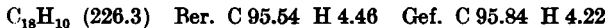


Alkohol umkristallisiert. Das auf diesem Wege gewonnene 2-Phenyl-naphthalin (1 g, Schmp. 101–102°) zeigte mit dem 2-Phenyl-naphthalin anderer Herkunft keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Benzo[*mno*]fluoranthren (VII): Bei der Untersuchung der von etwa 425–428° siedenden Fraktionen (27, 28) der 1. Destillation (S. 1901) konnte nach Abtrennen des Phenanthridons aus den öligen Mutterlaugen eine in gelben Nadeln krist. Substanz vom Schmp. 149° in kleiner Menge isoliert werden, welche zur Konstitutionsaufklärung nicht ausreichte. Deshalb wurden aus 32 kg der Pyren-Nachlaufraction 8 kg mit den Siedegrenzen 410–436° durch Destillation (5. Destillation) herausgeschnitten und unter gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, redestilliert. Von den 39 erhaltenen Fraktionen waren außer den Fraktionen 28–32 alle fest.

Zur Gewinnung des oben bezeichneten Kohlenwasserstoffes wurden nun die Fraktionen 26–28 des Siedebereichs 426–428° mit je 300 ccm Alkohol versetzt und unter Kochen unter Rückfluß zum größten Teil gelöst. Der unlösliche ölige Rückstand wurde darauf durch Abdekantieren der noch warmen alkohol. Lösung von dieser befreit und erneut mit je 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Die alkohol. Lösung wurde in gleicher Weise abgetrennt und die in Alkohol ungelöst gebliebenen Öle vereinigt (70 g). Im Laufe von etwa 3 Wochen schied sich aus diesem Öl schmutzig-gelbe, z.Tl. nadelartige Kristalle ab (30 g), die durch Absaugen vom Öl getrennt wurden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol i. Ggw. von Tierkohle wurden 15 g zentimeterlange, gelbe Nadeln vom Schmp. 149° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit synthet. Benzo[*mno*]fluoranthren übereinstimmte.



Das in goldgelben, feinen Nadeln kristallisierende Pikrat schmilzt in Abweichung des von den englischen Forschern N. Campbell und D. H. Reid¹⁴⁾ angegebenen Schmp. von 205–210° (Zers.) scharf bei 228–229°.

297. Kurt Alder und Heinz Adolf Dortmann: Über das Cyclononatrien-(1.3.5)-(cis, cis, trans) und seine intracyclische Dien-Synthese

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

(Eingegangen am 14. Oktober 1954)

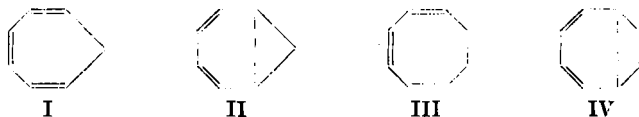
Der Abbau des Homopseudopelletierins ergibt Cyclononatrien-(1.3.5)-(cis, cis, trans). Dieser Kohlenwasserstoff zeigt eine starke Tendenz zur intracyclischen Dien-Synthese und liegt zur Hauptsache als *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) vor. Die Neigung des bicyclischen Kohlenwasserstoffes zum intramolekularen Retro-Dien-Zerfall ist viel schwächer ausgeprägt als beim Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4).

Wie vor kurzem gefunden wurde, reagieren Cycloheptatrien-(1.3.5) (I)¹⁾ und Cyclooctatrien-(1.3.5) (III)²⁾ erst nach einer „intracyclischen Dien-Synthese“, d. h. nach ihrem Übergang in das Bicyclo-[0.1.4]-heptadien-(2.4) (Norcaradien) (II) bzw. Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (IV) mit Maleinsäure-anhydrid.

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

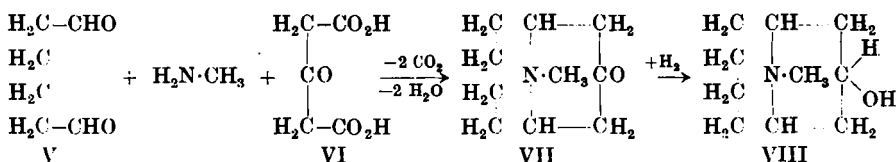
²⁾ A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952]; K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 [1954].

Dieses Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe bei der Dien-Synthese hat uns veranlaßt, auch den nächst höheren Trien-Kohlenwasserstoff, das Cyclononatrien-(1.3.5) (XI), darzustellen und unter dem gleichen Gesichtspunkt zu untersuchen:



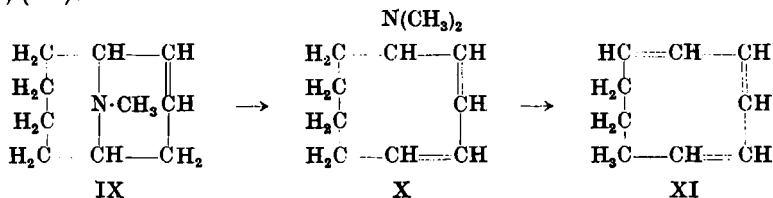
Der aussichtsreichste Weg für die Bereitung des Cyclononatriens-(1.3.5) lag in der Übertragung der klassischen Abbaumethode, wie sie von R. Willstätter für die Synthese des Cyclooctatriens-(1.3.5) (III) aus Pseudopelletierin entwickelt worden ist, auf das Homopseudopelletierin (VII).

Nach R. Robinson³⁾ wird dieses Homopseudopelletierin (VII) durch Kondensation von Adipindialdehyd (V) mit Methylamin und Aceton-dicarbonsäure (VI) in alkalisch-wäßrigem Medium in einer Ausbeute von 18% d.Th. erhalten. Durch Umstellung des Reaktionsmilieus auf physiologische Bedingungen, analog dem Vorgang von C. Schöpf bei der Synthese des Tropinons⁴⁾, konnten wir die durchschnittliche Ausbeute an Homopseudopelletierin (VII) auf 45–50% d.Th. erhöhen.



Die Reduktion des Ketons mittels Natriums in *n*-Butanol liefert in etwa 90-proz. Ausbeute das schon von R. Robinson beschriebene *N*-Methyl-homogranatolin (Homogranatan-ol-(3β)) (VIII)*, das bei der Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure Wasser abspaltet und *N*-Methyl-homogranatenin (IX) ergibt.

Die erschöpfende Methylierung führt zum α -des-Dimethyl-homogranatenin (X). Daraus gewinnt man durch Anwendung der gleichen Methode schließlich einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Cyclononatriens-(1.3.5) (XI):

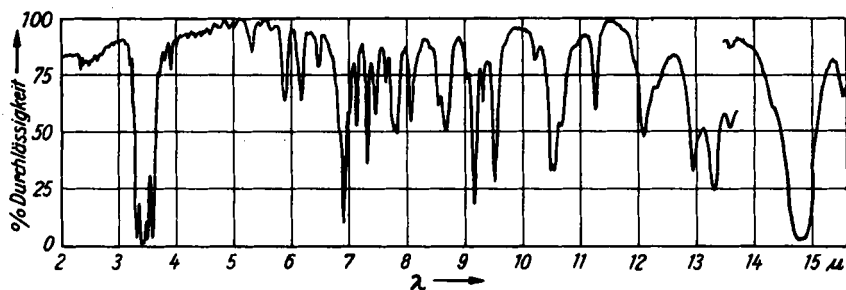


³⁾ B. C. Blount u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1932, 1429.

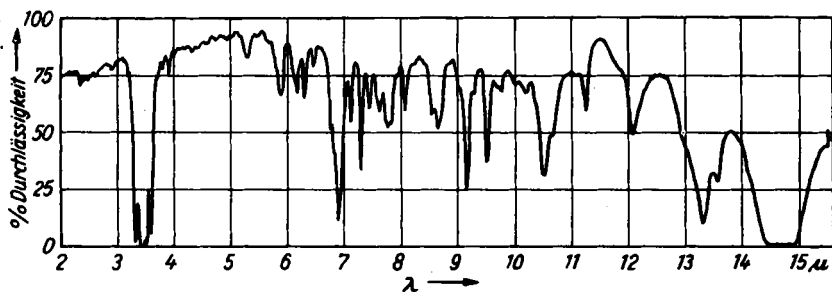
⁴⁾ C. Schöpf u. G. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. 518, 26 [1935].

* Nach den beim Tropinon und Pseudopelletierin gemachten Erfahrungen ist es kaum zweifelhaft, daß die Reduktion mit Natrium und Alkohol die *syn*-, diejenige mit katalytisch erregtem Wasserstoff die *anti*-Verbindung liefert. Siehe dazu auch H. Wirtz, Diplomarb. Köln, 1954.

Ein auf dem angegebenen Wege erhaltener Kohlenwasserstoff C_9H_{12} läßt sich bei der Destillation in einer 1-m-Drehbandkolonne in eine konstant siedende Hauptfraktion (Sdp.₁₄ 46.5°, n_D^{20} 1.5007, d_4^{20} 0.9082) und einen Nachlauf (Sdp.₁₄ 46.5–53.5°, n_D^{20} 1.5042) auftrennen. Die UR-Spektren der beiden Fraktionen finden sich in Abbild. 1 und 2.



Abbild. 1. UR-Spektrum von Fraktion I; *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XV); Schichtdicke D = I: 0,054 mm, II: 0,010 mm



Abbild. 2. UR-Spektrum von Fraktion II; *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XV) und Cyclonatrien-(1.3.5)-(cis, cis, trans) (XIb); D = 0,055 mm

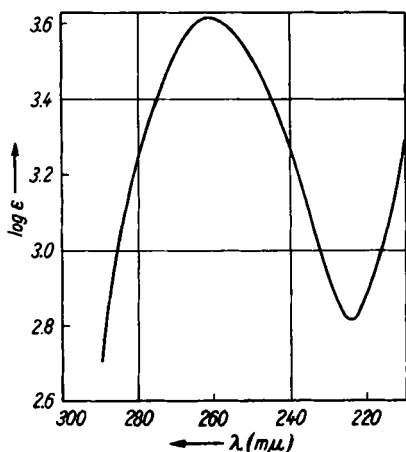
Durch 2stdg. Erhitzen bei einer Badtemperatur von 120° wird der Brechungsindex des Kohlenwasserstoffs vom Sdp.₁₄ 46.5° (n_D^{20} 1.5007) nur geringfügig verschoben (n_D^{20} 1.5017). Allerdings findet man im UR-Spektrum die Linien, welche im Nachlauf schon stärker hervortreten, jetzt schwach angedeutet. Der Wert der für die Hauptfraktion gefundenen Mol-Refr. (38.97) zeigt an, daß ein Dien-Kohlenwasserstoff (ber. 38.43 ohne Exaltation für die Konjugation) vorliegt. Für ein Trien würde sich eine Mol-Refr. von 40.16 errechnen. Die Absorption des Kohlenwasserstoffes im UV-Spektrum zeigt Abbild. 3 (s. Seite 1908).

Maleinsäure-anhydrid wird in ätherischer Lösung von dem Kohlenwasserstoff nicht addiert, wohl dagegen in siedendem Toluol.

Wenn wir diese Befunde mit dem Verhalten des Cyclooctatriens-(1.3.5) (III) vergleichen, so tritt ein charakteristischer Unterschied zutage: dort besteht ein stark temperaturabhängiges, dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden valenztautomeren Formen, dem Cyclooctatrien-(1.3.5) (III) und dem Bi-

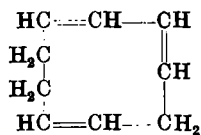
cyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (IV), während hier ein weitgehend einheitlicher Stoff vorliegt, der, den gleichen Temperatureinflüssen unterworfen, kaum verändert wird.

Wie ist dieser Unterschied zu deuten und welche Konstitution kommt dem Kohlenwasserstoff aus Homopseudopelletierin (VII) zu? Besteht insbesondere eine Analogie zu den Übergängen I → II und III → IV des Cycloheptatriens-(1.3.5) (I) bzw. Cyclooctatriens-(1.3.5) (III) in bicyclische Isomere durch eine intracyclische Dien-Synthese?

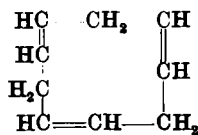


Abbild. 3. UV-Absorptionsspektrum des *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadiens-(2.4).
 λ_{\max} 261 m μ ; λ_{\min} 224 m μ .

Cyclonatriens-(1.3.5) (XI) ausgeschlossen werden. Ebenso wenig liegt eines der beiden theoretisch noch möglichen Strukturisomeren XII und XIII des Cyclonatriens-(1.3.5) vor, denn auch Bernsteinsäure bzw. Malonsäure fehlen unter den Abbauprodukten.



XII



XIII

Vielmehr ist das einzige bisher isolierte Spaltstück die *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-(1.2) (XVI). Wir haben uns im Versuch davon überzeugt, daß die *trans*-Säure nicht unter den Bedingungen der Ozonid-Aufarbeitung durch Umlagerung der entsprechenden *cis*-Säure entstanden ist. Unser Kohlenwasserstoff hat also die Struktur eines *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadiens-(2.4) (XV) und ist offenbar das Ergebnis einer intracyclischen Dien-Synthese des primär aus α -*des*-Dimethyl-homogranatenin (X) zu erwartenden Cyclonatriens. Freilich deutet schon die *trans*-Verknüpfung in XV darauf hin, daß

Es ist vorauszusehen und wird im zweiten Teil dieser Untersuchung auch experimentell nachgewiesen, daß ein Kohlenwasserstoff dieser Struktur und Konfiguration bereits bei Raumtemperatur lebhaft Maleinsäure-anhydrid addiert, wozu unser Kohlenwasserstoff erst bei erhöhten Temperaturen befähigt ist.

Als aufschlußreich erwies sich der Abbau des Kohlenwasserstoffs mit Ozon. Dabei konnte Glutarsäure nicht nachgewiesen und somit die Struktur des

Dann sollte ein Cyclonatrien-(1.3.5)-(cis, cis, cis) (XIa) erwartungsgemäß *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XIV) ergeben.

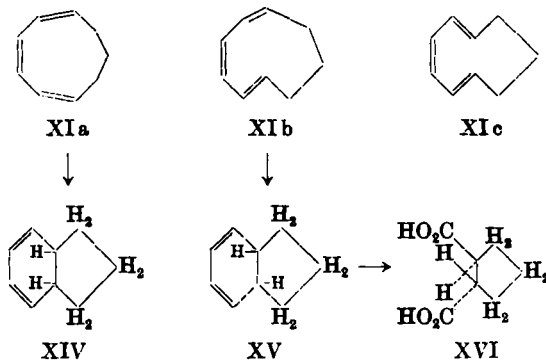
Als aufschlußreich erwies sich der Abbau des Kohlenwasserstoffs mit Ozon. Dabei konnte Glutarsäure nicht nachgewiesen und somit die Struktur des

Ebenso wenig liegt eines der beiden theoretisch noch möglichen Strukturisomeren XII und XIII des Cyclonatriens-(1.3.5) vor, denn auch Bernsteinsäure bzw. Malonsäure fehlen unter den Abbauprodukten.

es nicht die *cis,cis,cis*-Form (XIa), sondern ein damit stereoisomeres Kohlenwasserstoff ist, von der sich der bicyclische Kohlenwasserstoff XV ableitet.

Welche Aussagen lassen sich auf Grund seiner Genese für die Konfiguration des Cyclononatriens aus Homopseudopelletierin machen? Die mittelständige, durch Wasserabspaltung mittels Eisessigs/Schwefelsäure aus dem *N*-Methyl-homogranatan-ol-(3 β) (VIII) entstehende Doppelbindung hat sicher *cis*-Konfiguration.

Es gibt nun drei stereoisomere Cyclononatriene mit *cis*-konfigurierter, mittelständiger Doppelbindung: die *cis,cis,cis*- (XIa), die *cis,cis,trans*- (XIb) und die *trans,cis,trans*- (XIc)-Form.



Wir möchten annehmen, daß unserem Cyclononatrien die Konfiguration XIb zukommt, und zwar auf Grund der folgenden Überlegungen:

K. Ziegler und H. Wilms⁵⁾ haben am Beispiel des α -des-Dimethyl-granatamins gezeigt, daß seine aus der Spaltung einer N-Brücke resultierende Doppelbindung *cis*-konfiguriert ist. Einen analogen Reaktionsverlauf findet man auch bei der Bildung des α -des-Dimethyl-granatenins, der letzten Vorstufe zur Synthese des Cyclooctatriens-(1.3.5) (III). Unsere der gleichen chemischen Operation entstammende Doppelbindung im α -des-Dimethyl-homogranatenin (X) wird also den gleichen sterischen Bau, nämlich *cis*-Konfiguration, besitzen. Abweichend verläuft dagegen die Spaltung der quartären Base des α -des-Dimethyl-homogranatenins (X). Sie sollte entsprechend der Entstehung von Cyclooctatrien-(1.3.5)-(*cis,cis,cis*) (III) Cyclononatrien-(1.3.5)-(*cis,cis,cis*) (XIa) liefern. Die zunehmende Beweglichkeit eines neungliedrigen Ringes läßt hier jedoch offenbar erstmalig die Bildung eines konjugierten cyclischen Triens mit endständiger *trans*-Doppelbindung zu. Die Spaltung der cyclischen quartären Ammoniumbase verläuft „normal“ in dem Sinne, daß sie abweichend von dem gleichen Vorgang in der Cyclooctan-Reihe zu einer *trans*-Doppelbindung führt; denn der Abbau quartärer Ammoniumbasen führt bekanntlich stets überwiegend zu *trans*-Doppelbindungen, sofern nicht stereochemische Gründe deren Existenz ausschließen.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 567, 1 [1950].

Ein *trans*-Cyclohexen bzw. *trans*-Cyclohepten konnte auf diesem Wege bisher zwar nicht gewonnen werden, wahrscheinlich wegen der dabei zu erwartenden Ringspannung. Dagegen wurden in der Cyclooctan-Reihe mehrere ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit *trans*-konfigurierten Doppelbindungen durch erschöpfende Methylierung erhalten^{6,6)}. Auch das *trans*-Cyclododecen, das *trans*-Cyclohexadecen haben K. Ziegler und Mitarbb.⁷⁾ nach dieser Methode hergestellt⁸⁾.

Ein weiteres Argument für die Konfiguration XIb unseres aus Homopseudopelletierin erhaltenen primär entstehenden Cyclononatriens sehen wir in seinem Übergang in die *trans*-Form des Bicyclo-[0.3.4]-nonadiens-(2.4) (XV) durch intracyclische Dien-Synthese. Es ist wahrscheinlich, daß die sterischen Gesetzmäßigkeiten, welche die normale, d. h. zwischen zwei getrennten Partnern sich abspielende Dien-Synthese beherrschen, mutatis mutandis auch für den intracyclischen Typus der Reaktion gültig sind. Unter der Voraussetzung, daß diese Annahme zutrifft, wären sowohl aus dem *cis, cis, cis*-(XIa) als auch aus dem *trans, cis, trans*-Kohlenwasserstoff (XIc) die *cis*-Form des Bicyclo-[0.3.4]-nonadiens-(2.4) (XIV) zu erwarten. Die Tendenz des Cyclononatriens-(1.3.5)-(cis, cis, trans) (XIb) zum Übergang in das bicyclische Isomere (XV) ist allem Anschein nach besonders stark ausgeprägt. Unter den gleichen Temperaturbedingungen, die beim Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (IV) zu einem Gleichgewicht mit 85 % Cyclooctatrien-(1.3.5) (III) und 15 % Bicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4) (IV) führen, erweist sich das *trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XV) als praktisch beständig. Man erkennt, daß die nach der Doppelbindungsregel vorauszusehende Thermolabilität solcher bicyclischer Verbindungen auch in hohem Maß mitbestimmt wird von der im zweiten (gesättigten) Ringe herrschenden Spannung.

Um das Verhalten der *cis*-Form des Bicyclo-[0.3.4]-nonadiens-(2.4) (XIV) bei der Dien-Synthese kennenzulernen und einen zusätzlichen Beweis dafür zu erhalten, daß unser aus Homopseudopelletierin (VII) gewonnener Kohlenwasserstoff nicht mit dieser Verbindung identisch ist, haben wir die Synthese des *cis*-Diens auf einem anderen Wege durchgeführt. Zu diesem Zweck wird ein Gemisch von *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonen-(3) (XVII) und *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonen-(2) (XVIII), das erstmals durch W. Hüchel und E. Goth⁹⁾ beschrieben wurde, einer Reaktionsfolge unterworfen, die durch folgende Etappen gekennzeichnet ist: Bromierung, Umsetzung mit Dimethylamin und erschöpfende Methylierung.

Es ist von vornherein damit zu rechnen, daß die zu erwartenden strukturi- isomeren Diene XIV u. XIX durch Destillation kaum einwandfrei zu trennen sind. Immerhin gewinnt man eine Fraktion vom Sdp.₁₄ 52° (n_D^{20} 1.5072), die

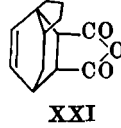
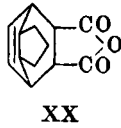
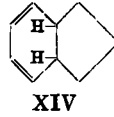
⁶⁾ L. Bruns, Dissertat. Aachen, 1953; A. C. Cope, S. W. Fenton u. C. F. Spencer, J. Amer. chem. Soc. 74, 5885 [1952].

⁷⁾ H. Sauer, Dissertat. Aachen, 1951; H. Bruns, Dissertat. Aachen, 1953.

⁸⁾ Anm. b. d. Korr.: Vergl. dazu K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 122 [1954]. Wir haben unabhängig von dieser Arbeit die Eigenschaften des labilen Cyclooctadiens-(1.5) von R. Willstätter untersucht und können die Zieglerschen Ergebnisse bezüglich der Hydrierung, der Ozonisation und des dienophilen Charakters dieses Kohlenwasserstoffs bestätigen (Dissertat. H. A. Dortmann, Köln 1954).

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 2104 [1934].

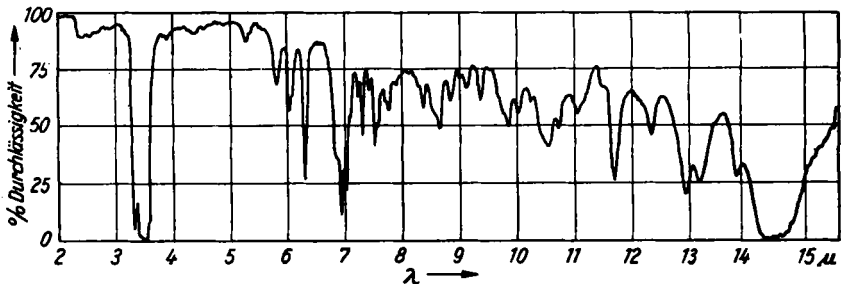
bei Zimmertemperatur unter starker Selbsterwärmung Maleinsäure-anhydrid addiert. Das dabei entstehende einheitliche Addukt XX schmilzt bei 136°. Wie in der nachfolgenden Studie bestätigt wird, liegt dieser Substanz zweifellos das *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XIV) zugrunde.



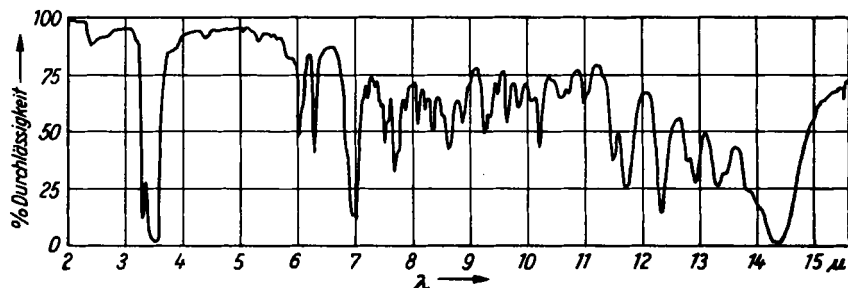
Weitere Fraktionen vom Sdp.₁₄ 55° (n_D^{20} 1.5110, n_D^{25} 1.5149) reagieren mit Maleinsäure-anhydrid unter schwächerer Erwärmung. Schon nach kurzem Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbad kann jedoch nur noch wenig Maleinsäure-anhydrid aus der Reaktionsmischung wiedergewonnen werden. Das ölige Reaktionsprodukt scheidet nach längerem Stehenlassen Kristalle ab, die mit dem obigen Addukt XX identisch sind. Das Öl besitzt die Zusammensetzung eines Adduktes, das die beiden Komponenten, Kohlenwasserstoff und Maleinsäure-anhydrid, in molarem Verhältnis enthält, und das die Verbindung XXI, vermutlich nicht ganz frei vom isomeren Anhydrid XX, vorstellt. In Fraktion I ist also *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XIV), in Fraktion III und IV Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(1.3) (XIX) angereichert.

Entscheidend ist zunächst, daß alle Fraktionen im UR-Spektrum (Abbild. 4 und 5) keine Linien zeigen, die mit denen des aus Homopseudopelletierin (VII) gewonnenen Kohlenwasserstoffs übereinstimmen, ein Befund, der die Struktur eines *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadiens-(2.4) (XIV) für jenen mit Sicherheit ausschließt.

In der nachfolgenden Abhandlung wird eine von dem hier beschriebenen Weg unabhängige Synthese des Adduktes XX beschrieben, die ein weiteres Argument dafür vorstellt, daß es sich von dem *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XIV) ableitet.



Abbild. 4. UR-Spektrum von Fraktion I; *cis*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XIV), angereichert; D = 0.050 mm



Abbild. 5. UR-Spektrum von Fraktion III und IV; Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(1.3) (XIX), angereichert; $D = 0.050$ mm

Die UR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Infrarot-Spektralphotometer Modell 21 mit Kochsalz-Optik aufgenommen. Die Aufnahme des UV-Spektrums erfolgte mit einem Unicam-Gerät.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser und der nachfolgenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen danken wir den Farbenfabriken Bayer und der Badischen Anilin- & Sodafabrik für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Aceton-dicarbonssäure (VI): Vergl. I. c.¹⁰.

Cyclohexandiol-(1.2): Durch Perhydrieren von Brenzcatechin mittels Raney-Nickels in methanol. Lösung bei 120° und 150 atü gewinnt man ein Gemisch der beiden stereoisomeren Formen.

Adipindialdehyd (V): wird durch Spaltung des Cyclohexandiols-(1.2) mit Bleitetraacetat nach der Vorschrift von R. Criegee¹¹) gewonnen. Bei der Umsetzung größerer Mengen ist sorgfältig darauf zu achten, daß die einzuengende benzolische Lösung des Adipindialdehyds (V) keine Bleisalze mehr enthält. Anderenfalls wird die Kondensation des Aldehyds zum Cyclopentenyl-formaldehyd zur Hauptreaktion. Am besten nimmt man nach dem Abfiltrieren des Blei(II)-acetats die benzolische Lösung in viel Äther auf, wäscht mit kleinen Portionen Wasser mehrmals gründlich durch und trocknet dann sorgfältig über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdampfen beider Lösungsmittel hinterbleibt in einer Ausbeute bis zu 50% der Adipindialdehyd (V) vom Sdp.₁₄ 94 bis 98°.

Homopseudopelletierin (VII): 100 g Aceton-dicarbonssäure, gelöst in 1000 ccm Wasser, 60 g Methylamin-hydrochlorid, gelöst in 600 ccm Wasser, 35 g Dinatriumhydrogenphosphat + 2 H₂O und 17 g Kaliumdihydrogenphosphat, gelöst in 200 ccm Wasser, werden miteinander vermischt. Dazu gibt man unter Umrühren 30 g frisch dest. Adipindialdehyd (V), gelöst in 100 ccm Wasser und 300 ccm Methylacetat. Nach kurzer Zeit tritt eine andauernde Kohlendioxyd-Entwicklung ein. Man überläßt das Gemisch 5 Tage bei 20° sich selbst, destilliert dann i. Vak. das Methylacetat ab, sättigt die Lösung mit Kaliumcarbonat und extrahiert anschließend mit Äther 50 Stdn. im Apparat nach Kutscher-Stuedel. Die äther. Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers gewinnt man durch Destillation i. Feinvak. 19.2 g (49% d.Th.) Homopseudopelletierin (VII); Sdp._{0.03} 75–80°.

¹⁰) Org. Syntheses Coll., Vol. I, 11.

¹¹) Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 260 [1931].

Homopseudopelletierin-pikrat wird nach den Angaben von B. C. Blount und R. Robinson³⁾ hergestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 205–206° (vom Aufheizen abhängig).

$C_{10}H_{17}ON \cdot C_8H_5O_7N_3$ (396.4) Ber. C 48.46 H 5.09 N 14.14
Gef. C 48.57, 48.43 H 4.83, 4.79 N 14.1, 14.1

Homopseudopelletierin-jodmethylat. Nach den gleichen Autoren setzt man 0.4 g Homopseudopelletierin mit 1 ccm Methyljodid in 6 ccm Methanol um. Nach einigen Tagen saugt man das entstandene Jodmethylat ab und kristallisiert es aus Wasser um. Schmp. 275–277°.

$C_{11}H_{20}ONJ$ (309.2) Ber. C 42.74 H 6.52 N 4.53
Gef. C 42.61, 42.86 H 6.54, 6.66 N 4.3, 4.3

N-Methyl-homopseudogranatolin (VIII): 17.5 g Homopseudopelletierin werden in 500 ccm trockenem *n*-Butanol gelöst³⁾. Dann fügt man in der Siedehitze insgesamt 25 g Natrium in kleinen Stückchen so hinzu, daß der Rückfluß nicht nachläßt. Nach dem Abkühlen setzt man konz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zu und destilliert das Butanol mit Wasserdampf ab. Die eingeengte wäßr. Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man nochmals mit Salzsäure aus, gibt zur wäßr. Lösung starke Natronlauge, nimmt wiederum in Äther auf und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird die Base i. Feinvak. destilliert. Sdp._{0.025} 90 bis 95°; Ausb. 16 g (90% d.Th.).

N-Methyl-homogranatenin (IX): 15 g *N*-Methyl-homopseudogranatolin (VIII) werden der Wasserabspaltung nach dem Willstätterschen Verfahren unterworfen. Dazu löst man den Alkohol unter Kühlen in 7.5 g Eisessig und fügt zu dem entstandenen Sirup – ebenfalls unter Kühlung – 26 g konz. Schwefelsäure. Man erhitzt 7 Stdn. bei einer Badtemperatur von 180° (mäßiger Rückfluß), läßt erkalten, gibt 90 ccm Wasser zu und macht mit 25-proz. Natronlauge stark alkalisch. Das ausgeschiedene dunkle Öl wird in Äther aufgenommen und die wäßr. Phase mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge trocknet man über Magnesiumsulfat und destilliert das *N*-Methyl-homogranatenin nach dem Abdampfen des Äthers; Sdp.₁₄ 85–87°; Ausb. 11.3 g (84% d.Th.).

N-Methyl-homogranatenin-jodmethylat: 11 g *N*-Methyl-homogranatenin werden in 120 ccm Cyclohexan gelöst, mit 16 g Methyljodid versetzt und 3 Stdn. auf eine Badtemperatur von 50–55° erwärmt. Dann gibt man nochmals 5 g Methyljodid hinzu und hält die Reaktionsmischung weitere 2 Stdn. bei der gleichen Temperatur. Nach dem Absaugen gewinnt man 20 g Jodmethylat, entspr. 94% d.Theorie. Eine kleine Menge wird zur Analyse aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. über 250°.

$C_{11}H_{20}NJ$ (293.2) Ber. N 4.67 Gef. N 4.70, 4.71

α -*des*-Dimethyl-homogranatenin (X): Zunächst stellt man alkalifreies Silberhydroxyd her, indem man die warmen Lösungen von 7.1 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser und 30 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser unter Rühren vereinigt, den Niederschlag absaugt und ihn oftmals auf dem Filter mit Wasser nachwäscht. Das so gereinigte Silberhydroxyd wird zu einer Lösung von 26 g *N*-Methyl-homogranatenin-jodmethylat in 100 ccm Wasser gegeben und die Reaktionsmischung unter starkem Rühren 1 Stde. auf eine Badtemperatur von 65–70° erhitzt. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit Wasser auf dem Filter, schlämmt ihn erneut mit 50 ccm Wasser auf und erhitzt ihn weitere 15 Min. unter Rühren auf 70°. Nach dem Filtrieren werden die vereinigten Filtrate i. Vak. eingeeengt. Das lästige Schäumen der Lösung kann durch Zugabe eines Tropfens Siliconöl weitgehend behoben werden. Die konzentrierte quartäre Base wird i. Vak. bei einer Badtemperatur von 130° zersetzt und die übergehende *des*-Base in zwei hintereinander geschalteten, mit Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlagen aufgefangen. An der Kolbenwandung haftende, nicht umgesetzte quartäre Base spült man mit wenig Wasser herunter und wiederholt die zersetzende Destillation. Die vereinigten Destillate werden mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat hinterbleibt die *des*-Base als charakteristisch riechende, leicht braun gefärbte Flüssigkeit. Ausb. 11.5 g (78% d.Th.).

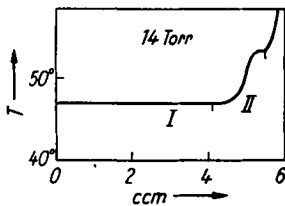
α -des-Dimethyl-homogranatenin-jodmethylat: 11.5 g α -des-Dimethyl-homogranatenin löst man in 150 ccm Cyclohexan und setzt sie unter den gleichen Bedingungen, wie schon vorher beschrieben, mit 20 g Methyljodid zum α -des-Dimethyl-homogranatenin-jodmethylat um. Ausb. 19 g (89.5% d.Th.).

Zur Analyse wird eine kleine Menge Jodmethylat wiederholt aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 213–214°.

$C_{12}H_{22}NJ$ (307.2) Ber. N 4.56 Gef. N 4.29, 4.53

Cyclononatrien-(1.3.5)-(cis,cis,trans) (XIb) (*trans*-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XV)): Frisch hergestelltes, alkalifreigewaschenes Silberhydroxyd aus 4.7 g Natriumhydroxyd und 20 g Silbernitrat wird zu einer Lösung von 18 g α -des-Dimethyl-homogranatenin-jodmethylat in 50 ccm Wasser hinzugegeben. Die Aufarbeitungsmethode ist die gleiche wie schon vorher beschrieben. Der nach der Basenspaltung erhaltene Kohlenwasserstoff wird zunächst mit wenig verd. Salzsäure, dann mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung durchgeschüttelt und anschließend über Silikagel getrocknet.

Zur Destillation in der Drehband-Kolonnen wird er mit einer Spur Pikrinsäure als Polymerisations-Inhibitor und 4 g reinem Tetralin als Schiebefähigkeit versetzt. Erhaltene Menge: 4.9 g (70% d.Th.).



Analyse der Frakt. I, Sdp.₁₄ 46.5°; n_D^{20} 1.5007

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06

Gef. C 89.99, 90.04 H 9.97, 9.92

Analyse der Frakt. II, Sdp.₁₄ 46.5–53.5°; n_D^{20} 1.5042

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06

Gef. C 90.18, 90.15 H 9.84, 9.86

Additionsversuch in Äther: 0.5 g Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₄ 46.5° und 0.4 g Maleinsäure-anhydrid werden in 20 ccm trockenem Äther gelöst und 48 Stdn. sich selbst überlassen. Nach dem Abdampfen der flüchtigen Anteile i.Vak. gewinnt man das eingesetzte Maleinsäure-anhydrid nahezu vollständig zurück.

Ozonisation: 1.0 g Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₄ 46.5° wird in 100 ccm Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung solange ozonisiert, bis Ozon in den Abgasen deutlich nachgewiesen werden kann. Man versetzt die Eisessig-Lösung mit 50 ccm Perhydrol und erhitzt sie 2 Stdn. bei 90–95° (Wasserbadtemperatur). Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile i.Vak. hinterbleibt ein krist. Rückstand, der roh bei 140°, nach Sublimieren im Feinvakuum und mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Ligroin bei 158° schmilzt.

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.28 H 6.48

Der Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege¹²⁾ bereiteten Präparat reiner *trans*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) (XVI) zeigt keine Erniedrigung. Um die Möglichkeit einer sekundären Entstehung der *trans*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) unter den Bedingungen der Ozonid-Aufarbeitung auszuschließen, wird reine *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)¹²⁾ (0.5 g) in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 25 ccm Perhydrol versetzt und 2 Stdn. auf eine Wasserbadtemperatur von 90–95° erhitzt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile i.Vak. bleibt unveränderte *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) zurück.

Versuch einer thermischen Umlagerung: 0.5 g Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₄ 46.5°, n_D^{20} 1.5007, werden unter Stickstoff in eine kleine Ampulle eingeschmolzen und 2 Stdn. auf eine Badtemperatur von 120° erhitzt. Nach dem Öffnen der Ampulle zeigt der Kohlenwasserstoff einen Brechungsindex von n_D^{20} 1.5017.

¹²⁾ W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] 65, 588 [1894].

Im UR-Spektrum findet man jetzt die Linien, welche in der Aufnahme von Frakt. II (Sdp.₁₄ 46.5–53.5°, n_D^{20} 1.5047) zusätzlich auftreten, schwach angedeutet. Es ist wahrscheinlich, daß diese Linien dem Cyclononatrien-(1.3.5)-(cis,cis,trans) (XIb) zugehören. In ganz geringem Maße tritt also ein Retro-Dien-Zerfall ein.

Darstellung eines Kohlenwasserstoff-Gemisches, bestehend aus den beiden Komponenten cis-Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XIV) und Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(1.3) (XIX)

Indan: Die Darstellung erfolgt durch partielle Hydrierung von reinem Inden mittels Raney-Nickels bei 35–40° und 60–80 atü. Geringe Mengen nicht umgesetztes Inden werden auf übliche Weise durch Ausschütteln mit 50-proz. Schwefelsäure entfernt.

Indan-sulfonsäure-(5) gewinnt man nach den Angaben von A. H. Cook und R. P. Linstead¹³). Nach dem Umkristallisieren aus 20-proz. Schwefelsäure erhält man das Trihydrat vom Schmp. 92° in einer Ausbeute von rd. 80% d.Theorie.

5-Oxy-indan: Gemäß der Arbeitsanweisung von W. Borsche und G. John¹⁴) bzw. A. H. Cook und R. P. Linstead¹³) setzt man das Natriumsalz der Indan-sulfonsäure-(5) in der Kalischmelze bei 280° unter Zusatz von etwas Zinkstaub zum 5-Oxy-indan um. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, müssen die Einzelheiten der Vorschrift genau eingehalten werden.

cis-5-Oxy-hydrindan: 105 g reines 5-Oxy-indan löst man in 250 ccm Methanol und hydriert sie mit Raney-Nickel als Katalysator bei einer Temperatur von 100° und 150 atü. Die Wasserstoffaufnahme ist nach einigen Stunden beendet. Man filtriert vom Katalysator ab und gewinnt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. durch Destillation das cis-5-Oxy-hydrindan; Sdp.₁₄ 113°.

cis-Bicyclo-[0.3.4]-nonen-(3) (XVII) und cis-Bicyclo-[0.3.4]-nonen-(2) (XVIII): Durch Wasserabspaltung aus cis-5-Oxy-hydrindan nach den Angaben von W. Hüchel und E. Goth⁹) gewinnt man ein Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe; Sdp.₁₀₀ 100.5–103.5°; Ausb. 75–80% d.Theorie.

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.00 H 11.73

Bromierung: 24.5 g des obigen Kohlenwasserstoff-Gemisches werden in 200 ccm Chloroform gelöst und bei –15° unter Stickstoff-Atmosphäre mit 33 g Brom, gelöst in 150 ccm Chloroform, versetzt. Während der Zugabe wird das Reaktionsgemisch stark gerührt. Sobald die Brom-Farbe erhalten bleibt, hört man mit dem Zutropfen auf und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das als Rückstand verbleibende Gemisch der rohen Dibromide wird weiter verarbeitet.

Umsetzung mit Dimethylamin: Das rohe Dibromid-Gemisch wird mit 250 g einer trockenen, 25-proz. Dimethylamin-Lösung in Benzol in zwei Bombenrohre gefüllt und 8 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen beider Rohre saugt man das auskristallisierte Dimethylamin-hydrobromid ab und extrahiert die benzolische Lösung mit halbkonz. Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird durch Zugabe von Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht und dann mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert das Gemisch der entstandenen Dimethylamino-Verbindungen bei 99–100°/15 Torr. Ausb. 23 g (69% d.Th.).

C₁₁H₁₆N (165.3) Ber. C 79.94 H 11.59 Gef. C 79.56 H 11.30

Darstellung des Jodmethylat-Gemisches: 20 g des Gemisches der Dimethylamino-Verbindungen löst man in 200 ccm Cyclohexan und gibt 30 g Methyljodid hinzu. Die Lösung wird 3 Stdn. auf 50° erwärmt, mit weiteren 5 g Methyljodid versetzt und nochmals 2 Stdn. bei der gleichen Temperatur gehalten. Ausb. 34.5 g (93% d.Th.).

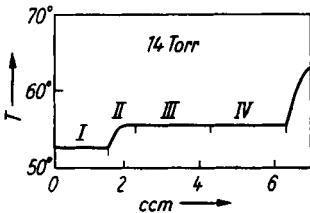
Hofmannscher Abbau: 30 g des Gemisches der Jodmethylate löst man in 100 ccm Wasser und versetzt sie mit der aus 7.9 g Natriumhydroxyd und 34 g Silbernitrat frisch dargestellten Menge Silberhydroxyd (alkalifrei). Die weitere Verarbeitung

¹³) J. chem. Soc. [London.] 1934, 952.

¹⁴) Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 656 [1924].

erfolgt wie schon beschrieben. Das überdestillierte Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe (XIV, XIX) wird zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, schließlich mit Wasser durchgeschüttelt und über Silikagel getrocknet. Ausb. 8.4 g (71% d.Th.).

Zur Destillation in der Drehband-Kolonnen versetzt man mit einer Spur Pikrinsäure als Polymerisationsinhibitor und 4 g reinem Tetralin als Schiebeflüssigkeit.



Addition mit Maleinsäure-anhydrid: 1 g Kohlenwasserstoff der Frakt. I vom Sdp.₁₄ 52° (n_D^{20} 1.5072) wird mit 0.8 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die Reaktion tritt unter starker Selbsterwärmung ein. Nach dem Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt kristallinisch. Aus Cyclohexan/Aceton umkristallisiert, zeigt das einheitliche Addukt XX einen Schmp. von 136°.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47
Gef. C 71.20, 71.24 H 6.41, 6.39

1 g Kohlenwasserstoff der Frakt. III vom Sdp.₁₄ 55° (n_D^{20} 1.5110) wird mit 0.8 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die Wärmetönung der Reaktion ist nicht so groß wie bei Frakt. I. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad kann nur noch wenig Maleinsäure-anhydrid zurückgewonnen werden. Das ölige Reaktionsgemisch scheidet nach einigen Tagen Kristalle ab, die sich mit dem Addukt XX als identisch erweisen. Ein Teil des Ansatzes bleibt jedoch ölig.

1 g Kohlenwasserstoff der Frakt. IV vom Sdp.₁₄ 55° (n_D^{20} 1.5149) wird mit 0.8 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die auftretende Reaktionswärme ist schwächer als in den ersten beiden Ansätzen. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad kann kein Maleinsäure-anhydrid mehr abdestilliert werden. Man gewinnt nur noch wenig kristallines Addukt vom Schmp. 136°; die Hauptmenge bleibt ölig. Das Öl wird in einem Sublimationsapparat bei 0.05 Torr vorsichtig auf den Kühlfinger gedampft. Nach Abnahme eines kleinen Vorlaufes ergibt es die folgenden Analysenwerte:

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.18, 71.19 H 6.36, 6.30

Es besteht offenbar im wesentlichen aus dem Anhydrid XXI. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

298. Kurt Alder und Franz Heinz Flock: Über die Synthese des 8.9-Dihydro-indens aus Dicyclopentadien

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

(Eingegangen am 14. Oktober 1954)

Dicyclopentadien wird mit Selendioxyd in Gegenwart von Acetanhydrid in eine Acetoxy-Verbindung übergeführt. Der bei ihrer Verseifung erhaltene Alkohol liefert bei der Oxydation ein Keton, das, der Pyrolyse unterworfen, einen Retro-Dien-Zerfall erleidet. Bei der Rekombination der Spaltstücke erfolgt Abspaltung von Kohlenoxyd unter Bildung von 8.9-Dihydro-inden (XVIII) als Haupt- und von 8.9-Dihydro-inden-on-(3) (XXII) als Nebenprodukt.

Beim Studium des strukturellen und sterischen Verlaufes der thermischen Polymerisation von Cyclopentadien hat seinerzeit¹⁾ ein Abbau der partiell hydrierten Polymeren eine entscheidende Rolle gespielt, dessen erste Etappen

¹⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 504, 205 [1933].