

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

89. Jahrg. Nr. 12

S. 2689 – 2940

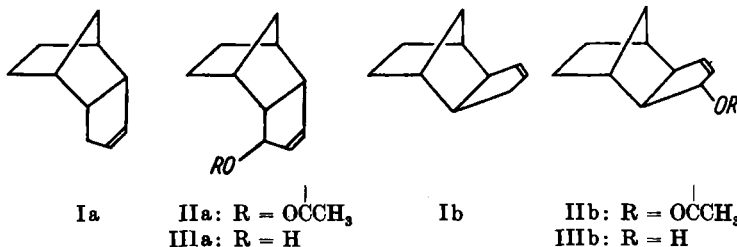
## 393. Kurt Alder, Franz Heinz Flock und Paul Janssen: Über das Iso-dicyclopentadien und das Dehydro-iso-dicyclopentadien

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

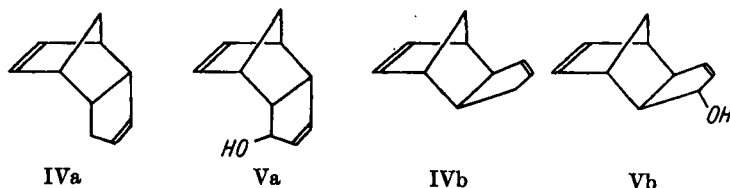
(Eingegangen am 28. August 1956)

Eine Synthese für das bisher unbekannte Iso-dicyclopentadien (VII) und ein Weg zu dem um zwei H-Atome ärmeren Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) werden angegeben. Die Strukturermittlung ergibt für beide Kohlenwasserstoffe symmetrische Konstitutionen. Sie erweisen sich bei Dien-Synthesen als Komponenten, die in ihrer Aktivität dem Cyclopentadien kaum nachstehen.

Die Oxydation der partiell hydrierten *endo*- und *exo*-Dihydro-dicyclopentadiene (Ia und Ib) mit Selenioxyd in Acetanhydrid führt in bemerkenswert glatter Reaktion über die Acetoxy-Verbindungen IIa und IIb zu den Alkoholen IIIa<sup>1a</sup>) und IIIb<sup>1b</sup>).



Erst wesentlich später<sup>2)</sup> gelang es, diese Reaktion auf das nichthydrierte, bekanntlich labilere Dicyclopentadien zu übertragen, und zwar zunächst auf dessen *endo*-Form (IVa → Va). Diese Beobachtungen bilden die Basis der in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Entwicklungen. Wir haben die älteren Beobachtungen zunächst vervollständigt durch die Oxydation des *exo*-Dicyclopentadiens (IVb) mit Selenioxyd zum Alkohol Vb der *exo*-Reihe.



<sup>1a)</sup> K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 504, 205 [1933].

<sup>1b)</sup> P. D. Bartlett u. A. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 68, 6 [1946].

<sup>2)</sup> K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 [1954].

Bei den ungesättigten Alkoholen IIIa, IIIb, Va und Vb sind zahlreiche Umwandlungsmöglichkeiten denkbar; besonders naheliegend sind die thermische Spaltung und die Dehydratisierung. Über Vorgänge der ersten Art, bei denen aus dem Alkohol Va durch Retro-Dien-Zerfall neben Cyclopentadien die beiden isomeren Cyclopentenone hervorgehen, ist bereits vor kurzem<sup>3)</sup> berichtet worden. Von der Pyrolyse der von Va abgeleiteten Äther und Ester wird bei späterer Gelegenheit die Rede sein. In der vorliegenden Arbeit soll das Verhalten der obengenannten Alkohole bei der Abspaltung von Wasser näher beschrieben werden.

### 1. Das Iso-dicyclopentadien

Wir haben zuerst die Dehydratisierung der partiell hydrierten stereoisomeren Alkohole IIIa und IIIb durch Erhitzen an einem Kontakt von saurem Aluminiumoxyd bei 300–320° bewirkt. Unter diesen Bedingungen war die Wasserabspaltung vollständig und die Ausbeute an Kohlenwasserstoff fast quantitativ. Bezeichnenderweise entsteht aus beiden Alkoholen, der *endo*-Form IIIa und der *exo*-Form IIIb, das gleiche Reaktionsprodukt.

Die notwendige Voraussetzung für alle Betrachtungen, die zur Festlegung der Doppelbindungen in dem so erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoff führen, ist der Nachweis der Gleichheit seines Kohlenstoffgerüsts mit dem des Dicyclopentadiens. Dieser ist leicht zu erbringen: Der Abbau mit Ozon ergibt die Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3); die Hydrierung des Kohlenwasserstoffs führt zum Tetrahydro-dicyclopentadien, und zwar bezeichnenderweise nur zum *endo*-Isomeren, d. h. der Wasserstoff muß „von der Brücke her“, also aus *exo*-Stellung an die Doppelbindungen herangetreten sein. Hier liegt ein besonders eindrucksvolles Beispiel der gut fundierten Regel der „*exo*-Addition“ vor<sup>4)</sup>.

Der neue ungesättigte Kohlenwasserstoff besitzt also das Kohlenstoffgerüst des Dicyclopentadiens. Wir bezeichnen ihn als Isodicyclopentadien. Seine Konstitution ergibt sich aus folgendem: Im Gegensatz zum Dicyclopentadien reagiert er nicht mit Phenylazid; ihm fehlt mithin die charakteristische Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Doppelbindung. Dagegen müssen seine Doppelbindungen konjugiert sein, denn mit Maleinsäure-anhydrid und anderen Philodienen reagiert er schon unter milden Bedingungen auf das lebhafteste. Auch die Lage seines Absorptionsmaximums im UV-Gebiet ( $\lambda_{\max} = 243 \mu$ ,  $\log \epsilon = 3.606$ ) bestätigt die Anwesenheit eines Paares von konjugierten Doppelbindungen. Für die Anordnung im seitlichen Fünfring stehen drei Möglichkeiten (VI, VII, VIII) zur Diskussion:



VI a = *endo*  
VI b = *exo*



VII



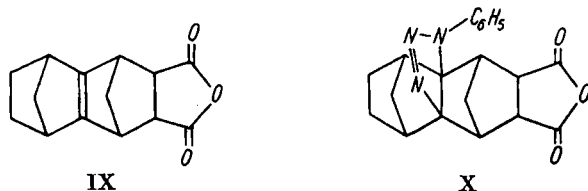
VIII

<sup>3)</sup> K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 89, 1732 [1956].

<sup>4)</sup> Vergl. die Zusammenstellung der über die *exo*-Addition vorliegenden Literatur bei K. Alder u. A. Grell, Chem. Ber. 89, 2198 [1956]. K. Alder u. H. Wirtz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Die Entstehung von VIa bzw. VIb aus IIIa bzw. IIIb entspräche dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung, während die beiden anderen durch Umlagerung von mindestens einer Doppelbindung aus diesen hervorgehen. Es besteht kein Zweifel, daß dem Iso-dicyclopentadien die symmetrische Konstitution VII zukommt. Dafür spricht schon allein seine große Bereitschaft zur Dien-Synthese, die weder mit VI noch mit VIII vereinbar ist, da bei ihnen je ein Additionszentrum stark blockiert ist. Ferner wäre die Entstehung des gleichen Iso-dicyclopentadiens aus der *endo*- und aus der *exo*-Form von III nicht zu verstehen, wenn jenem der Strukturausdruck VI zukäme; denn das unberührte Isomeriezentrum bedingte die Entstehung von zwei stereoisomeren Kohlenwasserstoffen VIa und VIb, in denen überdies der Cyclopentadien-Ring eine höchst unwahrscheinliche aplanare Konformation besäße. Ein weiteres Argument für die symmetrische Konstitution des Iso-dicyclopentadiens (VII) liefert die Ozonspaltung des  $\alpha$ -Naphthochinon-Adduktes XVII, die weiter unten beschrieben wird.

Mit Maleinsäure-anhydrid reagiert das Iso-dicyclopentadien schon bei Raumtemperatur zum Addukt IX. Die bei diesem Vorgang gebildete Doppelbindung zeigt alle Anzeichen einer typischen Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Doppelbindung, insbesondere gegenüber Agenzien von der Art des Phenylazids, die sie mit charakteristischer Leichtigkeit unter Bildung von Hydrotriazol-Abkömmlingen (X) additiv aufnimmt:



## 2. Das Dehydro-iso-dicyclopentadien

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen haben wir versucht, unsere in Abs. 1 dargelegten Erfahrungen von den stabilen, partiell hydrierten Systemen Ia und Ib auf die labileren Formen Va und Vb zu übertragen. Dabei stellten wir fest, daß sich unter den gleichen Bedingungen der Wasserabspaltung hier ein zweiter Vorgang hinzugesellt. Sein Ergebnis ist die Entstehung einer tiefrot gefärbten Verbindung aus beiden Alkoholen. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, und irgendwelche Aussagen über die Natur dieses Vorganges bleiben vorerst Vermutungen. Sicher ist, daß diese zweite Reaktion

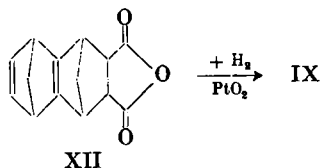


eine Folge der Anwesenheit der zweiten Doppelbindung in den Alkoholen Va und Vb ist, und es stand zu erwarten, daß sie mit fallender Temperatur zurückgehen werde. Das Experiment hat diese Annahme bestätigt. Die Abspaltung

von Wasser aus den Alkoholen Va und Vb setzt bereits bei etwa 220° ein, und bei dieser Temperatur entsteht neben einer nur geringen Menge der roten Verbindung das erwartete Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI), und zwar aus beiden stereoisomeren Alkoholen.

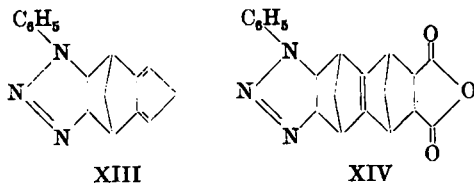
Da der Ausgangsalkohol unter diesen Bedingungen nur zu einem kleinen Teil umgesetzt wird, ist die Ausbeute gering, und es empfiehlt sich, in einem Bereich von 240–260° zu arbeiten, wo das Verhältnis von rotem Stoff zu Dehydro-iso-dicyclopentadien am vorteilhaftesten für die Bereitung des zuletzt Genannten liegt.

Das Dehydro-iso-dicyclopentadien ist fest (Schmp. 44°). Es bildet körnige Kristalle im Gegensatz zum Dicyclopentadien und seinen Hydrierungsprodukten, die alle plastische Konsistenz zeigen. Zur weiteren Charakterisierung von XI und von VII werden im experimentellen Teil die wichtigsten Valenz- und  $\gamma$ -Schwingungen des IR-Spektrums angegeben. Das Absorptionsmaximum des UV-Spektrums von XI liegt bei  $\lambda_{\max}$  235 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3.706$ . Es gelingt mit Hilfe zahlreicher Argumente zu zeigen, daß dem Dehydro-iso-dicyclopentadien die Konstitution XI zukommt, daß sich der Kohlenwasserstoff also von dem Iso-dicyclopentadien (VII) allein durch die Anwesenheit der Doppelbindung im Brückenring unterscheidet. So wird auch er bei der katalytischen Hydrierung in das *endo*-Tetrahydro-dicyclopentadien (entspr. Ia) übergeführt und geht mit Philodienen, insbesondere mit Maleinsäure-anhydrid schon bei Raumtemperatur Dien-Synthesen ein.



Durch partielle Hydrierung gelingt es ferner, das Addukt XII auf dasjenige (IX) des Iso-dicyclopentadiens (VII) zurückzuführen.

Zum Unterschied von VII reagiert das Dehydro-iso-dicyclopentadien, wie zu erwarten<sup>5)</sup>, glatt mit Aziden, Diazomethan und Diazo-fettsäure-estern und

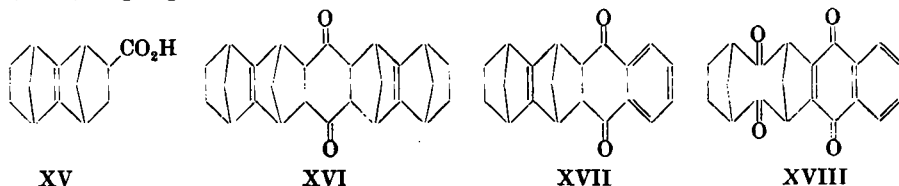


manifestiert hierdurch seine Natur als Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Abkömmling. Da diese Addukte (z. B. XIII) noch über ein System von konjugierten Doppelbindungen verfügen, sind sie ihrerseits zu Dien-Synthesen befähigt (XIV).

<sup>5)</sup> K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 485, 211 [1931]; 501, 1 [1933].

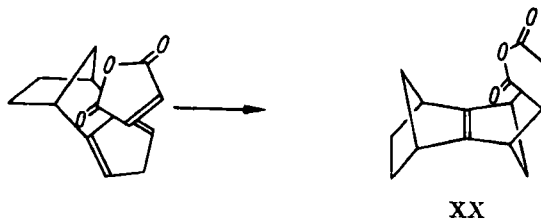
### 3. Iso-dicyclopentadien als Dien-Komponente bei Dien-Synthesen

Für den Zweck der Konstitutionsanalyse haben wir bereits von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß sowohl das Iso-dicyclopentadien (VII) als auch das Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) bei Dien-Synthesen Dien-Komponenten vorstellen, die an Aktivität dem Cyclopentadien, dem idealsten Repräsentanten seiner Art, kaum nachstehen. Die Additionen verlaufen in Lösung bei Raumtemperatur. Unter den gleichen Bedingungen haben wir noch eine Reihe von Philodienen zur Addition gebracht, deren Anlagerung wir im Versuchsteil beschreiben. Wir beschränken uns vorerst auf das Iso-dicyclopentadien als Dien-Komponente und Acrylsäure ( $\rightarrow$  XV), Benzochinon ( $\rightarrow$  XVI) und  $\alpha$ -Naphthochinon ( $\rightarrow$  XVII) als Philodiene. Im Falle des Benzochinons werden in siedender ätherischer Lösung zwei Moleküle Kohlenwasserstoff zum „Bis-dien-quinon“ (XVIII) angelagert.



Die symmetrische Struktur des Iso-dicyclopentadiens, die oben mit Hilfe anderer Beweisgründe abgeleitet wurde, kann auch dem Ergebnis der Ozonspaltung des Naphthochinon-Adduktes XVII entnommen werden. Sie führt bei oxydativer Aufarbeitung des Ozonids unter gleichzeitiger Dehydrierung zum Tetraketon XVIII. Die unsymmetrischen Formen VI oder VIII für Iso-dicyclopentadien hätten zu Keto-carbonsäuren führen müssen.

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an das Iso-dicyclopentadien VII zeigt, stereochemisch betrachtet, die typische Eigenart vieler Prozesse dieser Art: sie verläuft sterisch selektiv. Von vier formal bestehenden Möglichkeiten wird eine einzige realisiert. Die vier Möglichkeiten sind dadurch gegeben, daß die Anhydrid-Gruppierung zwei Lagen zu der durch die Addition gebildeten Methylenbrücke einnehmen kann, die sich wiederum zu der schon vorhandenen Methylenbrücke in doppelter Weise orientieren kann.

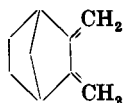


Durch Anwendung der allgemeinen Orientierungsregel<sup>6)</sup> und des Prinzips der *exo*-Addition<sup>4)</sup> ergibt sich für das Addukt aus Maleinsäure-anhydrid und

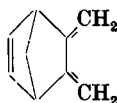
<sup>6)</sup> K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 571, 157 [1951].

Iso-dicyclopentadien (IX) die Konfiguration XX als die wahrscheinlichste, da sie aus dem Komplex mit der maximalen Häufung der Doppelbindungen durch *exo*-Addition gebildet wird.

Auch noch auf einen anderen Zusammenhang sei hingewiesen. Das Iso-dicyclopentadien (VII) stellt ein Analogon zum Dehydrosanten<sup>7)</sup> (XXI) vor. Auch der dem Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) entsprechende Kohlenwasserstoff XXII ist inzwischen bekannt geworden<sup>8)</sup>:



XXI



XXII

Eine Gegenüberstellung der analogen Kohlenwasserstoffe und ihrer höheren, kürzlich gleichfalls dargestellten Ringhomologen<sup>8, 9)</sup> erscheint wegen der Starrheit dieser Systeme und der damit verbundenen Lokalisierung ihrer Doppelbindungen besonders vielversprechend.

Schließlich bieten die Metallierbarkeit der neuen Kohlenwasserstoffe VII und XI, ihre Fähigkeit, Fulvene zu bilden und ihr Verhalten bei der Polymerisation für ihre weitere Untersuchung eine Fülle von Ansatzpunkten.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank zum Ausdruck bringen.

### Beschreibung der Versuche

#### 1. Iso-dicyclopentadien (VII)

*endo*-4.5.6.7.8.9-Hexahydro-4.7-endomethylen-3-hydroxy-inden (IIIa): In Abänderung der Vorschrift von Alder und Stein<sup>1a)</sup> läßt man zu einer Lösung von 300 g Dihydro-*endo*-dicyclopentadien (Ia) in 750 g Acetanhydrid und 150 g Eisessig im Verlaufe von 4–5 Stdn. 222 g Selendioxyd, in 90 ccm Wasser gelöst, unter intensivem Rühren zutropfen. Die Temperatur soll zwischen 40 und 50° gehalten werden. Das Reaktionsgemisch wird noch mehrere Stunden turbinert und dann vom ausgefallenen Selen abgesaugt. Man destilliert das Filtrat i. Hochvak., nachdem es bei 12 Torr bis zur Temperatur des siedenden Wasserbades vom Lösungsmittel befreit worden ist. Die Hauptmenge der Acetoxy-Verbindung IIa geht zwischen 65 und 75°/0.01 Torr über.

Zur Verseifung läßt man die Acetatfraktion unter Rühren und Kühlung in eine 10-proz. methanol. Kalilauge eintropfen. Nach 24 Stdn. verdünnt man mit dem 4fachen Volumen Wasser. Der abgeschiedene Alkohol IIIa wird in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Sdp.<sub>12</sub> 118–120°; Ausb. 165 g (55% d. Th., bezogen auf Selendioxyd).

Iso-dicyclopentadien (VII): 150 g des Alkohols IIIa läßt man aus einem leicht erwärmten Tropftrichter in eine senkrecht stehende, unter dem Vak. der Wasserstrahlpumpe gehaltene Pyrexglasröhre tropfen, die mit saurem Aluminiumoxyd\*) gefüllt und auf 300–320° geheizt ist. Das Pyrolysat fängt man in einer mit Aceton-Trockeneis

<sup>7)</sup> K. Alder u. A. Grell, Chem. Ber. **89**, 2198 [1956].

<sup>8)</sup> K. Alder, S. Hartung u. O. Netz, Chem. Ber. **90**, [1957].

<sup>9)</sup> K. Alder u. H. Mölls, Chem. Ber. **89**, 1960 [1956].

\*) Für die Versuche hat sich der Kontakt AGS der Firma Gebr. Giulini GmbH., Ludwigshafen, der wir für ihr Entgegenkommen zu Dank verpflichtet sind, als geeignet erwiesen.

gekühlten Vorlage über wenig Natriumhydrogencarbonat auf. Nach Beendigung der Reaktion wird der Kohlenwasserstoff VII ausgeäthert, getrocknet und fraktioniert: Sdp.<sub>12</sub> 65°; Ausb. 110 g (85% d. Th.);  $n_D^{20}$  1.5343,  $d_4^{20}$  0.9918,  $MR = 41.45$ .

Das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes VII zeigt Maxima bei folgenden Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>):  $\nu=C-H$ : 3090;  $\nu C=C$ : 1654, 1621, 1592;  $\gamma$ -Schwingungen (=C-H): 893 und 756.

$C_{10}H_{12}$  (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.64, 90.75 H 9.35, 9.34

Iso-dicyclopentadien (VII) aus *exo*-Alkohol IIIb: 30 g des Alkohols IIIb<sup>1b</sup>) werden, wie oben beschrieben, pyrolysiert und aufgearbeitet. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff VII beträgt 21 g (80% d. Th.).

Phenylazid ist auf die auf beiden Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffe ohne Einwirkung. Nach mehreren Wochen werden die Ausgangsmaterialien zurückerhalten.

Hydrierung von VII zum Tetrahydro-*endo*-dicyclopentadien (entspr. Ia): 1 g des Kohlenwasserstoffes VII wird in Essigester gelöst und mit Raney-Nickel als Katalysator bei Normaldruck und Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei wird die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Aufarbeitung schmilzt die hydrierte Verbindung bei 77°. Die Mischprobe mit auf anderem Wege hergestelltem Tetrahydro-*endo*-dicyclopentadien (entspr. Ia) zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Addukt IX von Iso-dicyclopentadien (VII) und Maleinsäure-anhydrid: Zu 2.6 g Iso-dicyclopentadien (dargestellt aus IIIa) bringt man 2 g Maleinsäure-anhydrid, in wenig Äther gelöst. Unter leichter Erwärmung tritt die Reaktion ein. Man läßt auskristallisieren und saugt die Kristalle des Adduktes IX ab. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Schmp. 96° (aus Ligroin).

Das gleiche Addukt entsteht in gleicher Ausbeute auch aus dem durch Dehydratisierung von IIIb erhaltenen Kohlenwasserstoff.

$C_{14}H_{14}O_3$  (230.3) Ber. C 73.02 H 6.13 Gef. C 73.25, 73.17 H 6.28, 6.27

Hydrotriazol X: 2.3 g des Adduktes IX löst man in möglichst wenig Essigester und versetzt mit 1.2 g Phenylazid. Nach einigen Stunden kann das kristallisierte Hydrotriazol X abgesaugt werden. Schmp. 233–236° (aus Essigester).

$C_{20}H_{19}O_3N_3$  (468.5) Ber. C 68.75 H 5.48 N 12.03  
Gef. C 68.89, 68.78 H 5.65, 5.64 N 11.85, 11.75

*cis*-Cyclopentan-dicarbon säure-(1.3): 4 g Iso-dicyclopentadien (VII), in Essigester gelöst, werden bei -15° mit Ozon gesättigt. Man versetzt daraufhin die Lösung mit 5 cm Perhydrol und 25 cm Eisessig und läßt über Nacht den Essigester abdampfen. Nachdem man 3 Stdn. auf 60–70° erwärmt hat, wird i. Vak. bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Nach wenigen Tagen kristallisiert die *cis*-Cyclopentan-dicarbon säure-(1.3) aus. Schmp. 120° (aus Essigester/Ligroin). Mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft erfolgt keine Depression des Schmelzpunktes.

## 2. Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI)

Aus *endo*-Alkohol Va: Die Wasserabspaltung aus dem Alkohol Va<sup>2</sup>) geschieht nach der oben gegebenen Vorschrift bei 240–260°. Für die Aufarbeitung gilt folgende Vorschrift: Das aus der Reaktion entstandene Wasser trennt man im Scheidetrichter ab. Daraufhin wird fraktioniert, wobei zwischen 40 und 60°/12 Torr das Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) in die gekühlte Vorlage sublimiert. Als Zwischenlauf bei 70°/12 Torr destilliert der rote Kohlenwasserstoff über. Der nicht umgesetzte Alkohol Va wird bei fortgesetzter Destillation zurückgewonnen. Die Ausbeute an Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) beträgt bei einem Einsatz von 30 g Alkohol Va 2.5 g, 10% d. Th. (auf den umgesetzten Alkohol berechnet etwa 80%). Aus Methanol umkristallisiert und anschließend sublimiert, schmilzt die Substanz bei 44°.

Das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes XI zeigt Maxima bei folgenden Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>):  $\nu=C-H$  3130, 3090;  $\nu C=C$  1676, 1642, 1633 und 1602;  $\gamma$ -Schwingungen (=C-H) 900, 813, 765 und 717.

$C_{10}H_{10}$  (130.1) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.14, 92.19 H 7.81, 7.87

Aus *exo*-Alkohol Vb: Durch Oxydation von *exo*-Dicyclopentadien<sup>10)</sup> mit Selendioxyd nach der oben gegebenen Vorschrift gewinnt man den Alkohol Vb. Bei einem Einsatz von 100 g *exo*-Dicyclopentadien in 250 g Acetanhydrid und 150 g Eisessig wird zur Oxydation eine Lösung von 40 g Selendioxyd in 18 ccm Wasser zugetropft. Die Acetoxy-Verbindung siedet bei 65°/0.1 Torr, der Alkohol Vb bei 112–116°/12 Torr. Ausb. 55 g (50% d. Th., bezogen auf Selendioxyd).

Mit Phenylisocyanat erhält man das Urethan vom Schmp. 130–132° in fast quantitativer Ausbeute. Das Urethan des Alkohols Va zeigt mit diesem eine starke Schmelzpunktsdepression.

$C_{17}H_{17}O_2N$  (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24  
Gef. C 76.22, 76.03 H 6.52, 6.50 N 5.61, 5.66

Die Dehydratisierung des *exo*-Alkohols Vb wird, wie in der Vorschrift für das *endo*-Produkt Va beschrieben, durchgeführt. Ausbeute an Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) etwa 10% d. Th. (80% auf umgesetzten Alkohol bezogen), Schmp. 44°.

Die aus den beiden Alkoholen Va und Vb erhaltenen kristallinen Kohlenwasserstoffe XI erweisen sich durch die Mischprobe als identisch.

Hydrotriazol (XIII): Zu 1.3 g Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) in 5 ccm Benzol gibt man 1.2 g Phenylazid. Die Reaktion verläuft unter Erwärmung in nahezu quantitativer Ausbeute. Nach einigen Stunden lassen sich die Kristalle des Adduktes XIII absaugen. Schmp. 143° (aus Essigester).

$C_{16}H_{16}N_3$  (249.3) Ber. C 77.08 H 6.06 N 16.86 Gef. C 76.64 H 6.23 N 17.11

Addukt von Dehydro-iso-dicyclopentadien (XI) an Maleinsäure-anhydrid (XII): 2.6 g Dehydro-iso-dicyclopentadien werden mit 2 g frisch destilliertem Maleinsäure-anhydrid in 25 ccm Äther versetzt. Nach einigen Stunden destilliert man 10 ccm Äther ab, dabei kristallisiert das Addukt XII in großen Kristallen aus. Ausb. 70–80% d. Theorie. Schmp. 127° (aus Essigester).

$C_{14}H_{12}O_3$  (228.3) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.33, 73.19 H 5.53, 5.39

Partielle katalytische Hydrierung von XII zu IX: 0.5 g des Adduktes XII werden in Essigester gelöst und mit Pt-Dioxyd unter Normaldruck und Raumtemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nachdem die Substanz die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen hat, wird das Lösungsmittel abdestilliert. Aus Essigester umkristallisiert, schmilzt das partiell hydrierte Addukt bei 98°. Die Mischprobe mit dem Addukt IX zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Addukt XIV des Hydrotriazols XIII mit Maleinsäure-anhydrid: Man löst 1.5 g des Hydrotriazols XIII in 30 ccm Essigester, gibt 0.5 g Maleinsäure-anhydrid dazu und läßt über Nacht stehen. Daraufhin engt man das Volumen i. Vak. ein und saugt die Kristalle des Adduktes XIV ab. Ausb. 1 g (55% d. Th.); Schmp. 248° u. Zers. (aus Essigester).

$C_{20}H_{17}O_3N_3$  (466.5) Ber. C 69.15 H 4.93 N 12.10  
Gef. C 69.44, 69.18 H 5.05, 5.24 N 11.60, 11.63

### 3. Iso-dicyclopentadien als Komponente bei Dien-Synthesen

Addukt XV: Zu 2.6 g Iso-dicyclopentadien (VII) gibt man in der Kälte langsam 3 g frisch destillierte Acrylsäure. Unter Erwärmen setzt augenblicklich die Reaktion ein. Das Substanzgemisch wird mit Essigester oder Methanol versetzt und von Polymerisationsprodukten abfiltriert. Nach Eindengen i. Vak. kristallisiert das Addukt XV aus. Schmp. 113–114°.

$C_{13}H_{16}O_2$  (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90 Gef. C 76.42, 76.15 H 7.96, 8.04

Addukt XVI: Im Verlauf von 3 Stdn. reagieren 0.85 g Benzochinon und 2 g Iso-dicyclopentadien in siedendem Äther in fast quantitativer Ausbeute zu dem 2:1-Addukt XVI. Schmp. 166–168° (aus Dioxan).

$C_{26}H_{28}O_2$  (372.5) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.89, 83.57 H 7.85, 7.58

<sup>10)</sup> P. D. Bartlett u. I. S. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. 69, 2553 [1947].



Addukt XVII: In 50 ccm Äther werden 2.3 g  $\alpha$ -Naphthochinon gelöst und 2.6 g Iso-dicyclopentadien (VII) zugegeben. Man hält die Mischung 5 Std. auf dem Wasserbad im Sieden. Dabei scheiden sich die Kristalle des Adduktes XVII ab. Nach dem Erkalten wird von der Mutterlauge abgesaugt. Die Ausbeute beträgt etwa 80% d. Theorie. Schmp. 144° (aus viel Essigester).

$C_{20}H_{18}O_2$  (278.3) Ber. C 82.81 H 6.26 Gef. C 82.97, 82.71 H 6.29, 6.48

Ozonisation des  $\alpha$ -Naphthochinon-Adduktes (XVII): Man leitet durch die Essigester-Lösung von 3 g des Adduktes XVII unter Eiskochsalz-Kühlung einen Ozonstrom bis zur Sättigung. Daraufhin wird die Lösung mit Raney-Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei werden 280 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels extrahiert man den zähflüssigen Rückstand mit Methanol. Nach einigen Tagen kristallisiert das Tetraketon XVIII aus und kann aus Essigester umkristallisiert werden. Schmp. 255–260°.

Die Aufarbeitung des Ozonids durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig führt ebenfalls zu dem Chinon XVIII. Dabei gibt man zu dem Ozonisat 5 ccm Perhydrol und 25 ccm Eisessig. Den Essigester läßt man über Nacht abdampfen. Daraufhin wird einige Zeit gelinde erwärmt und i. Vak. eingedampft. Der zähflüssige Rückstand wird, wie oben beschrieben, mit Methanol extrahiert und aufgearbeitet.

$C_{20}H_{16}O_4$  (320.4) Ber. C 74.98 H 5.04 Gef. C 74.85, 74.80 H 5.25, 5.17

### 394. Randolph Riemschneider: Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen, IV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Thermische Spaltung und Oxydation des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$ <sup>2)</sup>

[Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem<sup>3)</sup>]

(Eingegangen am 25. Januar 1956)

Es wird bewiesen, daß das aus Hexachlorcyclopentadien und Cyclopentadien synthetisierte Addukt  $C_{10}H_6Cl_6$  die Konstitution eines 4.5.6.7.10.10-Hexachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-indens (I) besitzt.

Unter den Kontakt-Insektiziden auf Halogenkohlenwasserstoffbasis, die nach der Entdeckung der hervorragenden insekzentötenden Eigenschaften des  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthans (*p,p'*-DDT) und des  $\gamma$ -1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexans (Gammexans) entwickelt worden sind, beanspruchen vor allem die Vertreter der Dien-Gruppe<sup>4)</sup> Interesse, Insektizide, bei deren Herstellung die Dien-Synthese eine Rolle spielt: z. B.  $C_{10}H_6Cl_6$  (M 410, „Chlor-

<sup>1)</sup> Fortsetzung der III. Mitteil.: R. Riemschneider, Z. Naturforsch. **6b**, 395 [1951].

<sup>2)</sup> Gleichzeitig XI. Mitteil. der Reihe „Konstitution und Wirkung von Insektiziden“. – X. Mitteil.: Z. angew. Entomol. **38**, 105 [1955].

<sup>3)</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>4)</sup> Literatur zur Dien-Gruppe: Euclides [Madrid] **11**, 373–381 [1951], **12**, 35–41, 91 bis 105 [1952]; Österr. Apotheker-Ztg. **5**, 540 [1951]; Z. angew. Entomol. **33**, 481, 600 [1952], **34**, 101, 405 [1953], **38**, 107, Tab. 2 und l. c.<sup>5)</sup>, [1955].