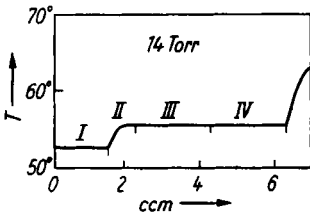


erfolgt wie schon beschrieben. Das überdestillierte Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe (XIV, XIX) wird zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, schließlich mit Wasser durchgeschüttelt und über Silikagel getrocknet. Ausb. 8.4 g (71% d.Th.).

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]

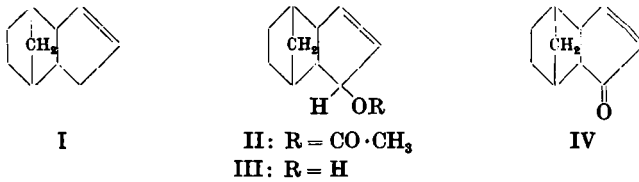
(Eingegangen am 14. Oktober 1954)

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.

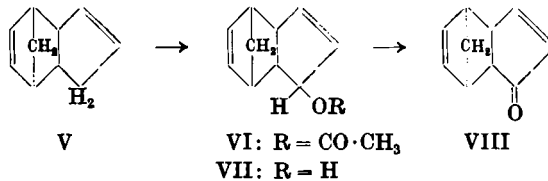
Beim Studium des strukturellen und sterischen Verlaufes der thermischen Polymerisation von Cyclopentadien hat seinerzeit¹⁾ ein Abbau der partiell hydrierten Polymeren eine entscheidende Rolle gespielt, dessen erste Etappen

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

wir am Beispiel des α -Dihydro-dicyclopentadiens (I) in Erinnerung bringen, da die nachfolgende Untersuchung unmittelbar an jene Erfahrungen anknüpft. Durch eine acetylierende Oxydation mit Seldioxyd wurde der Kohlenwasserstoff in die Acetoxy-Verbindung II übergeführt, die bei ihrer Verseifung und nachfolgenden Oxydation das Keton IV ergab:



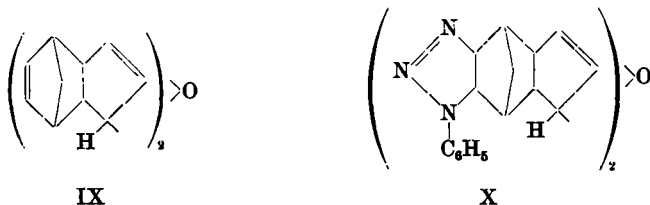
Wir haben diese Reaktionsfolge jetzt auf das α -Dicyclopentadien (V) selbst übertragen und nach der gleichen Methode über die Zwischenstufen der Acetoxy-Verbindung VI und des zugehörigen Alkoholes VII schließlich das doppelt ungesättigte Keton VIII erhalten.



Daß der Reaktionsverlauf in beiden Fällen analog ist, daß also die Oxydation auch im Falle des doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffes V an dem seitlichen Fünfring und nicht an der durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Doppelbindung des Brückenringes²⁾ angreift, folgt schon aus der Tatsache, daß sowohl die Acetoxy-Verbindung VI als auch der Alkohol VII und das Keton VIII mit charakteristischer Leichtigkeit Phenylazid addieren und dabei in die wohldefinierten Hydrotriazole übergehen.

Wir haben uns überdies auch durch den Versuch davon überzeugt, daß die katalytische Hydrierung des doppelt ungesättigten Alkohols VII unter Verbrauch von 4 Atomen Wasserstoff den gleichen gesättigten Alkohol liefert, wie er auch bei der Hydrierung von III erhalten wird.

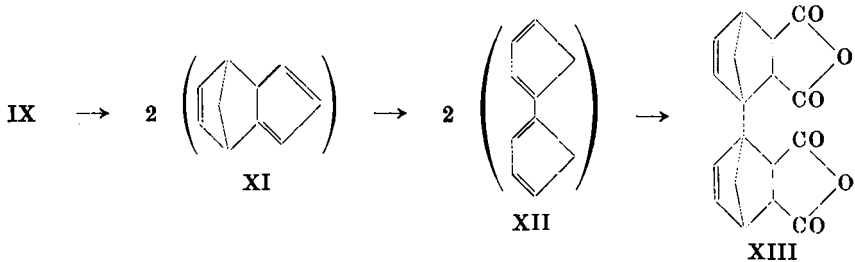
Bei der acetylierenden Oxydation des α -Dicyclopentadiens (V) entsteht ein Nebenprodukt, dessen Analogon seinerzeit beim Studium des α -Dihydro-dicyclopentadiens (I) nicht beobachtet worden ist. Seine Analyse deutet auf das Vorliegen eines Äthers (IX)



²⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 485, 211, 223 [1931]; 501, 1 [1933]; Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 613 [1934].

hin. Die angenommene Konstitution gründet sich auf die Feststellung, daß die Verbindung zwei Moll. Phenylazid addiert unter Bildung eines Bis-hydrotriazoles X³⁾.

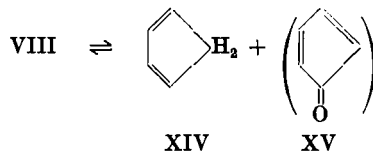
Sie erfährt eine weitere Stütze durch das Verhalten der Verbindung gegenüber Maleinsäure-anhydrid in siedendem Xylol, wobei eine Verbindung von der Zusammensetzung α -Dicyclopentadien-2H + 2 Maleinsäure-anhydrid (XIII) gebildet wird. Sie konnte durch einen wohldefinierten Tetramethylester charakterisiert werden. Wir nehmen an, daß der Vorgang auf die folgende Weise vor sich geht:



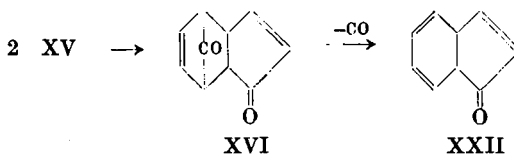
Der Äther IX erleidet zunächst Abspaltung von Wasser zum noch unbekanntem Dehydro-dicyclopentadien XI, welches im Sinne der Doppelbindungsregel und unter gleichzeitiger Wanderung eines H-Atoms in ein Dicyclopentadienyl⁴⁾ (XII) übergeht. Dieser Kohlenwasserstoff verfügt über zwei Paare von konjugierten Doppelbindungen und kann demzufolge zwei Moleküle Maleinsäureanhydrid durch Dien-Synthese unter Bildung von XIII addieren.

Der eigentliche Zweck, den wir bei der Arbeit zunächst im Auge hatten, war das Studium der Pyrolyse des doppelt ungesättigten Ketons VIII. Bei der Fraktionierung des bei 360–380° erhaltenen Pyrolysats gewannen wir als Vorlauf Cyclopentadien (XIV) und als fast einheitliche Mittelfraktion den Kohlenwasserstoff XVIII. Der orangefarb gefärbte Nachlauf enthielt neben unverändertem Ausgangsketon VIII das Keton XXII.

In Analogie zur Depolymerisation des Dicyclopentadiens erwarteten wir einen thermischen Zerfall in Cyclopentadien (XIV) und das noch unbekannt



Cyclopentadienon XV. Offenbar tritt dieser thermische Zerfall primär auch ein. Es ist indessen vorauszusehen, daß die reaktionsfähigen Komponenten danach tendieren, auf den folgenden vier Wegen weiterzureagieren: 1. durch



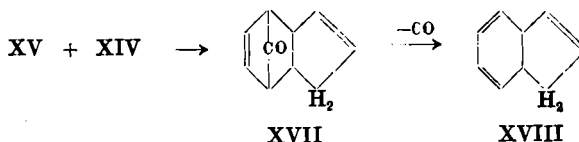
³⁾ Die relative Stellung der C_6H_5 -Gruppen am Bis-hydrotriazol X ist willkürlich angenommen.

⁴⁾ Die Verteilung der Doppelbindungen in XII bedarf noch des Beweises.

Dimerisation des Cyclopentadiens, 2. durch Dimerisation des Cyclopentadienons zu XVI, 3. durch die der thermischen Spaltung inverse Dien-Synthese mit Cyclopentadien (XIV) als Dien- und Cyclopentadienon (XV) als Philodien-Komponente

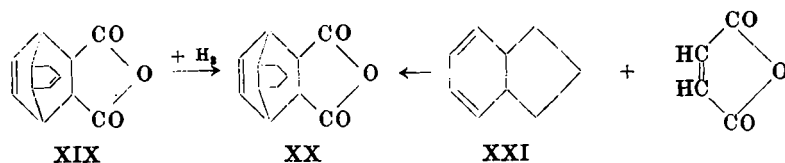


und 4. durch eine Dien-Synthese mit – gegenüber 3. – ausgetauschten Funktionen der beiden Partner:



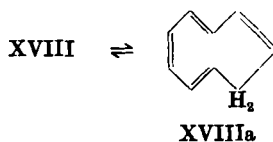
Es ist anzunehmen, daß die Vorgänge 1–4 tatsächlich alle ablaufen. Während aber 1 und 3 reversibel sind, werden die Reaktionsprodukte von 2 und 4 dem Gleichgewicht irreversibel dadurch entzogen, daß sie ihre Brücke als Kohlenoxyd abstoßen. Dabei entsteht aus XVI das Bicyclo-[0.3.4]-nonatrien-(2.4.8)-on-(7) (XXII) und aus XVII das 8.9-Dihydro-inden (XVIII) oder Bicyclo-[0.3.4]-nonatrien-(2.4.8).

Beide Verbindungen addieren lebhaft Maleinsäure-anhydrid unter Bildung wohldefinierter Addukte. Demjenigen des Kohlenwasserstoffes XVIII kommt die Konstitution XIX zu. Es läßt sich leicht partiell katalytisch hydrieren zu der Verbindung XX, die erwartungsgemäß identisch ist mit dem Addukt von Maleinsäure-anhydrid an das in der vorangehenden Untersuchung beschriebene Bicyclo-[0.3.4]-nonadien-(2.4) (XXI):



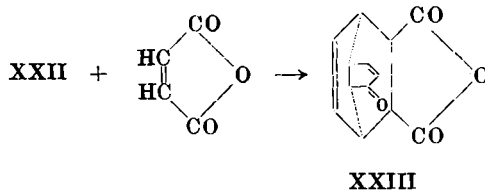
Diese Identität der beiden auf völlig verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen ist ein überzeugendes Argument für die Richtigkeit der hier und in der vorangehenden Arbeit vorgetragenen Vorstellungen.

Ob zwischen der bicyclischen Form des 8.9-Dihydro-indens (XVIII) und seinem monocyclischen Isomeren, dem Cyclononatetraen-(1.3.5.7) (XVIIIa), ein Gleichgewicht besteht, und ob es sich mit steigender Temperatur durch fortschreitenden intracyclischen



Retro-Dien-Zerfall nach rechts verschiebt, ist noch Gegenstand der Untersuchung. Vorerst kann nur soviel ausgesagt werden, daß der Kohlenwasserstoff XVIII, wie er auf dem dargestellten Wege erhalten wird, farblos ist und bei Raumtemperatur offenbar praktisch als Bicyclus vorliegt.

Das aus dem dimeren Cyclopentadienon (XVI) durch Abspaltung von Kohlenoxyd gebildete 8.9-Dihydro-inden-(1)-on-(3) (XXII) wurde aus dem orangegefärbten Nachlauf des Pyrolysates in Form eines definierten Adduktes XXIII mit Maleinsäure-anhydrid isoliert.



Bei der Addition verschwindet die orangerote Farbe des Nachlaufes, und es erscheint möglich, daß das Trien-keton XXII ursprünglich wenigstens teilweise als Cyclonon-tetraen-on (entspr. XVIIIa) vorgelegen hat. Diese Frage wird noch eingehender bearbeitet. Auch die Suche nach den im Pyrolysat noch vermuteten andersartigen Stabilisierungsprodukten des Ketons XXII wird fortgesetzt.

Hauptzweck der vorliegenden Mitteilung ist es, die Beziehung des Bicyclo-[0.3.4]-nonatriens-(2.4.8) (XVIII) zu den in der vorangehenden Mitteilung⁵⁾ behandelten Verbindungstypen festzulegen. Der neue Weg bestätigt insbesondere die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe in dieser Reihe, die durch die Synthese (katalytische Hydrierung eines Inden-Derivates) dort nicht unbedingt gewährleistet war und auf die zunächst allein aus der Nichtidentität mit dem *trans*-Typus geschlossen wurde.

Beschreibung der Versuche

4.7.8.9-Tetrahydro-4.7-endomethylen-3-oxy-inden (VII): Zu einer Lösung von 800 g Dicyclopentadien (V) in 750 g Acetanhydrid und 2.5 l Eisessig gibt man unter intensivem Rühren im Verlaufe von 5 bis 6 Stdn. 260 g Selenioxyd in feinstgepulverter Form. Die Temperatur soll dabei auf 40° bis 45° gehalten werden. Das Reaktionsgemisch wird noch mehrere Stunden turbiniert und dann vom abgeschiedenen Selen abgesaugt. Man destilliert das Filtrat i. Hochvak., nachdem es zuvor bei 10 Torr vom Lösungsmittel befreit worden ist. Nach einem Vorlauf von unverändertem Dicyclopentadien geht die Hauptmenge der Acetoxy-Verbindung VI zwischen 70 und 80° über (0.1 Torr). Der vom siedenden Wasserbade nicht mehr abdestillierende Rückstand wird mehrfach mit 1 bis 2 l mittelsiedendem Ligroin aufgeköcht. Aus dem Extrakt läßt sich eine weitere Menge der Acetoxy-Verbindung VI gewinnen.

Zur Verseifung läßt man die Acetatfraktion unter Rühren in gut gekühlte 10-proz. methanol. Kalilauge eintropfen. Nach 24stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur neutralisiert man die überschüss. Lauge mit Essigsäure und destilliert die Hauptmenge des Methanols bei reduziertem Druck ab. Der Rückstand wird mit dem 3-4fachen Volumen Wasser versetzt, die ölige Schicht abgetrennt und nach dem Trocknen i. Hochvak. destilliert. Dabei geht der Alkohol VII bei 70° (0.1 Torr) über und erstarrt in der Vorlage nach einiger Zeit zu einer wachsartigen Masse vom Schmp. 40-50°. Er reagiert mit Phenylisocyanat in Essigester. Das Phenylurethan schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 142°.

$C_{17}H_{17}O_2N$ (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.01 H 6.30 N 5.59

Ausb. an Alkohol VII: 350 bis 400 g (50% d.Th., bez. auf das eingesetzte Selenioxyd).

⁵⁾ K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1905 [1954].

Der Alkohol VII nimmt i. Ggw. von PtO_2 4 Atome Wasserstoff auf. Die hydrierte Verbindung schmilzt bei 81° und erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit dem Alkohol, der aus III durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff entsteht.

Äther IX des Alkohols VII: Als Nachlauf der Hochvak.-Destillation des Ligroin-Extraktes erhält man wechselnde Mengen selenhaltiger Fraktionen, die gegen Phenylazid beständig sind, und den Äther IX des Alkohols VII (Sdp._{0.05} $125\text{--}130^\circ$, Schmp. 80°), der mit 2 Moll. Phenylazid zum Bis-hydrotriazol X reagiert (Schmp. 212° , aus viel Essigester).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ON}_6$ (516.6) Ber. C 74.39 H 6.24 Gef. C 74.36 H 6.32

Addukt XIII von Dicyclopentadienyl XII an Maleinsäure-anhydrid: 25 g des Äthers IX und 20 g Maleinsäure-anhydrid werden in 200 ccm Xylol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wird das fast quantitativ ausgeschiedene krist. Addukt XIII abgesaugt und aus Acetanhydrid umkristallisiert. Es zersetzt sich ab 220° ohne definierten Schmelzpunkt. Ausb. 35–40 g.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (326.3) Ber. C 66.25 H 4.32 Gef. C 66.08, 66.13 H 4.36, 4.39

Tetramethylester des Adduktes XIII: Man kocht das Addukt XIII mit Methanol und etwas Dimethylsulfat. Schmp. des Esters 204° (aus viel Essigester).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (418.4) Ber. C 63.15 H 6.26 Gef. C 63.28, 63.38 H 6.38, 6.35

4.7.8.9-Tetrahydro-4.7-endomethylen-inden-(1)-on-(3) (VIII): 360 g des Alkohols VII werden in 1.5 l Eisessig unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz tropfenweise mit einer Lösung von 200 g Chromtrioxyd in 150 ccm Wasser und 300 ccm Eisessig versetzt. Nach beendeter Reaktion wird der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert. Die ölige Schicht destilliert man nach dem Ausäthern i. Hochvakuum. Das Keton VIII siedet bei 65° (0.1 Torr) und erstarrt in der Vorlage (Schmp. 80°). Die Ausb. beträgt 60 bis 70% d. Theorie⁶).

Mit Phenylazid bildet das Keton VIII ein Gemisch zweier isomerer Hydrotriazole⁷).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (265.3) Ber. C 72.43 H 5.70 N 15.84
Gef. C 72.26, 72.30 H 5.64, 5.61 N 15.99

Pyrolyse des 4.7.8.9-Tetrahydro-4.7-endomethylen-inden-(1)-ons-(3) (VIII)

a) 8.9-Dihydro-inden (XVIII): 100 g des Ketons VIII läßt man aus einem auf 80° erwärmten Tropftrichter in eine senkrecht stehende, unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe gehaltene Pyrex-Glasröhre von etwa 40 cm Länge tropfen, die mit neutralen Füllkörpern (Asbestperlen) gefüllt ist, und die auf $360\text{--}380^\circ$ geheizt wird. Das Pyrolysat fängt man in einer mit Aceton-Trockeneis gekühlten Vorlage auf und fraktioniert es. Nach einem Vorlauf (17 g) von Cyclopentadien (Sdp.₇₆₀ $40\text{--}45^\circ$) geht die Mittelfraktion (25–30 g) bei $47\text{--}49^\circ$ i. Vak. der Wasserstrahlpumpe über. Sie stellt den fast einheitlichen Kohlenwasserstoff XVIII dar.

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.42, 91.49 H 8.72, 8.61
 d_{20} 0.9543; n_D^{20} 1.5219.

Addition von Maleinsäure-anhydrid an XVIII (Addukt XIX): 5 g Maleinsäure-anhydrid in 15 ccm Essigester werden mit 6 g des Kohlenwasserstoffs XVIII versetzt. Die Addition verläuft unter deutlicher Erwärmung. Nach kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung des Adduktes XIX, die durch Zugabe von Ligroin vollständig wird. Ausb. 10 g; Schmp. 144° (aus Essigester/Ligroin).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.06, 72.08 H 5.55, 5.60

⁶) Das von H. Hock u. F. Depke (Chem. Ber. 84, 356 [1951]) bei der Autoxydation von Dicyclopentadien gewonnene Keton, das eine „bei -50° erstarrende, aber nicht kristallisierende Verbindung“ darstellt, ist offenbar mit unserem Keton VIII nicht identisch.

⁷) Auf ihre Trennung wurde verzichtet.

Addition von Acrylsäure an 8.9-Dihydro-inden (XVIII): Das Addukt entsteht beim Vermischen der Komponenten bei Zimmertemperatur im Verlaufe einiger Tage, im siedenden Wasserbad in wenigen Stunden. Schmp. 147° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.62, 75.71 H 7.36, 7.35

Partielle Hydrierung des Adduktes XIX: 2 g der Verbindung XIX werden in Essigester gelöst und mit PtO_2 in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach rascher Aufnahme der für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff kommt die Hydrierung fast zum Stillstand und wird abgebrochen. Beim Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich die partiell hydrierte Verbindung XX in großen Kristallen aus. Schmp. 136° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.78, 71.73 H 6.63, 6.58

Diese Verbindung erweist sich durch die Mischprobe identisch mit dem in der vorstehenden Mitteilung⁶⁾ beschriebenen Addukt aus *cis*-1.2.8.9-Tetrahydro-inden und Maleinsäure-anhydrid vom Schmp. 136°.

b) 8.9-Dihydro-inden-on-(3) (XXII): Der orangefarbene Nachlauf des Pyrolysates (Sdp.₁₂ 114°) besteht aus mehreren durch Destillation über eine Drehbandkolonne nicht zu trennenden Verbindungen. Neben unverändertem Ausgangsketon VIII enthält er in wechselnden Mengen eine Verbindung C_9H_8O , die schon in der Kälte lebhaft Maleinsäure-anhydrid addiert; dabei verschwindet die rote Farbe des Pyrolysates.

Schmp. des farblosen Adduktes XXIII 241° (aus Acetanhydrid).

$C_{13}H_{10}O_4$ (230.2) Ber. C 67.82 H 4.38 Gef. C 67.89, 67.87 H 4.52, 4.51

Der Dimethylester bildet sich beim Kochen des Adduktes XXIII mit Methanol und etwas Dimethylsulfat. Schmp. 152° (aus Methanol).

$C_{15}H_{16}O_5$ (276.3) Ber. C 65.21 H 5.84 Gef. C 65.12, 65.13 H 5.88, 6.03

Im Nachlauf vermuten wir noch mindestens eine weitere Verbindung, wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des 8.9-Dihydro-inden-ons-(3) (XXII).

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, Tübingen.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage).
Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1954 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.