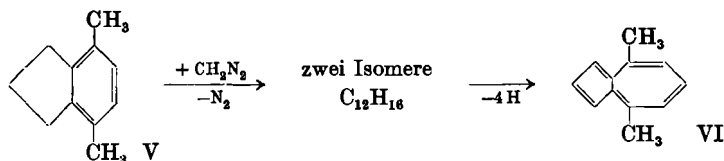
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2386 [1953].

⁶⁾ H. van de Vloed, Dissertat. Marburg, 1946; H. von Rintelen, Dissertat. Marburg, 1951.

Das gleiche gilt für die Konstitution der Kohlenwasserstoffe selbst. Wenn auch die Struktur ihres Kohlenstoffgerüsts durch die Überführung in das Azulen IV festliegt, so läßt ihre Genese doch keinen sicheren Schluß auf die Zahl und Lage ihrer Doppelbindungen zu.

Die Addition des Diazomethans bzw. des Methylens kann an beiden Grenzformen (Ia und Ib) des Hydrindens vor sich gehen und eine Stabilisierung der Primär-Addukte IIa und IIb durch einen „intracyclischen Retro-Dien-Zerfall“ führt zu zwei Cycloheptatrien-Abkömmlingen IIIa und IIIb. Selbst wenn also keine Stellungsänderungen von H-Atomen stattfinden, eine Annahme, für deren Richtigkeit in den Arbeitsbedingungen gar keine Gewähr gegeben ist, stehen vier Formeln (IIa, b, IIIa, b) für die Kohlenwasserstoffe zur Auswahl. Eine Entscheidung, auch mit Hilfe der optischen Daten, müßte mit großen Unsicherheiten behaftet bleiben.

Wir haben auch damit begonnen, den beschrittenen Weg zu verallgemeinern und die Methode zur Darstellung von Azulenen auf substituierte Indane und Abkömmlinge des Diazomethans zu übertragen. So konnten wir aus 4.7-Dimethyl-indan (V) das bereits auf anderem Wege dargestellte 4.8-Dimethyl-azulen (VI)⁴⁾ gewinnen, wobei bezeichnenderweise wiederum zwei isomere Kohlenwasserstoffe C₁₂H₁₆ vom Sdp.₁₄ 109° und 116° als Zwischenprodukte auftreten.



Auch die Addition von Diazoessigestern an Hydrinden sowohl mit Hilfe von UV-Licht als auch thermisch nach Buchner haben wir in unsere Bemühungen mit einbezogen und die Übergänge der Systeme Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien mit Hilfe der Dien-Synthese studiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Azulen

Bereitung der Diazomethan-Lösung: 75 g Nitroso-methyl-harnstoff werden unter Verwendung von 1500 ccm Cyclohexan als Lösungsmittel nach der Vorschrift von F. Arndt und J. Amende⁷⁾ mit 40-proz. Kalilauge zersetzt. Zur Vermeidung einer Explosion muß man darauf achten, daß die feste Nitroso-Verbindung an der Oberfläche des Cyclohexans nicht mit Alkali in Berührung kommt.

Die Kohlenwasserstoffe C₁₀H₁₂: 450 ccm vorgekühltes Hydrinden (n_D^{20} : 1.5382), dargestellt durch Hydrierung von Inden mit Raney-Nickel als Katalysator bei 50–70 atm und Raumtemperatur, werden unter vorsichtigem Umschütteln zu der oben bereiteten Diazomethan-Lösung hinzugefügt. Man nimmt die Bestrahlung zweckmäßig in einem Zweihalskolben vor, der einen Schliff zur Aufnahme der wassergekühlten Quecksilberdampf-Hochdrucklampe⁸⁾, einen weiteren zur Abführung des frei werdenden Stickstoffes trägt.

⁷⁾ Angew. Chem. 43, 44 [1930].

⁸⁾ Type HQA 500 der Osram GmbH KG.

Die Umsetzung beginnt, sobald der Brenner seine volle Leistung (nach 5 Min.) erreicht hat. Mit Abnahme der Diazomethankonzentration wird auch die anfangs heftige Stickstoffentwicklung geringer, bis sie nach ungefähr 9 Stdn. beendet ist. Man destilliert das Cyclohexan i. V. von der nunmehr entfärbten Lösung ab und setzt das Gemisch aus Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung zur nochmaligen Bestrahlung ein. Der Rückstand aus zwei Ansätzen wird der Destillation unterworfen. Bei 65°/13 Torr geht zunächst unverändertes Hydrinden über, dann folgen bei 71°/13 Torr und 78°/13 Torr zwei farblose Kohlenwasserstoffe, deren Trennung mittels einer hoch wirksamen Drehbandkolonne gelingt. Die Gesamtausbeute beträgt 33 g (25% d.Th., bezog. auf den abgespaltenen Stickstoff, 95% d.Th. in bezug auf das umgesetzte Hydrinden), davon sind 30% Kohlenwasserstoff A und 70% Kohlenwasserstoff B. Die Kohlenwasserstoffe besitzen einen charakteristischen Geruch und polymerisieren bei längerem Aufbewahren.

Der Kohlenwasserstoff A ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 71°, die sich nach wenigen Stunden an der Luft blau färbt. n_D^{20} : 1.5369, d_4^{20} : 0.9530.

$C_{10}H_{12}$ (132.2) Ber. C 90.84 H 9.15 Gef. C 90.73, 90.77 H 9.24, 9.13

Der Kohlenwasserstoff B ist ein Öl vom Sdp.₁₃ 78°. n_D^{20} : 1.5457, d_4^{20} : 0.9480.

$C_{10}H_{12}$ (132.2) Ber. C 90.84 H 9.15 Gef. C 90.75, 90.65 H 9.06, 9.01

Dehydrierung des Kohlenwasserstoffes A⁹⁾: Ein 30 ccm fassender Zweihalskolben wird mit 3 g 5-proz. Palladium-Kohle beschickt und in einem Salzbad auf 320 bis 330° erhitzt. Durch einen eng ausgezogenen Tropftrichter läßt man innerhalb von 3 Stdn. 5.2 g frisch destillierten Kohlenwasserstoff A auf den heißen Katalysator tropfen und fängt das gebildete Azulen IV in einer mit Aceton/Kohlensäure gekühlten Vorlage auf. Man muß durch entsprechende Anordnung der Apparatur dafür Sorge tragen, daß das Dehydrierungsprodukt nur kurze Zeit in der heißen Zone verbleibt. Zur Abtrennung von Polymerisationsprodukten wird es im Claisen-Kolben i. V. schnell destilliert. Dabei erstarrt das Azulen bereits im Kühler. Man nimmt es in sehr wenig Petroläther auf und chromatographiert an Aluminiumoxyd nach H. Brockmann¹⁰⁾. Nach einem farblosen Vorlauf, der die Hauptmenge des nicht dehydrierten Kohlenwasserstoffes enthält, bekommt man beim Entwickeln des Chromatogramms ein tief blauviolett gefärbtes Eluat, das nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallinisch erstarrt. Das wiedergewonnene Ausgangsmaterial wird nochmals zur Dehydrierung eingesetzt. Die kristallinen Anteile werden vereinigt, noch zweimal an Aluminiumoxyd chromatographiert, die Eluate durch harte Filter filtriert und i. V. vom Petroläther befreit. Blauviolette Blättchen vom Schmp. 98.5–99°; Ausb. 490 mg (9.4% d.Th.)¹¹⁾.

$C_{10}H_8$ (128.2) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.64, 93.66 H 6.31, 6.29

Die Literatur gibt für das Azulen IV einen Schmp. von 98.5–100° bzw. 99°¹²⁾ an. Das Spektrum im sichtbaren Gebiet von 510–710 m μ stimmt in allen Einzelheiten mit dem von Pl. A. Plattner und E. Heilbronner^{13, 14)} gefundenen überein. Es wurden folgende Maxima und Extinktionen gemessen: 698 m μ (log ϵ = 2.18), 662 m μ (log ϵ = 2.2), 633 m μ (log ϵ = 2.52), 603 m μ (log ϵ = 2.49), 579 m μ (log ϵ = 2.54), 557 m μ (log ϵ = 2.44) und 538 m μ (log ϵ = 2.35).

Die Absorptionskurve des Azulens IV im UV¹⁴⁾ zeigte folgende Maxima und Extinktionen (log ϵ in Klammern): 353.5 m μ (3.1), 341.5 m μ (3.7), 337.8 m μ (3.63), 334.1 m μ

⁹⁾ Das Präparat B läßt sich in gleicher Weise dehydrieren.

¹⁰⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 73 [1941]; H. Brockmann u. F. Volpes, Chem. Ber. 80, 77 [1947].

¹¹⁾ Die Ausbeute läßt sich durch wiederholtes Dehydrieren des wiedergewonnenen Kohlenwasserstoffes beträchtlich erhöhen.

¹²⁾ A. St. Pfau u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta 20, 224 [1937]; A. G. Anderson u. J. A. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 78, 232 [1951]; H. Pommer, Liebigs Ann. Chem. 579, 47 [1953].

¹³⁾ Helv. chim. Acta 31, 804 [1948].

¹⁴⁾ Vergl. B. Susz, A. St. Pfau u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta 20, 475 [1937]; Pl. A. Plattner, ebenda 24, 283 E [1941].

(3.47), 326.8 μ (3.52), 323.3 μ (3.44), 315.9 μ (3.29), 296.2 μ (3.6), 280.8 μ (4.73), 275.5 μ (4.72), 271.1 μ (4.73), 238.5 μ (4.21), 221.2 μ (3.75).

Mikrohydrierung des Azulens IV: 3.52 mg Azulen werden in Eisessig gelöst und mit reduziertem Platinoyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Lösung wird farblos, sobald die für drei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen ist; die letzte Doppelbindung wird nur langsam angegriffen. Bei 755 Torr und 20° werden 3.380 cm Wasserstoff verbraucht. Gefundene Doppelbindungszahl 5.07.

Mikrohydrierung des Kohlenwasserstoffes A: 6.12 mg Kohlenwasserstoff A, in Eisessig gelöst, benötigen bei 20° und 763 Torr 3.27 ccm Wasserstoff. Die anfangs schnelle Hydriergeschwindigkeit klingt nach Verbrauch von 0.45 Mol-Äquivalenten plötzlich ab, der Rest wird nur langsam aufgenommen. Gefundene Doppelbindungszahl 2.95.

Mikrohydrierung des Kohlenwasserstoffes B: a) 6.46 mg Kohlenwasserstoff B werden mit Platinoyd in Eisessig hydriert. Sobald die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff verbraucht ist, nimmt die Hydriergeschwindigkeit sprunghaft ab, die Aufnahme des dritten Mols erfolgt nur sehr langsam. Gesamtverbrauch 3.45 ccm Wasserstoff bei 20°/763 Torr. Gefundene Doppelbindungszahl 2.95.

b) Löst man den Kohlenwasserstoff B in Methyl-cyclohexan, so werden ebenfalls zwei Doppelbindungen schnell, die dritte dagegen noch langsamer als im Versuch a) hydriert.

Kohlenwasserstoff B und Maleinsäure-anhydrid: 5 g Kohlenwasserstoff B und 3.7 g Maleinsäure-anhydrid werden in Benzol-Lösung 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein zähes Öl, das beim Anreiben mit Acetonitril erstarrt. Man preßt das Rohprodukt auf Ton, löst es in Benzol und kocht mit Aktivkohle kurz auf. Nach Zugabe von Benzin kristallisiert das Addukt-Anhydrid in wohldefinierten, farblosen harten Prismen vom Schmp. 122°.

$C_{14}H_{14}O_3$ (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 73.07, 73.02 H 6.00, 6.11

4.8-Dimethyl-azulen

4.7-Dimethyl-indan (V): Bei der Friedel-Crafts-Reaktion des *p*-Xylols mit β -Chlorpropionylchlorid¹⁵⁾ erhält man β -Chlor-äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton¹⁶⁾ als kristalline Masse, die roh bei 46° schmilzt. Ein Ringschluß mit konz. Schwefelsäure führt zum 4.7-Dimethyl-indanon-(1)¹⁶⁾ und dessen Clemmensen-Reduktion zum 4.7-Dimethyl-indan (V)⁴⁾. Sdp.₁₄ 103°, n_D^{20} : 1.5339, d_4^{20} : 0.9500.

Die Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$: 310 g 4.7-Dimethyl-indan (V) werden, wie oben beim Hydrinden beschrieben, mit Diazomethan umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Cyclohexans i. V. fraktioniert man über eine gut trennende Kolonne. Bei 103°/14 Torr geht zunächst unverändertes Ausgangsmaterial über, dann folgen bei 109° und 116°/14 Torr zwei Kohlenwasserstoffe von charakteristischem Geruch, die durch wiederholte Destillation an der Drehbandkolonne gereinigt werden. Die Ausbeute aus einem Ansatz beträgt 17.5 g (22.4% d. Th., bezog. auf den abgespaltenen Stickstoff). Das Produkt vom Sdp. 109°/14 Torr, eine leicht bewegliche Flüssigkeit, bildet 60% der Gesamtausbeute. n_D^{20} : 1.5354, d_4^{20} : 0.9483.

$C_{12}H_{16}$ (160.3) Ber. C 89.93 H 10.06 Gef. C 89.88, 89.84 H 10.00, 10.03

Farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 116° (40% des Gesamtanteils). n_D^{20} : 1.5346, d_4^{20} : 0.9467.

$C_{12}H_{16}$ (160.3) Ber. C 89.93 H 10.06 Gef. C 89.88, 89.91 H 10.02, 10.06

Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$: 3 g frisch destillierten Kohlenwasserstoff läßt man innerhalb von 3 Stdn. auf 5-proz. Pd-Aktivkohle, die man auf 320° erwärmt hat, auftropfen und fängt das Dehydrierungsprodukt in einer tiefgekühlten Vorlage auf. Nach dem Erkalten schüttelt man die Kohle mehrmals mit Petroläther aus, filtriert und chromatographiert die eingeengte Lösung an einer Aluminiumoxyd-Kolonne nach H. Brockmann¹⁰⁾.

¹⁵⁾ Darstellung der β -Chlor-propionsäure aus Acrylsäure durch Salzsäure-Anlagerung nach Moureux, Murat u. Tampier, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 172, 1268 [1921]; Ann. Chimie [9] 15, 233 [1921].

¹⁶⁾ F. Mayer u. Ph. Müller, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 2278 [1927].

Beim Entwickeln des Chromatogramms erhält man nach einem farblosen Vorlauf ein violettes Eluat, das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert. Nach dreimaliger Reinigung an einer frischen Säule ist das Präparat analysenrein. Tiefviolette Blättchen vom Schmp. 69°; Ausb. 260 mg (8,7% d. Th.).

$C_{12}H_{12}$ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.17, 92.23 H 7.79, 7.73

Trinitro-benzolat: Molare Mengen 4.8-Dimethyl-azulen und Trinitrobenzol werden in absol. Methanol kurz aufgeköcht und das gebildete Trinitro-benzolat nach dem Erkalten abgesaugt. Braune Nadeln vom Schmp. 179–180° (aus Methanol).

Die von uns gefundenen Schmelzpunkte für das 4.8-Dimethyl-azulen (VI) und für sein Trinitro-benzolat stimmen mit denen der Literatur (69–70° bzw. 179–180°⁴) überein.

Das gleiche gilt auch für die Absorptionskurve im sichtbaren Gebiet¹⁷), für die folgende Maxima und Extinktionen gefunden wurden¹⁸):

666 $m\mu$ (log ϵ = 2.16), 607 $m\mu$ (log ϵ = 2.62), 578 $m\mu$ (log ϵ = 2.66) und 561 $m\mu$ (log ϵ = 2.71).

256. Kurt Alder und Heinz Adolf Dortmann: Über den sterischen Verlauf der Reduktion von Pseudo-pelletierin. Die Konfiguration der *N*-Methyl-granatoline und ihrer Nor-Verbindungen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein]

(Eingegangen am 14. September 1953)

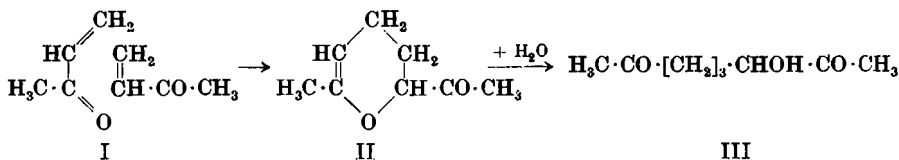
Die Reduktionsprodukte des jetzt auch in großen Mengen zur Verfügung stehenden Pseudo-pelletierins werden zum Gegenstand einer stereochemischen Studie gemacht.

Die Bestimmungen der Konfiguration von *N*-Methyl- ψ -granatolin und *N*-Methyl-granatolin nach drei verschiedenen, voneinander unabhängigen Methoden zeigen das gleiche Ergebnis: im *N*-Methyl- ψ -granatolin [Granatan-ol-(3 β)] liegt die *exo*-Form, im *N*-Methyl-granatolin [Granatan-ol-(3 α)] die *endo*-Form vor. Die gleiche Zuordnung gilt für die Nor-Verbindungen ψ -Granatolin [Nor-granatan-ol-(3 β)] und Granatolin [Nor-granatan-ol-(3 α)].

Die Anlagerung von katalytisch erregtem Wasserstoff an Pseudo-pelletierin ist also eine *exo*-Addition.

Die vorliegende Untersuchung knüpft in doppelter Weise an frühere Entwicklungen, die der eine von uns inauguriert und ausgebaut hat, an.

K. Alder, H. Offermanns und E. Rüden¹⁾ haben vor mehr als zehn Jahren erkannt, daß die Dimerisation des Vinyl-methylketons (I) eine Dien-Synthese darstellt, die nach dem Prinzip der „größten Sauerstoffdichte“ verläuft.



Als Enoläther der Struktur II erleidet das Dimere leicht eine Hydrolyse zum acyclischen Diketo-alkohol III. Da es sich bei den Dimerisationen um eine allgemeine Reak-

¹⁷) Pl. A. Plattner, l. c.¹⁴).

¹⁸) Alle Messungen im UV und im sichtbaren Gebiet erfolgten in Cyclohexan mit einem Unicam-Spektrophotometer.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 905 [1941].