

Reaktionen des 2,2-Dimethylcyclohexadienons, 1. Mitt.:

Umsetzung von 2,2-Dimethyl- und 2-Methyl-2-dichlor-methylcyclohexadienon mit Diazomethan

Von

F. Wessely, H. Budzikiewicz und H. Janda

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 25. April 1960)

Es konnte gezeigt werden, daß 2,2-Dimethylcyclohexadienon-(1) und 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon-(1) sich bei der Addition von Diazomethan analog wie die entsprechenden o-Chinole und ihre Acetylderivate verhalten. Unter Anlagerung von CH_2N_2 an die C=C-Bindungen entstehen bicyclische bzw. tricyclische Verbindungen vom Typus IV bzw. VII. Die empirisch gefundenen Additionsregeln für die Reaktion von Diazomethan mit 2,2-disubstituierten Cyclohexadienonen werden kurz zusammengefaßt.

Analogien in ihrem chemischen Verhalten zu den von uns untersuchten o-Chinolacetaten zeigen die Verbindungen vom Typus I (R_1 und R_2 = Alkyl oder Aryl, R_3 — R_6 = Alkyl oder H). Bei diesen wurden bisher die Dienon-Phenol-Umlagerung^{1, 2}, die Einwirkung von *Grignard*-Reagens³ und die *Reformatski*-⁴ sowie die *Darzens*-Reaktion⁴, die katalytische Hydrierung⁵, Diensynthesen^{4, 6, 7} und Dimerisationsreaktionen^{6, 8} untersucht.

¹ E. N. Marvell und E. Magoon, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2542 (1955).

² E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **86**, 912 (1955).

³ K. Auwers und M. Hessenland, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1790 (1908).

⁴ J. Schmitt, Ann. Chem. **547**, 256 (1941).

⁵ K. v. Auwers und E. Lange, Ann. Chem. **401**, 303 (1913).

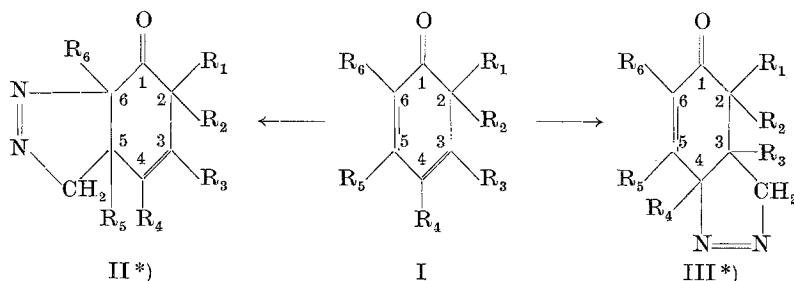
⁶ K. Alder, F. H. Flock und H. Lessenich, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

⁷ D. Y. Curtin und R. R. Fraser, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 662 (1959).

⁸ Th. L. Brown, D. Y. Curtin und R. R. Fraser, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4339 (1958).

Während sich aber bei den Chinolacetaten primäre Additionsprodukte von hydroaromatischem Charakter in den meisten Fällen nicht fassen lassen, sondern nur aromatische Substanzen, die durch Addition des Reagens und Eliminierung von Essigsäure entstehen, ist dies bei Dienonen vom Typus I nicht der Fall. Man erhält bei diesen die hydroaromatischen Reaktionsprodukte in Substanz, was unter Umständen für reaktionsmechanistische Überlegungen bei den Chinolacetaten von Bedeutung sein kann. Hier und in den folgenden Arbeiten soll nun über Reaktionen an derartigen Modellverbindungen berichtet werden, die bereits an Chinolacetaten untersucht worden sind. Abschließend soll dann immer eine kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse bei den entsprechenden Chinolacetaten und den Vergleichssubstanzen gegeben werden.

Wie in einer Reihe von Arbeiten⁹⁻¹⁴ gezeigt worden ist, lagern o-Chinolacetate und o-Chinole sowie o-Chinondiacetate leicht in der Kälte Diazomethan an, wobei eine Reihe von Faktoren den Verlauf der Addition beeinflussen kann:



a) R_1 ist ein Alkyl- oder Arylrest, $R_2 = OCOCH_3$, bzw. $R_1 = R_2 = = OCOCH_3$; das C-Atom 2 trägt also wenigstens eine raumbeanspruchende Gruppe. Die Anlagerung erfolgte dann bevorzugt an $\Delta^{5,6}$, also

⁹ F. Wessely, E. Schinzel, G. Spitteler und P. Klezl, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

¹⁰ G. Spitteler und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 660 (1959).

¹¹ G. Spitteler und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 839 (1959).

¹² G. Spitteler, G. Schmidt, H. Budzikiewicz und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 129 (1960).

¹³ G. Spitteler, Mh. Chem. **91**, 155 (1960).

¹⁴ F. Wessely, H. Budzikiewicz und W. Metlesics, Mh. Chem. **90**, 121 (1959).

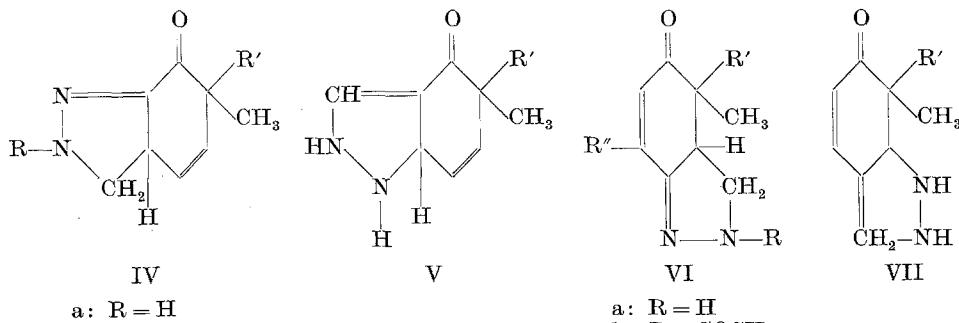
* Die hier formulierten, für bestimmt substituierte Vertreter nur als hypothetische Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen (siehe die Originalarbeiten⁹⁻¹⁴) entstehen durch Addition von $H_2C\overset{(-)}{\underset{(+) \text{ N}}{\equiv}}N$ an das polarisierte System $C=C-C=O$.

benachbart zur CO-Gruppe. Nur wenn das C-Atom 5 substituiert ist, wird Diazomethan an $\Delta^{3,4}$ addiert.

b) $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{OH}$; das C-Atom 2 ist also mit verhältnismäßig wenig raumbeanspruchenden Gruppen besetzt. In diesem Fall erfolgt die Addition an $\Delta^{3,4}$. Die so entstehende Verbindung von Typus III besitzt noch eine aktivierte Doppelbindung ($\Delta^{5,6}$), an die ein zweites Mol Diazomethan angelagert werden kann, wenn das C-Atom 5 keinen die Addition behindernden Substituenten trägt (bisher nur bei $R_5 = \text{H}$ beobachtet).

Um die bei o-Chinolacetaten beobachteten Regelmäßigkeiten bei der Addition von CH_2N_2 näher zu untersuchen, zogen wir als Modellsubstanzen das bereits von *Auwers*¹⁵ beschriebene 2-Methyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienon-(1) (I, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CHCl}_2$, $R_3 - R_6 = \text{H}$) sowie das in den letzten Jahren von *Marvell*¹ und *Alder*⁶ dargestellte 2,2-Dimethyl-cyclohexadienon-(1) (I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 - R_6 = \text{H}$) heran.

Läßt man 2,2-Dimethylcyclohexadienon-(1) eine Woche im Eiskasten mit überschüssigem Diazomethan stehen, so scheiden sich am Boden des Gefäßes gelbliche Kristalle in kleinen Drusen in etwa 5% Ausbeute ab, auf deren Konstitution wir später zu sprechen kommen werden. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Einengen bzw. Destillation in 54% Ausbeute eine zweite kristallisierte Substanz der Zusammensetzung $C_{9}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ isolieren. Dies entspricht einem Anlagerungsprodukt von 1 Mol Diazomethan an ein Mol Dienon. Der Verbindung schreiben wir in Analogie zu den Anlagerungsprodukten an o-Chinolacetate die Konstitution IV a ($R' = \text{CH}_3$) zu.



Die Konstitution IV a ($R' = \text{CH}_3$) läßt sich durch folgende Befunde stützen:

Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3300 K. ($-\text{NH}$), 3020 und 860 K. (= C—H), 1655 K. (konjug. CO-Gruppe, als $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ zu deuten),

¹⁵ *K. Auwers* und *G. Keil*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4207 (1902).

1515 K (kann als C=N angesehen werden). Mit diesen Ergebnissen ließen sich u. U. auch noch die Strukturen V—VII vereinbaren, wenn auch eine Additionsrichtung von Diazomethan, die zu V oder VII führt, bei Chinolacetaten nie beobachtet wurde. Da unsere Verbindung beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf 60° nur ein Monoacetat liefert, können diese Formeln (V und VII) ausgeschlossen werden, da sie zwei acetylierbare NH-Gruppen aufweisen. Das IR-Spektrum des Monoacetates zeigt Banden bei 1675 K (konjug. CO-Gruppe), 1570 K (konjug. C=N-Gruppe); diese Zuordnungen werden durch das Auftreten der gleichen Banden bei den analogen aus Chinolacetaten erhaltenen Verbindungen gestützt. Eine weitere Bande bei 1700 K ist einer N—COCH₃-Gruppe zuzuschreiben. Auf eine freie NH-Gruppe findet sich kein Hinweis. Die ω -CO-Frequenz von IV a liegt gegenüber analogen aus Chinolacetaten erhaltenen Verbindungen um etwa 40 K, gegenüber solchen aus o-Chinolen um 20 K tiefer. Wodurch diese Verschiebung bedingt ist, können wir nicht angeben.

Formel VI konnte auf Grund der UV-Spektren ausgeschlossen werden, wie aus Tab. 1 hervorgeht:

Tabelle 1

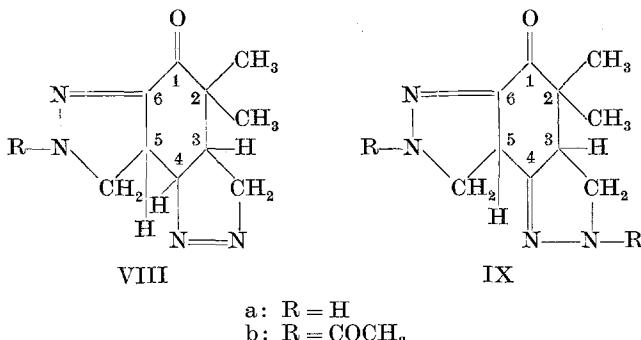
	λ_{max}	$\log \epsilon$	Charakt. Gruppe
Vergleichsverbindungen			
IV a R = H, R' = OCOCH ₃	331 m μ	4,02	HN—N=C—C=O
b R = COCH ₃ , R' = OCOCH ₃	300 m μ	4,12	AcN—N=C—C=O
	(238) m μ	3,43	
VI a R = H, R' = OCOCH ₃	343 m μ	3,84	HN—N=C—C=C—C=O
R'' = CH ₃			
b R = COCH ₃ , R' = OCOCH ₃	317 m μ	4,17	AcN—N=C—C=C—C=O
R'' = CH ₃			
Unser Addukt: (IV, R' = CH ₃)			
unacetyliert (IV a)	323 m μ	3,90	
acetyliert (IV b)	303 m μ	4,05	
	242 m μ	3,37	

In Tab. 1 sind als Vergleichsverbindungen die jeweils einfachsten bekannten Vertreter angeführt, doch lassen sich die Spektralwerte noch durch weitere Beispiele belegen. So absorbieren die N-acetylierten Verbindungen um etwa 20—30 m μ kürzerwellig als die unacetylierten. Verbindungen vom Typus IV a absorbieren bei etwa 330 m μ , ihre Acylderivate (IV b) zeigen ein Hauptmaximum bei 300 und ein Nebenmaximum (bzw. eine Schulter) bei \sim 240 m μ . Verbindungen vom Typus VI a absorbieren bei 340 bis 350 m μ , die acetylierten Produkte (VI b) zeigen nur ein entsprechend tiefer liegendes Maximum. Die spektralen Daten unseres Additionsproduktes (IV a, R' = CH₃) stimmen somit mit jenen von Verbindungen vom Typus IV a (R' = OCOCH₃) überein. Dem acetylierten

Produkt kommt dann die Konstitution IV b ($R' = \text{CH}_3$) zu. Das gleiche Acetylierungsprodukt (IV b, $R' = \text{CH}_3$) kann man auch direkt aus den bei der Addition von CH_2N_2 an I ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 - R_6 = \text{H}$) anfallenden Mutterlaugen durch Acetylierung und nachfolgende Destillation gewinnen.

Das oben (S. 458) erwähnte, bei der Umsetzung des 2,2-Dimethylcyclohexadienons mit Diazomethan zuerst anfallende Produkt hat die Zusammensetzung $C_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Es ist also Addition von zwei Molen Diazomethan erfolgt. Im IR-Spektrum treten Banden auf, die sich als einer $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ (1651 K, vergl. oben) bzw. $-\text{NH}-$ -Gruppe (3310 K) zugehörig deuten lassen.

Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei $325 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,02$), das dem Chromophor von IV a (s. o.) entspricht. Der fraglichen Verbindung möchten wir daher die Konstitution VIII a zuschreiben.



Hierfür sprechen auch noch folgende chemische Befunde: Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin bei 60° gibt ein Monoacetat, während Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 60° ein Diacetat liefert. Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes (Zerevitinoff) in Pyridin bei 100° zeigte sich, daß ein Mol CH_4 sofort und ein zweites Mol langsam abgegeben wurde. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen deuten: dem primären Additionsprodukt kommt die Konstitution VIII a zu. Diese Verbindung wird jedoch unter Katalyse von H^+ bzw. durch Hitzeeinwirkung (bei der Zerevitinoffbestimmung) in die Verbindung IX a umgelagert. Dem Monoacetat kommt somit die Struktur VIII b zu, dem Diacetat IX b. Derartige Umlagerungen wurden bereits von Auwers bei seinen Additionsprodukten von CH_2N_2 an aliphatische Carbonylverbindungen beobachtet¹⁶.

Während für das eine addierte Diazomethanmolekül gezeigt werden konnte, daß die Addition in der gleichen Weise wie bei den Chinolacetaten

¹⁶ Literaturzusammenstellung s. u. Fußnote⁹.

an $\Delta^{5,6}$ erfolgt (s. o.), so sind für die zweite addierte Molekel ($\Delta^{3,4}$) präzise Aussagen über die Additionsrichtung nicht möglich; die in VIII a angenommene Additionsrichtung kann aber durch folgende Überlegung wahrscheinlich gemacht werden:

Das Dienon addiert primär 1 Mol CH_2N_2 sowohl an $\Delta^{3,4}$ als auch an $\Delta^{5,6}$ unter Ausbildung von Verbindungen vom Typus III bzw. II ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 - R_6 = \text{H}$). II stabilisiert sich sofort unter Ausbildung einer konjuguierten Doppelbindung zu IV. $\Delta^{3,4}$ vermag nun kein weiteres CH_2N_2 mehr anzulagern. Das Additionsprodukt III hingegen besitzt noch eine aktivierte Doppelbindung und lagert nun ein zweites Molekül CH_2N_2 an (unter Bildung von VIII a), wie dies auch beim 2,3-Dimethyl-o-chinol (I, $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$, $R_4 - R_6 = \text{H}$) der Fall ist. Für dieses Konzept spricht auch die Tatsache, daß IV a ($R' = \text{CH}_3$) durch weitere Einwirkung von CH_2N_2 nicht in VIII a übergeführt werden konnte, sondern stets unverändert anfiel.

2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon (I, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CHCl}_2$, $R_3 - R_6 = \text{H}$) addiert in der Kälte 1 Mol CH_2N_2 ¹⁷. Das IR-Spektrum der so erhaltenen Verbindung zeigt Banden bei 3330 K (—NH) und 1677 K (konjug. CO-Gruppe, als $-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ zu deuten). Das Additionsprodukt liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid bei 60° ein Mono-acetat, dessen IR-Spektrum Banden bei 1709 K ($\text{N}-\text{COCH}_3$) und 1670 K ($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) zeigt. Der Gesamthabitus des IR-Spektrums sowohl der nichtacetylierten als auch der acetylierten Verbindung ist dem des Spektrums von IV a ($R' = \text{CH}_3$) und IV b ($R' = \text{CH}_3$) sehr ähnlich. Das UV-Spektrum des Additionsproduktes weist ein Maximum bei 332 m μ ($\log \epsilon = 3,99$), das der acetylierten Verbindung ein Maximum bei 314 m μ ($\log \epsilon = 4,09$) auf. Dies entspricht den in Tab. 1 für Verbindungen vom Typus IV angegebenen Werten.

Die Addition von CH_2N_2 ist also an $\Delta^{5,6}$ erfolgt und dem Additionsprodukt ist somit die Konstitution IV a ($R' = \text{CHCl}_2$), der acetylierten Verbindung IV b ($R' = \text{CHCl}_2$) zuzuschreiben.

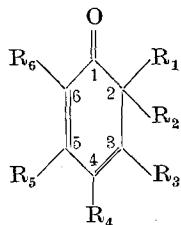
Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sich die untersuchten Cyclohexadienone in das Schema der primären Addition, wie es eingangs (S. 457) skizziert worden ist, einordnen lassen. 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon trägt am C 2 eine stark raumbeanspruchende Gruppe und stellt somit ein Analogon zu den o-Chinolacetaten und o-Chinondiacetaten dar; es addiert nur an $\Delta^{5,6}$. Das 2,2-Dimethylcyclohexadienon mit seinen relativ kleinen Substituenten am C 2 entspricht jedoch einem o-Chinol. Während aber bei diesen anscheinend Addition nur in einer Richtung erfolgt (an $\Delta^{3,4}$ oder an $\Delta^{5,6}$), treten hier beide Möglichkeiten neben-

¹⁷ Die Reaktion wurde von Herrn Dr. P. Klezl durchgeführt (Diss. Univ. Wien 1957).

einander auf, wobei die Addition an $\Delta^{5,6}$ bevorzugt erscheint. Ob dies nur durch die größere Raumbeanspruchung der CH_3 -Gruppen gegenüber der OH-Gruppe bei Chinolen oder auch auf elektronische Effekte zurückzuführen ist, lässt sich derzeit nicht entscheiden.

Abschließend sollen in Tab. 2 noch einmal die empirisch gefundenen Additionsregeln für Diazomethan an alle bisher untersuchten 2,2-disubstituierten Cyclohexadienone zusammengefaßt werden.

Tabelle 2



a) R_1 ist eine raumbeanspruchende Gruppe (OCOCH_3 , CHCl_2)
 $R_2 = \text{Alkyl, Aryl oder Acetyl.}$

R_3	R_4	R_5	R_6	Add. an Δ	Additionsprod. entspr. Formel
H od. Me	H od. Me	H	H	5,6	IV
H (od. Me)	H od. Me	H	Me	5,6	II
H	H (od. Me?)	Me	H (od. Me)	3,4	VI
Me	H (od. Me)	Me	H (od. Me)	keine Add.	—

b) $R_1 = \text{CH}_3$
 $R_2 = \text{OH oder CH}_3.$

R_3	R_4	R_5	R_6	Add. an Δ	Additionsprod. entspr. Formel
H od. Me	H (od. Me?)	H	H (od. Me?)	3,4 + 5,6*	VIII
(H od.) Me	H (od. Me?)	Me	H (od. Me)	3,4	VI

* Bei $R_2 = \text{CH}_3$ daneben auch Addition nach Schema a) unter Ausbildung von IV.

Die Formelangaben ohne Klammer sind durch Beispiele belegt, die mit Klammer auf Grund von Analogieschlüssen wahrscheinlich, die mit (?) möglich, aber nicht sicher.

Über die weiteren Reaktionen, die diese Primärprodukte geben können, siehe die Originalarbeiten⁹⁻¹⁴.

Experimenteller Teil

A. Einwirkung von Diazomethan auf 2,2-Dimethylcyclohexadienon-(1)⁶

1. Darstellung von VIII a:

Zu 0,2 Mol CH_2N_2 in 200 ml Äther ließen wir unter Eiskühlung 1,26 g 2,2-Dimethylcyclohexadienon (I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 - R_6 = \text{H}$) (0,010 Mol), in wenig Äther gelöst, zutropfen. Nach einwöchigem Stehen des Gemisches im Eiskasten saugten wir die abgeschiedenen gelblichen Nadeln (VIII a) ab, die mit Äther gewaschen wurden.

Ausb.: 0,10 g (4,7% d. Th.). Schmp.: 228° (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Ber.: C 58,2 H 6,8 N 27,2.

Gef.: C 58,6 H 6,9 N 27,7.

akt. H nach Zerevitinoff in Pyridin bei 100°: 2 akt. H (1 Mol CH_4 wurde schnell, ein zweites langsam abgespalten).

2. Darstellung von IV a ($\text{R}' = \text{CH}_3$):

Von der Mutterlauge von VIII a destillierten wir den Äther im Vak. zum größten Teil ab. Aus dem Rückstand schieden sich bei Abkühlung auf — 70° weiße Kristalle ab, die wir aus Äther umlösten: Schmp. 127° (Zers.). Die zurückbleibenden Mutterlaugen ergaben bei der Destillation (0,04 Torr, 105 bis 125°) weiteres IV a. Schmp. (aus Äther) 127° (Zers.). Gesamtausb.: 54% d. Th.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber.: C 65,8, H 7,4, N 17,1.

Gef.: C 65,0, H 7,6, N 17,2.

3. Acetylierung von IV a zu IV b ($\text{R}' = \text{CH}_3$):

IV a wurde 1 Stde. mit Acetanhydrid auf 60° erwärmt und hierauf das überschüssige Acetanhydrid im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Methanol kurz auf 60° erwärmt und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Wir erhielten so Kristalle vom Schmp. 108° (IV b). IV b. kann man auch direkt durch Acetylieren der nach dem Abfiltrieren von VIII a anfallenden Mutterlauge (s. o.) erhalten, wenn man nach Abdestillieren des Äthers den Rückstand mit Acetanhydrid und Schwefelsäure 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung und anschließenden Destillation bei 0,1 Torr (Badtemp. 124°) erhält man IV b in 38,5% Ausb. Schmp. (aus Äther-Methanol) 108°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber.: C 64,1, H 6,8, N 13,6, CH_3CO 20,9.
Gef.: C 64,0, H 7,2, N 13,5, CH_3CO 19,0.

4. Acetylierung von VIII a:

a) Darstellung von VIII b:

Bei 1stdg. Einwirkung von Acetanhydrid und Pyridin auf VIII a bei 60° erhielten wir nach der gleichen Aufarbeitung, wie oben angegeben, weiße Kristalle (VIII b), die, aus Äther-Methanol umgelöst, einen Schmp. von 168—170° zeigten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber.: N 22,6, CH_3CO 17,3. Gef.: N 22,0, CH_3CO 17,0.

b) Darstellung von IX b:

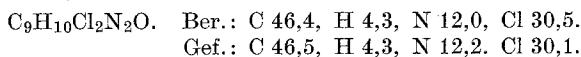
Bei der Acetylierung von VIII a mit Acetanhydrid und Schwefelsäure bei 60° und analoger Aufarbeitung erhielten wir IX b, das, aus Äther-Methanol umkristallisiert, einen Schmp. von 291° (Zers.) zeigte.



B. Einwirkung von Diazomethan auf 2-Methyl-2-dichlormethyl-cyclohexadienon-(1)

1. Darstellung von IV a ($\text{R}' = \text{CHCl}_2$)¹⁷:

5 g 2-Methyl-2-dichlormethylcyclohexadienon¹⁵ (I, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CHCl}_2$, $\text{R}_3 = \text{R}_6 = \text{H}$) wurden in 30 ml Äther gelöst und zu 150 ml Diazomethanlösung tropfenweise zugegeben. Nach viertägigem Stehen bei 0° schieden sich Kristalle mit einem Schmp. 133°—136° (IV a, $\text{R}' = \text{CHCl}_2$) ab. Durch Einengen der Lösung konnte noch weiteres IV a erhalten werden (Gesamtausb.: 3 g).



2. Acetylierung von IV a zu IV b ($\text{R}' = \text{CHCl}_2$):

IV a ($\text{R}' = \text{CHCl}_2$) wurde mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach der Aufarbeitung (wie oben angegeben) wurden weiße Kristalle vom Schmp. 145—148° (IV b, $\text{R}' = \text{CHCl}_2$) erhalten.



Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des Organisch-chemischen Institutes ausgeführt. Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. J. Derkosch auf einem IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen und interpretiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman-Spektrophotometer DU in 96 proz. Äthanol gemessen.

Der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich und ihrer Wiener Vertretung sowie den Wiener Stadtwerken — Gaswerken danken wir für die Überlassung von Dicyclopentadien.