

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 1

S. 1—156

KURT ALDER, SIGURD HARTUNG und OTTO NETZ

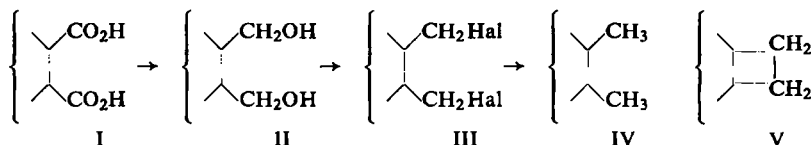
ÜBER EINIGE BICYCLISCHE TRIENE
MIT *o*-DIMETHYLEN-STRUKTUR

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 18. September 1956)

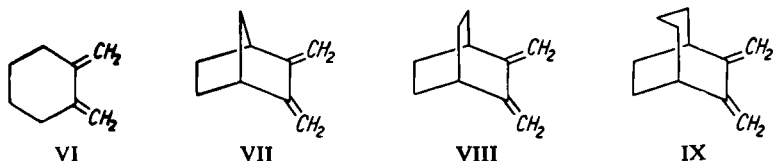
Die Synthese des 2,3-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5), 2,3-Dimethylen-bicyclo-[2.2.2]-octens-(5) und des 6,7-Dimethylen-bicyclo-[2.2.3]-nonens-(8) wird angegeben, zugleich mit einigen Reaktionen, aus denen ihre Struktur hervorgeht.

Die Bearbeitung der Addukte von Maleinsäure-anhydrid an acyclische und cyclische Triene hat durch die Übertragung neuerer Arbeitsweisen auf diese Objekte eine Reihe von Fortschritten zu verzeichnen. So gelang u. a. die Umwandlung der Carboxyle in primäre Dialkohole, primäre Dihalogenide und schließlich in Methylgruppen ¹⁾:



Auch die Transformation der Gruppierung (I) cyclischer Bernsteinsäuren in das Strukturelement eines an den ursprünglichen Ring kondensierten Cyclobutan-Systems (V) ist hier zu nennen ²⁾.

Von dem Dialkohol II aus konnte mit Hilfe eines von W. J. BAILEY³⁾ vorgeschlagenen Verfahrens, das auf der im allgemeinen sehr befriedigend verlaufenden Pyrolyse der Diacetate beruht, die Reihe der *o*-Dimethylene (VI—IX) bereitet werden⁴⁾.



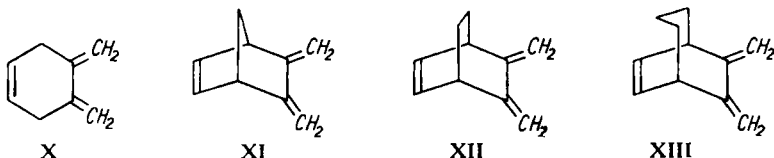
1) K. ALDER und W. ROTH, Chem. Ber. **87**, 161 [1954]; **88**, 407 [1955].

2) K. ALDER und H. A. DORTMANN, Chem. Ber. **87**, 1492 [1954].

3) W. J. BAILEY und J. ROSENBERG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 73 [1955].

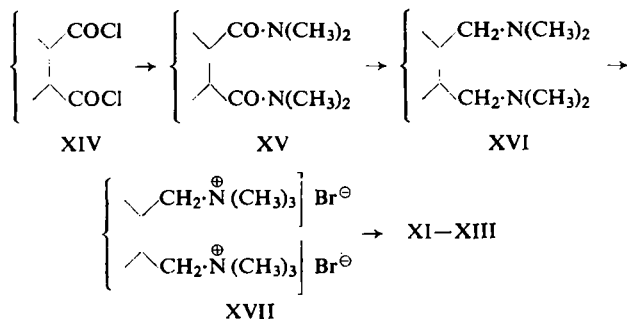
4) K. ALDER und H. MÖLLS, Chem. Ber. **89**, 1960 [1956].

Diese Gruppe von Umwandlungen ist zunächst an den stabileren, gesättigten Addukten von Maleinsäure-anhydrid an Diene verwirklicht worden, da für die unge-



gesättigten Addukte selbst zu befürchten war, sie würden die Phase der Pyrolyse nicht überdauern, ohne eine Veränderung zu erleiden. In der Reihe der dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe (X—XIII) liegt daher bislang nur über das erste Glied (X) eine Angabe vor³⁾.

Wir berichten im folgenden über die Darstellung der drei nächsten Glieder (XI—XIII) in der brückenhomologen Reihe der Triene. Wir waren darum bemüht, zur Erzeugung des Systems der beiden semicyclischen Doppelbindungen Verfahren zu benutzen, die vor denjenigen BAILEYS die Anwendung von schonenderen Temperaturen voraus hatten. Ein erster Schritt zu diesem Ziel liegt in der Anwendung der Methode von TSCHUGAEFF vor, die in vereinzelt Fällen dieser Art ausreichte⁵⁾. Als wesentlich günstiger und für alle hier dargelegten Zwecke vollauf genügend erwies sich das klassische Verfahren der erschöpfenden Methylierung, für dessen Schlußphase, die thermische Zersetzung der Ammoniumbase, im allgemeinen Temperaturen schon von 120—140° hinreichen. Diese Methode empfiehlt sich hier auch besonders durch den Umstand, daß diese Ammoniumbasen dank neuerer methodischer Fortschritte jetzt leichter zu erreichen sind, und zwar auf dem folgenden Wege: Man lagert die Maleinsäure-anhydrid-Addukte in üblicher Weise in die *trans*-Formen der freien Säuren um und führt diese in die Chloride (XIV) über, eine präparative Aufgabe, die kürzer auch durch Verwendung vom Fumarsäure-chlorid an Stelle von Maleinsäure-anhydrid bei der einleitenden Dien-Synthese zu lösen ist. Die aus den Chloriden mit Dimethylamin zu gewinnenden Dimethylamide (XV) geben, mit Lithiumaluminiumhydrid nach der Vorschrift von A. UFFER und E. SCHLITTLER⁶⁾ reduziert, die tertiären Amine vom Typus XVI, die sich über ihre Ammoniumbromide (XVII) durchweg leicht und glatt in die Dimethylen-kohlenwasserstoffe haben überführen lassen.

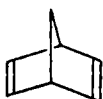


⁵⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **470**, 62 [1929].

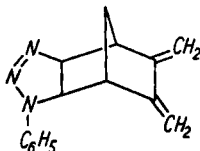
⁶⁾ Helv. chim. Acta **31**, 1397 [1948].

Die Konstitution der Triene konnte durch Umsetzungen festgelegt werden, die uns wohl bekannt und die für die Typen des Bicyclo-[1.2.2]-heptens und des Bicyclo-[2.2.2]-octens charakteristisch sind.

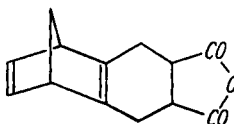
So läßt sich die isolierte Doppelbindung im Trien XI sofort als Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung dadurch erkennen und festlegen, daß der Kohlenwasserstoff Azide, insbesondere Phenylazid, mit einer Leichtigkeit additiv unter Hydro-triazolbildung aufnimmt (XIX), die ein Reservat dieser Doppelbindung vorstellt. Die Dien-Natur des Kohlenwasserstoffs geht aus seiner Fähigkeit zur Dien-Synthese zwingend hervor, die z. B. mit Maleinsäure-anhydrid zu einem wohldefinierten Addukt XX führt.



XVIII



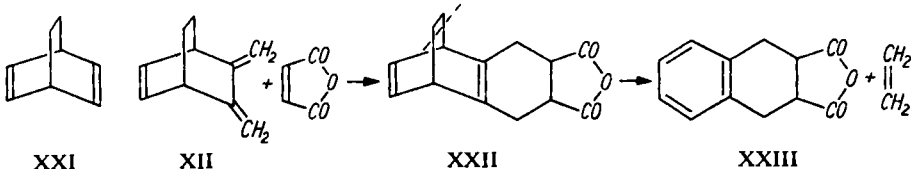
XIX



XX

Die Verbindung XX leitet sich von dem Ringsystem des Bicyclo-[1.2.2]-heptadiens-(2.5) (XVIII) ab, das infolge der Anwesenheit von zwei Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindungen zu charakteristischen Umsetzungen befähigt ist. Von ihnen wird in einer späteren Untersuchung die Rede sein.

Der Kohlenwasserstoff XII offenbart seine Konstitution auf eine besonders eindrucksvolle Weise. Auch er reagiert sehr leicht mit Philodienen, insbesondere mit Maleinsäure-anhydrid. Bei dieser Dien-Synthese entsteht eine neue cyclische Doppelbindung, so daß in XXII ein Abkömmling des Bicyclo-[2.2.2]-octadiens-(2.5) (XXI) vorliegt. Es ist hinlänglich bekannt, daß dieses Ringsystem thermolabil ist und bei schon mäßigem Erwärmen seine Brücke als Olefin abwirft und sich aromatisiert.



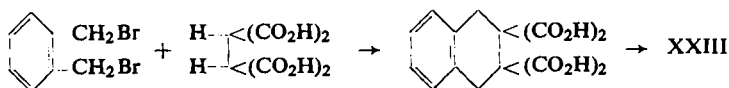
XXI

XII

XXII

XXIII

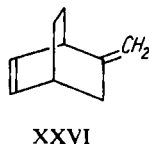
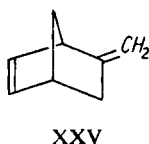
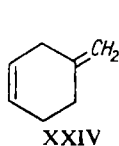
Diese Erscheinung wird auch beim Addukt XXII⁷⁾ beobachtet, das mit bemerkenswerter Leichtigkeit in Äthylen und Tetralin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (XXIII) dissoziiert. Eine Verbindung dieser Konstitution ist schon vor geraumer Zeit von A. v. BAEYER⁷⁾ aus Xylylen-dibromid und Äthan-tetracarbonsäure synthetisiert worden.



Die auf diese Weise zu gewinnende Säure erweist sich mit unserer auf dem oben beschriebenen Wege erhaltenen als identisch.

⁷⁾ Ber. dtch. chem. Ges. 17, 450 [1884].

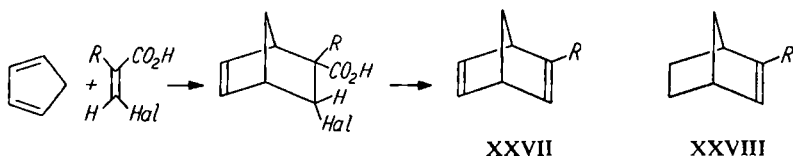
Wir haben damit begonnen, die in dieser Untersuchung angewendete Methode der Darstellung von alicyclischen Methylen-Verbindungen auch auf andere Carbonsäuren zu übertragen und konnten auf diese Weise die Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe *)



gewinnen.

Alle in dieser Untersuchung beschriebenen zwei oder drei doppelte Bindungen aufweisende Kohlenwasserstoffe laden unter verschiedenen Gesichtspunkten zu einer weiteren Bearbeitung ein. Das bezeichnendste Merkmal dieser Systeme, die bis auf die brückenfreien Formen starr sind, ist die scharf definierte Lage, die ihre Doppelbindungen zueinander einnehmen. Es sind bekanntlich Beobachtungen gemacht worden, die darauf schließen lassen, daß Doppelbindungen in Anordnungen, wie sie etwa im Bicyclo-[1.2.2]-heptadien-(2.5) (XVIII) oder im Bicyclo-[2.2.2]-octadien-(2.5) (XXI) vorliegen, einander beeinflussen. Es liegt nahe, nach solchen Beziehungen auch in unseren Kohlenwasserstoffen zu suchen und zu fragen, ob und in welchen physikalischen und chemischen Verhaltensweisen sie manifest werden. Untersuchungen dieser Art sind im Gange.

Zum Abschluß sei noch vermerkt, daß es gelungen^{**) ist}, die Bemühungen um stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit bicyclischer Struktur noch in einer anderen Richtung erfolgreich auszugestalten: Die durch Dien-Synthese mit Acrylsäure, die in α -Stellung durch Alkyl und in β -Stellung durch Halogen substituiert ist, leicht zu erhaltenden Addukte sowohl als auch ihre Hydrierungsprodukte gehen bei der Behandlung mit Alkali unter gleichzeitig erfolgender Decarboxylierung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe (XXVII und XXVIII) über:



Eine Untersuchung dieser Reaktion auf ihre Abhängigkeit von der Natur der Substituenten R und Hal und ihre strukturelle und sterische Anordnung steht vor dem Abschluß. Die Ergebnisse sollen in einem anderen Zusammenhang mitgeteilt werden.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR FORSCHUNG DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN durchgeführt, der wir für die gewährte Hilfe unseren besten Dank aussprechen.

*) Der Kohlenwasserstoff XXVI ist von Herrn H. RÖHR, Diplomarb. Köln 1957, dargestellt worden.

**) Nach Untersuchungen von Herrn Dr. W. ROTH, Köln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-Reihe

Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-bis-dimethylamid (entspr. XV): Das Addukt aus Cyclopentadien und Fumarylchlorid, gelöst in Ligroin, läßt man unter Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung in überschüssiges Dimethylamin in Ligroinlösung eintropfen. Das ausfallende Gemisch von Dimethylamid (entspr. XV) und Dimethylammoniumchlorid wird abgesaugt und i. Vak. vollends vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach dem Einengen der Ätherlösung kristallisiert das *Bis-dimethylamid (entspr. XV)* in großen Prismen aus; Schmp. 74° (aus Essigester-Ligroin). Ausb. 75% d. Th.

2.3-Bis-dimethylaninomethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (entspr. XVI): 30 g des *Bis-dimethylamids (entspr. XV)* werden wie üblich mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach dem Zersetzen mit Wasser fügt man überschüss. Natronlauge hinzu und destilliert mit Wasserdampf. Das mit Kochsalz gesätt. Destillat wird mehrmals mit dem zuerst übergegangenen Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit Bariumoxyd getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das *Diamin (entspr. XVI)* i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 110—112°. Ausb. 18 g (68% d. Th.).

Pikrat: Schmp. 202—206° u. Zers. (aus Wasser).

Quartäres Ammoniumbromid (entspr. XVII): Die Lösung des *Diamins (entspr. XVI)* in Ligroin versetzt man tropfenweise unter Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung mit einem Überschuß von *Methylbromid* in Ligroin. Das ausfallende *quartäre Ammoniumbromid (entspr. XVII)* wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Ausb. 85% d. Th.

2.3-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (XI): 29 g des *quartären Ammoniumbromids (entspr. XVII)* versetzt man mit überschüss. frisch gefälltem Silberoxyd. Man saugt vom Niederschlag ab und digeriert ihn mit Wasser von ca. 70°. Die vereinigten Filtrate dampft man i. Vak. bei 60° ab und zersetzt den Rückstand nach Zusatz einer Spur Hydrochinon bei einer Ölbadtemperatur von 120—140° unter Stickstoff. Der *Kohlenwasserstoff XI* wird im Destillat abgetrennt, nachgeäthert, mit verd. Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Sdp. 142°. Ausb. 4.9 g (57% d. Th.). d_4^{20} 0.9193, n_D^{20} 1.5180, λ_{\max} 241 m μ , $\log \epsilon$ 3.973.

C₉H₁₀ (118.2) Ber. C 91.46 H 8.55 Gef. C 91.20, 91.46 H 8.85, 8.67

Hydrotriazol: Der *Kohlenwasserstoff XI* vereinigt sich bei mehrstündigem Stehenlassen mit *Phenylazid* zum *Hydrotriazol XIX*. Schmp. 114° (aus Methanol).

C₁₅H₁₅N₃ (237.3) Ber. C 75.90 H 6.32 N 17.74
Gef. C 75.52, 75.77 H 6.70, 6.53 N 18.00, 18.04

Addukt mit Maleinsäure-anhydrid (XX): Schmp. 125° (aus Ligroin).

C₁₃H₁₂O₃ (216.2) Ber. C 72.20 H 5.60 Gef. C 72.39, 72.42 H 5.73, 5.84

2.3-Dimethylen-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-Reihe

Bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-bis-dimethylamid (entspr. XV): Man erhitzt 31.0 g *Fumarylchlorid* und 16.0 g *Cyclohexadien-(1.3)* in 50 ccm absol. Ligroin bis zum Verschwinden der Gelbfärbung unter Rückfluß. Die entstandene Lösung des Säurechlorids (*entspr. XIV*) wird, wie oben angegeben, in das *Bis-dimethylamid (entspr. XV)* übergeführt. Schmp. 105° (aus Essigester-Ligroin). Ausb. 25.0 g (76% d. Th.).

C₁₄H₂₂O₂N₂ (250.3) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19
Gef. C 67.64, 67.59 H 9.08, 9.13 N 11.58, 11.49

2.3-Bis-dimethylaminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (entspr. XVI): 24.0 g des *Bis-dimethylamids* (entspr. XV) werden mit 5 g Lithiumaluminiumhydrid wie üblich reduziert und, wie oben angegeben, aufgearbeitet. Das *Diamin* (entspr. XVI) siedet bei 126°/12 Torr. Ausb. 15 g (70% d. Th.).

Pikrat: Schmp. 218—222° (u. Zers.) (aus Wasser).

$C_{14}H_{26}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ (680.6)	Ber. C 45.88	H 4.74	N 16.47
	Gef. C 45.68, 45.81	H 4.95, 5.01	N 16.48, 16.33

Quartäres Ammoniumbromid (entspr. XVII): 35.0 g des *Diamins* (entspr. XVI) werden mit 50 ccm Cyclohexan und überschüssigem *Methylbromid* in ein dickwandiges Gefäß gefüllt und 1 Stde. geschüttelt. Der Gefäßinhalt wird abgesaugt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 57 g (86% d. Th.).

2.3-Dimethylen-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (XII): 20 g des quartären Ammoniumbromids werden, wie oben angegeben, in den *Kohlenwasserstoff XII* übergeführt. Sdp.₁₂ 68°. Ausb. 3.8 g (56% d. Th.). d_4^{20} 0.9456, n_D^{20} 1.5289, λ_{\max} 253, 219 m μ , log ϵ 3.823.

$C_{10}H_{12}$ (132.2)	Ber. C 90.85	H 9.15	Gef. C 90.60, 90.87	H 9.12, 9.16
------------------------	--------------	--------	---------------------	--------------

Addukt mit Maleinsäure-anhydrid (XXII): Schmp. 135° (aus Benzol).

$C_{14}H_{14}O_3$ (230.3)	Ber. C 73.03	H 6.13	Gef. C 73.13, 73.16	H 6.30, 6.38
---------------------------	--------------	--------	---------------------	--------------

Tetralin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (XXIII): 1.0 g *Addukt XXII* erhitzt man vorsichtig auf 150° und leitet das entstehende *Äthylen* in eine Lösung von *Brom* in Methylenchlorid. Das gebildete Bromid zeigt den Siedepunkt des *Äthylenbromides* (131°).

Der Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und mit Äther versetzt. Feine Nadeln vom Schmp. 185—186°. Die Mischprobe mit einem nach A. v. BAEYER⁷⁾ dargestellten Präparat der *Säure XXIII* zeigt keine Depression.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2)	Ber. C 71.28	H 4.99	Gef. C 71.21, 71.17	H 5.06, 5.05
---------------------------	--------------	--------	---------------------	--------------

6.7-Dimethylen-bicyclo-[2.2.3]-nonen-(8)-Reihe

Cycloheptanon nach F. F. BLICKE und Mitarbb.⁸⁾

Cycloheptadien-(1.3) nach E. P. KOHLER und Mitarbb.⁹⁾

Bicyclo-[2.2.3]-nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-bis-dimethylamid (entspr. XV): Das Addukt aus 33 g *Cycloheptadien-(1.3)* und 54 g *Fumarylchlorid* wird, wie oben angegeben, in das *Bis-dimethylamid* (entspr. XV) übergeführt. Schmp. 134—135° (aus Essigester-Ligroin). Ausb. 76 g (82% d. Th.).

$C_{15}H_{24}O_2N_2$ (264.4)	Ber. C 68.14	H 9.15	N 10.60
	Gef. C 67.81, 68.04	H 9.37, 9.31	N 10.99, 10.87

6.7-Bis-dimethylaminomethyl-bicyclo-[2.2.3]-nonen-(8) (entspr. XVI): 76.0 g des *Bis-dimethylamids* (entspr. XV) werden in 750 ccm Äther mit 15 g Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Das *Diamin* siedet bei 140°/11 Torr. Ausb. 40.0 g (59% d. Th.). *Pikrat*: Schmp. 187—192° (Zers.) (aus Wasser).

$C_{15}H_{28}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ (694.6)	Ber. C 46.68	H 4.93	N 16.13
	Gef. C 46.55, 46.35	H 5.20, 5.21	N 15.94, 15.73

Quartäres Ammoniumbromid (entspr. XVII): Man schüttelt 24.0 g des *Diamins* (entspr. XVI) mit überschüss. *Methylbromid* in Cyclohexan. Ausb. 40 g (93% d. Th.).

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 2925 [1952].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 1057 [1935].

6.7-Dimethylen-bicyclo-[2.2.3]-nonen-(8) (XIII): 20 g des quartären Ammoniumbromids (entspr. XVII) werden, wie oben angegeben, in den Kohlenwasserstoff XIII übergeführt. Sdp.₂₀ 88°. Ausb. 2.9 g (42% d. Th.). d_4^{20} 0.9542, n_D^{20} 1.5307, λ_{\max} 247 m μ , log ϵ 3.859.

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.34, 90.35 H 9.90, 9.83

Addukt mit Maleinsäure-anhydrid: Schmp. 124° (aus Benzol-Petroläther).

C₁₅H₁₆O₃ (244.3) Ber. C 73.74 H 6.60 Gef. C 73.83, 74.02 H 6.68, 6.66

2-Methylen-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-Reihe

2-Dimethylaminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5): 20 g des Adduktes aus Cyclopentadien und Allylbromid¹⁰⁾ (Sdp.₁₁ 72–75°) werden mit dem doppelten Überschuß (20 g) von Dimethylamin in 20ccm Benzol 6 Tage auf 60° im Rohr erhitzt. Das überschüssige Dimethylamin wird bei 60° auf dem Wasserbad abgedampft und das ausgefallene Dimethylammoniumbromid abfiltriert. Das entstandene Amin wird mit Salzsäure aus der benzolischen Lösung ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, das Amin ausgeäthert, mit Bariumoxyd getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Sdp.₁₁ 68°. Ausb. 11 g (68% d. Th.).

Quartäres Ammoniumbromid: Man setzt 11 g des 2-Dimethylaminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) mit überschüss. Methylbromid in Ligroin unter Eis-Kochsalz-Kühlung um. Ausb. 17 g (95% d. Th.).

2-Methylen-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (XXV): 17 g des quartären Ammoniumbromids werden, wie oben angegeben, in den Kohlenwasserstoff XXV übergeführt. Sdp. 116°. Ausb. 4.5 g (61% d. Th.). d_4^{20} 0.8909, n_D^{20} 1.4844.

C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.56 H 9.45 Gef. C 90.41, 90.54 H 9.73, 9.65

Der gleiche Kohlenwasserstoff XXV wird auch aus dem Addukt aus Cyclopentadien und Allylalkohol¹⁰⁾ nach der Methode von TSCHUGAEFF⁵⁾ mit einer Ausbeute von etwa 50% d. Th. erhalten.

Hydrotriazol: Durch mehrstündiges Stehenlassen mit Phenylazid. Schmp. 95° (aus Methanol).

C₁₄H₁₅N₃ (225.3) Ber. C 74.66 H 6.70 N 18.64
Gef. C 74.69, 74.48 H 6.90, 6.79 N 18.80, 18.77

2-Methylen-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-Reihe

2-Hydroxymethyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5): Das Addukt aus Acrolein und Cyclohexadien-(1.3)¹¹⁾ wird in üblicher Weise mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Ausb. 83% d. Th., Sdp.₁₂ 111°.

Das Phenylurethan hat den Schmp. 95–96° (aus Benzol-Petroläther).

C₁₆H₁₉O₂N (257.2) Ber. C 74.66 H 7.54 Gef. C 74.82, 74.57 H 7.61, 7.57

2-Methylen-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (XXVI): Durch Pyrolyse des Xanthogensäure-esters⁵⁾ bei 250°, der bei 174°/11 Torr siedet, gewinnt man den Kohlenwasserstoff XXVI (Ausb. 52% d. Th.). Die endgültige Reinigung der viel Mercaptan enthaltenden Substanz geschieht durch wiederholtes Destillieren über metallischem Natrium. Sdp.₈₀ 80°. d_4^{20} 0.9190, n_D^{20} 1.5000.

C₉H₁₂ (120.1) Ber. C 98.93 H 10.07 Gef. C 98.98, 90.04 H 10.08, 10.00

¹⁰⁾ K. ALDER und E. WINDEMUTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1939 [1938].

¹¹⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **478**, 137 [1930].