

Die ätherischen Auszüge hinterlassen die freie Säure, die, zweimal aus Acetonitril umkristallisiert, bei 94° schmilzt und im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>1)</sup> keine Schmp.-Erniedrigung ergibt. Schmp. 94°.

$C_7H_{12}O_4$  (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.58, 52.42 H 7.55, 7.60

*l*-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.3): 2 ccm Methyl-cyclobutan-dicarbonsäureester werden, wie oben beschrieben, alkalisch verseift und aus Acetonitril umkristallisiert. Die *l*-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.3) ist mit einem von J. SCHLEGEL<sup>6)</sup> dargestellten Vergleichspräparat identisch. Schmp. 113–114°.

$C_7H_{10}O_4$  (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.42, 53.54 H 6.60, 6.54

KURT ALDER, FRANZ HEINZ FLOCK und HANS LESSENICH

## ÜBER EINEN EINFACHEN WEG VON DEN FULVENEN IN DIE REIHE DES 6.6-DISUBSTITUIERTEN CYCLOHEXADIENONS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 10. Mai 1957)

Die Oxydation von Keto-fulvenen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkali führt in guter Ausbeute zu dimeren Epoxyden, deren pyrolytische Spaltung 6.6-disubstituierte Cyclohexadienone liefert. Diese addieren glatt Maleinsäure-anhydrid und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester und gehen schon bei Zimmertemperatur leicht in Dimere über, die sich bei höherer Temperatur wieder monomerisieren lassen. Die Acetylenester-Addukte zerfallen beim Erhitzen in Phthalsäure-dimethylester und disubstituierte Ketene. Bei der alkalischen Hydrolyse liefern sie Phthalsäure und die dem Keten entsprechende Säure. Mit Cyclopentadien reagieren die Cyclohexadienone unter Bildung von Addukten im einfachen Mol.-Verhältnis, in denen das Cyclopentadien offenbar der philodiene Reaktionspartner ist.

Die in 6-Stellung disubstituierten Cyclohexadienone stellen eine bisher schwer zugängliche Körperklasse dar, von der nur wenige Vertreter bekannt geworden sind. Das geminale Dimethyl-Derivat VII wurde kürzlich von E. N. MARVELL und E. MAGOON<sup>1)</sup> auf dem klassischen Wege über eine Methylierung von 2-Methyl-cyclohexanon nach HALLER und zweimalige Bromierung und HBr-Abspaltung in mäßiger Ausbeute erhalten und unter dem Gesichtspunkt der durch H-Ionen katalysierten Dienon-Phenol-Umlagerung untersucht. Die Autoren erwähnen auch eine schon in der Kälte verlaufende Veränderung des dünnflüssigen Dimethyl-cyclohexadienons zu einem teilweise kristallin erstarrenden zähen Sirup.

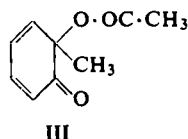
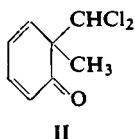
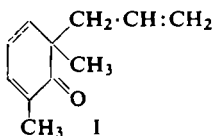
Bei der *p*-Claisen-Umlagerung von 2.6-disubstituierten Phenol-allyläthern werden 6.6-disubstituierte Cyclohexadienone als Zwischenprodukte angenommen. In einem

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **77**, 2542 [1955].

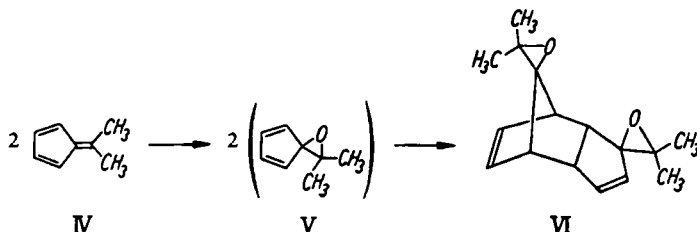
Fälle konnten H. CONROY und R. A. FIRESTONE<sup>2)</sup> das 2,6-Dimethyl-6-allyl-cyclohexadienon (I) in Form zweier isomerer Addukte an Maleinsäure-anhydrid fassen. Außerdem gelang es ihnen, auf dem obenerwähnten klassischen Wege der Alkylierung nach HALLER das 2,6-Dimethyl-6-n-propyl-cyclohexadienon zu bereiten, dessen Dimeres in zwei isomeren Formen anfiel.

Als Nebenprodukte der Reimer-Tiemannschen Synthese treten zuweilen chlorhaltige Cyclohexadienon-Derivate auf, die bisher nur wenig untersucht wurden. R. C. COOKSON und N. S. WARIYAR<sup>3)</sup> stellten für spektroskopische Zwecke die Addukte von 6-Methyl-6-dichlormethyl-cyclohexadienon (II) an Maleinsäure-anhydrid und Acetylen-dicarbon säure-dimethylester dar.

Schließlich erhielten F. WESSELY und Mitarbb.<sup>4)</sup> bei der Oxydation von substituierten Phenolen mit Bleitetraacetat Chinol-acetate vom Typus III, die als 6,6-disubstituierte Cyclohexadienone aufzufassen sind.



Unsere Versuche gingen von dem Gedanken aus, die bekannte, zu Epoxy-carbonyl-Verbindungen führende Oxydation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Oxo-Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Medium<sup>5)</sup> auf die Fulvene mit ihrer polarisierten semicyclischen Doppelbindung zu übertragen. Dabei erhielten wir im Falle des Dimethylfulvens (IV) in guter Ausbeute eine einheitliche, gut kristallisierende Verbindung VI, die nach ihrer Zusammensetzung um ein Sauerstoffatom reicher ist als das Fulven, deren Molekulargewicht jedoch dem eines Dimeren entspricht. Die spektroskopische Untersuchung von VI zeigt die Abwesenheit von konjugierten Doppelbindungen und von Hydroxy- und Oxo-Gruppen, dafür aber starke Banden im Bereiche der IR-Absorption der Epoxy-Gruppe und die charakteristische Absorption der Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Doppelbindung<sup>\*)</sup>. So erscheint uns der nach dem Schema der Dien-Synthese



<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **78**, 2290 [1956]; vgl. auch D. Y. CURTIN und R. J. CRAWFORD, ebenda **79**, 3156 [1957], ferner F. KALBERER und H. SCHMID, Helv. chim. Acta **40**, 779 [1957].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **1956**, 2302. <sup>4)</sup> Angew. Chem. **68**, 443 [1956].

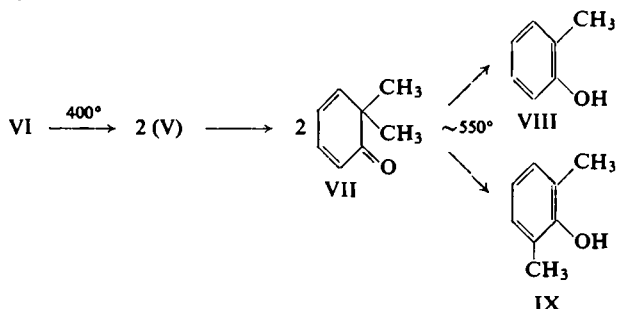
<sup>5)</sup> E. WEITZ und A. SCHEFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2327 [1921].

<sup>\*)</sup> Unveröffentlichte Beobachtungen. Die IR-Spektren der dimeren Fulven-epoxyde VI, XIX, XX a, XX b, der Cyclohexadienone VII, XXI, XXII, ihrer Dimeren (entspr. XVI) und ihrer Cyclopentadien-Addukte (entspr. XV) werden in Kürze in der DMS.-Randloch-Kartei im Verlag Chemie veröffentlicht. Die für unsere Untersuchungen wichtigen Absorptionsfrequenzen haben wir am Ende des experimentellen Teiles in Tabellenform zusammengefaßt.

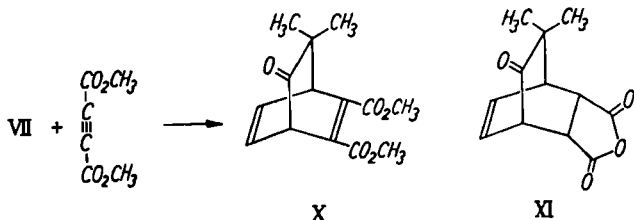
aus zwei Molekeln des erwarteten Fulven-epoxyds V gebildete Strukturausdruck VI als der wahrscheinlichste\*\*)6).

Diese Annahme wird gestützt durch das Ergebnis von Versuchen zur thermischen Monomerisierung von VI, die zwar nicht das Epoxyd V selbst, sondern das durch Umlagerung unter Ringerweiterung daraus entstandene 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII) liefern. Vorgänge ähnlicher Art bei gesättigten Epoxyden, die allerdings durch Säuren ausgelöst werden und zum Typus der Pinakolin-Umlagerung gehören, sind in der Literatur beschrieben<sup>7)</sup>.

Bei der Pyrolyse von VI treten neben VII weiter veränderte, aromatisierte Verbindungen wie *o*-Kresol (VIII) und *vic-m*-Xylenol (IX) auf, die wir auch beim Erhitzen des reinen 6.6-Dimethyl-cyclohexadienons (VII) nachweisen konnten, die also offenbar Tertiärprodukte der thermischen Spaltung von VI sind. Das vermutete primäre Reaktionsprodukt, das Fulven-epoxyd V, ist unter den angewandten Bedingungen nicht zu fassen.



Das 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII) nimmt bei der katalytischen Hydrierung zwei Moll. Wasserstoff auf und geht in 2.2-Dimethyl-cyclohexanon über, das als Semicarbazon mit einem nach HALLER hergestellten Vergleichspräparat identifiziert wurde<sup>8)</sup>. Maleinsäure-anhydrid wird von dem 2.2-Dimethyl-cyclohexadienon glatt addiert unter Bildung von XI.



\*\*) Die räumliche Lage des philodienen Reaktionspartners und die Orientierung der heterocyclischen Dreiringe ist dabei willkürlich angenommen.

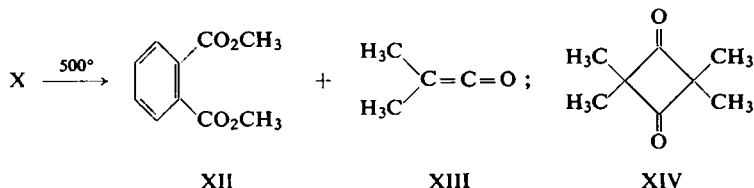
6) W. DILTNEY und P. HUCHTEMANN, J. prakt. Chem. **154**, 238 [1940], erhielten bei der Oxydation von Polyaryl-fulvenen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von KOH monomere Epoxyde entsprechend V, die aber nicht weiter untersucht wurden.

7) F. KLAGES, Lehrbuch der organ. Chemie, Band I, S. 780, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1953.

8) A. HALLER und R. CORNUBERT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **181**, 85 [1925].

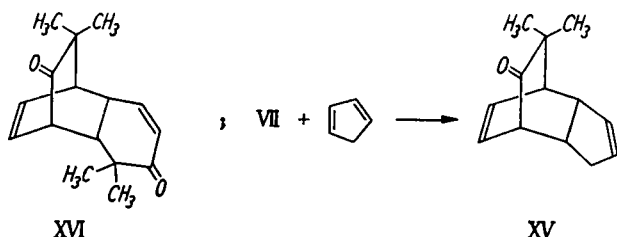
Einen weiteren Konstitutionsbeweis bringt die thermische Spaltung des Acetylen-dicarbon säureester-Adduktes X, das bereits bei Raumtemperatur aus den Komponenten in freiwillig verlaufender Reaktion entsteht.

Sie führt in zu erwartender Weise<sup>9)</sup> zu einer Aufspaltung des Moleküls in Phthal-säure-dimethylester (XII) und Dimethyl-keten (XIII), das sowohl als kristallines Dimeres XIV als auch durch seine Reaktion mit Anilin als Isobuttersäure-anilid charakterisiert werden konnte. Die alkalische Hydrolyse des Adduktes X führt schon bei Zimmertemperatur zu einer analogen Dissoziation; denn als Reaktionsprodukt konnte Phthalsäure neben Isobuttersäure in guter Ausbeute isoliert werden.



Die Reaktion von 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII) mit Cyclopentadien in siedendem Xylol liefert in guter Ausbeute ein flüssiges Addukt, das die Komponenten im einfachen Mol.-Verhältnis enthält und das gegenüber Phenylazid beständig ist. Da außerdem nach dem spektroskopischen Befund auch die Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und der C=C-Doppelbindung aufgehoben ist, kann die Reaktion als eine Dien-Synthese zwischen dem 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII) als Dien und dem Cyclopentadien als Philodien, aufgefaßt werden, die zum Addukt XV führt.

Bei der Dimerisation von VII bleibt eine C=C-C=O-Gruppierung erhalten, während die zweite aufgelöst wird. Die Formel XVI wird diesem spektroskopischen Befund gerecht<sup>\*)</sup>. Aus dem Dimeren XVI kann durch Pyrolyse das Monomere VII zurückerhalten werden. Auch das Cyclopentadien-Addukt XV läßt sich thermisch in seine Komponenten zerlegen.

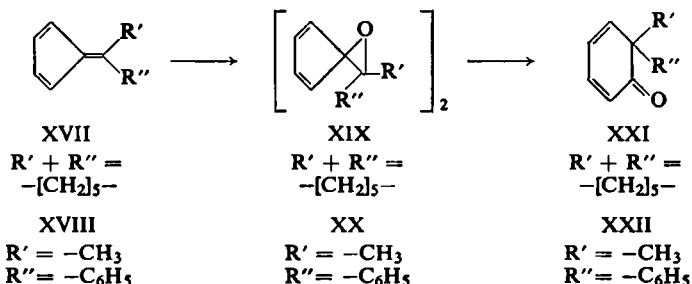


Um den Gültigkeitsbereich unseres neuen Verfahrens zu untersuchen, prüften wir das Verhalten von Pentamethylen-fulven (XVII) und Methyl-phenyl-fulven (XVIII) unter den gleichen Bedingungen und fanden, daß sich beide in völlig analoger Weise über die Epoxyde XIX bzw. XX in die substituierten Cyclohexadienone XXI und

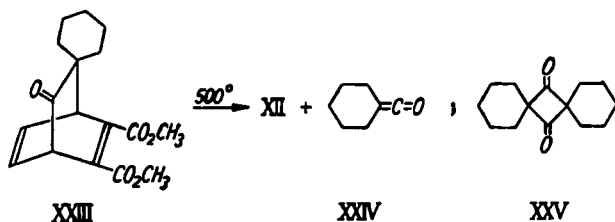
<sup>9)</sup> K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 [1936], und spätere Arbeiten.

<sup>\*)</sup> Dabei wird stillschweigend in Analogie zu den Additionen des unsubstituierten Cyclohexadiens eine *endo*-Addition angenommen.

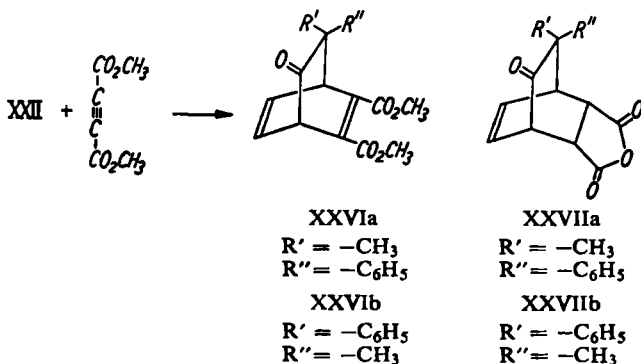
XXII überführen lassen. Während die Ausbeute bei der Oxydation hier etwas geringer ist, liegt sie bei der pyrolytischen Spaltung bedeutend höher als beim Epoxid des Dimethyl-fulvens.



Die thermische Spaltung des Acetylenester-Adduktes XXIII liefert außer Phthal-säure-dimethylester (XII) neben wenig monomerem Pentamethylen-keten (XXIV) hauptsächlich dessen Dimeres (XXV). Das Pentamethylen-keten wird mit Anilin in das Hexahydro-benzoesäure-anilid<sup>10)</sup> übergeführt und als solches identifiziert.

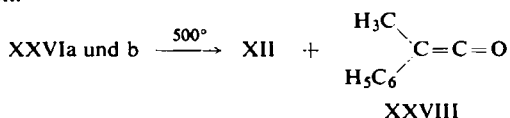


Das 6.6-Pentamethylen-cyclohexadienon (XXI) dimerisiert gleich der Dimethyl-Verbindung VII bei Zimmertemperatur im Verlauf weniger Tage. Auch das Cyclopentadien-Addukt (entspr. XV) von XXI wird, wie bei VII beschrieben, erhalten. Die IR-Absorptionen der sich entsprechenden Verbindungen zeigen große Ähnlichkeit und lassen auf einen analogen Molekülbau schließen.



<sup>10)</sup> C. M. HILL und M. E. HILL, J. Amer. chem. Soc. 75, 2765 [1953].

Die unsymmetrische Substitution des Methyl-phenyl-fulvens (XVIII) gibt Anlaß zur Bildung von zwei isomeren Formen, sowohl beim dimeren Epoxyd XX als auch bei den Addukten des 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienons (XXII) an Maleinsäure-anhydrid (XXVIIa und b), an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (XXVIa und b) und an Cyclopentadien. Das Acetylenester-Adduktgemisch wird bei der Pyrolyse in Phthalsäure-dimethylester (XII) und Methyl-phenyl-keten (XXVIII) gespalten. Letzteres addiert Ammoniak zum Hydratropasäure-amid, welches, mit einem Präparat anderer Herkunft gemischt, keine Depression des Schmp. ergibt<sup>11)</sup>. Die alkalische Hydrolyse der Acetylenester-Addukte XXIII sowie XXVIa und b liefert neben Phthalsäure die den Ketenen entsprechenden Säuren, welche IR-spektroskopisch identifiziert wurden.



Die Dimerisation des 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienons (XXII) erfolgt sehr viel langsamer als bei den entsprechenden Verbindungen der Dimethyl- und der Penta-methylen-Reihe. Erst nach mehrwöchigem Aufbewahren kann ein kristallines Dimeres (entspr. XVI) isoliert werden. Dagegen erfolgt die Addition von Cyclopentadien an XXII zu einem Gemisch kristalliner Addukte (entspr. XV) unter vergleichbaren Bedingungen, wie sie bei den zuvor betrachteten Dienonen VII und XXI beschrieben wurden. Auch hier zeigt die Ähnlichkeit der IR-Absorptionsspektren einen analogen Bau an.

Die auf dem beschriebenen Wege verhältnismäßig leicht zugänglichen 6,6-disubstituierten Cyclohexadienone und ihre Umwandlungsprodukte geben die Anregung zu einer Reihe von weiteren Untersuchungen, die wir in Angriff genommen haben. Wir versuchen auch, das Verfahren auf fulvenähnliche Verbindungen auszudehnen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. HEIMBACH danken wir für die Aufnahme und Auswertung der IR- und UV-Spektren.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Dimeres 6,6-Dimethyl-fulven-epoxyd-(5,6) (VI)*

53 g (0.5 Mol) frisch dest. *Dimethyl-fulven* (IV) fügt man zu einer auf  $-5^\circ$  abgekühlten Lösung von 10 g KOH in 300ccm Methanol und läßt unter kräftigem Rühren 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* eintropfen. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Temperatur des Ansatzes  $0^\circ$  nicht übersteigt. Ist bei erneutem Zusatz keine Temperatur-Erhöhung der fast vollständig entfärbten Lösung mehr zu erkennen, läßt man Wasser unter Rühren und Kühlung nachtropfen, bis keine Trübung mehr erzeugt wird. Man saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht einige Male mit kaltem Wasser und preßt dieses möglichst weitgehend ab. Das Rohprodukt wird sofort in heißem Ligroin ( $60-90^\circ$ ) aufgenommen, restliches Wasser abgetrennt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der eingeeengten

<sup>11)</sup> H. JANSSEN, Liebigs Ann. Chem. **250**, 136 [1889].

Lösung scheidet sich das *dimere 6.6-Dimethyl-fulven-epoxyd-(5.6) (VI)* in farblosen, rhombischen Kristallen ab. Schmp. 86–88° (i. Vak. sublimiert); Ausb. 48 g (79 % d. Th.).

$C_{16}H_{20}O_2$  (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25  
Gef. C 78.87, 78.61 H 8.33, 8.30 Mol.-Gew. 222

*Pyrolyse des dimeren 6.6-Dimethyl-fulven-epoxyds-(5.6) (VI); 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII):* 20 g *dimeres Epoxyd (VI)* werden i. Vak. langsam durch ein auf 380–400° erhitztes, leeres Pyrex-Rohr destilliert. In der Vorlage sammelt sich ein braunes Öl, das sich bei der Rektifikation i. Vak. in eine bei 56°/12 Torr siedende, hellgelb gefärbte Fraktion A von mentholartigem Geruch und eine bei 80–90°/12 Torr siedende Fraktion B von kresolartigem Geruch trennen läßt. Aus dem Destillationsrückstand kann bei höherer Temperatur noch eine kleine Menge der Fraktion A – durch Monomerisieren – gewonnen werden. Fraktion A stellt das reine *6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII)* vor (Gesamtausb. 8–9 g = 40–45 % d. Th.).  $n_D^{20} = 1.4992$ ,  $d_4^{20} = 0.9635$ .

In Fraktion B läßt sich spektroskopisch neben *vic-m-Xylenol (IX)* (2.6-Dimethyl-phenol) hauptsächlich *o-Kresol (VIII)* (etwa 6–7 g) nachweisen.

Wird das *dimere Epoxyd VI* bei 550°/12 Torr langsam durch ein mit Glasscherben gefülltes Pyrex-Rohr destilliert, so können aus dem Reaktionsgemisch durch Rektifikation über Drehbandkolonne zwei einheitliche Fraktionen gewonnen werden. Fraktion A (Sdp.<sub>12</sub> 79°) besteht aus *o-Kresol (VIII)*, das durch sein IR-Spektrum sowie durch Oxydation zu Salicylsäure identifiziert wird. Fraktion B (Sdp.<sub>12</sub> 82°) ist reines *vic-m-Xylenol (IX)*, schmilzt bei 49° und gibt mit einem Präparat anderer Herkunft keine Schmp.-Depression. Die IR-Spektren beider Verbindungen stimmen ebenfalls überein.

*Hydrierung des 6.6-Dimethyl-cyclohexadienons (VII):* In Gegenwart von Platindioxyd nimmt das *Dienon VII* zwei Moll. Wasserstoff auf und geht in das *2.2-Dimethyl-cyclohexanon* über, dessen Semicarbazon (Schmp. 195–196°, Zers.) mit dem Semicarbazon eines nach HALLER dargestellten Vergleichspräparates<sup>8)</sup> keine Schmp.-Depression ergibt.

*Dimerisation des 6.6-Dimethyl-cyclohexadienons (VII):* Das dünnflüssige *Dienon VII* wird nach eintägigem Stehenlassen viscos, und beim Anreiben kristallisiert das *Dimere XVI* vollständig durch. Schmp. 101–103° (aus Ligroin).

$C_{16}H_{20}O_2$  (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.63, 78.50 H 8.39, 8.36

Während durch Pyrolyse bei etwa 400° das *Monomere VII* zurückgewonnen werden kann, erhält man bei 500° ein Gemisch aromatischer Verbindungen, in welchem sich spektroskopisch neben wenig *vic-m-Xylenol (IX)* in der Hauptmenge *o-Kresol (VIII)* nachweisen läßt.

*Addition von Maleinsäure-anhydrid an 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII); Addukt XI:* 6 g *Dienon VII* und 5 g *Maleinsäure-anhydrid* werden 2 Stdn. in 50ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der Reaktionslösung scheidet sich das *Addukt XI* kristallin ab. Ausb. 9.5 g (86 % d. Th.). Schmp. 130–132° (aus Essigester/Ligroin). Dieses Addukt wird auch erhalten, wenn man die Komponenten längere Zeit bei Raumtemperatur miteinander reagieren läßt.

$C_{12}H_{12}O_4$  (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.57, 65.57 H 5.51, 5.61

*Addition von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester an 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII); Addukt X:* 4 g *Dienon VII* und 5 g *Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester* werden in 50ccm Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Lösungsmittel und nicht umgesetzter Acetylenester werden i. Vak. abdestilliert. Das *Addukt X* geht bei 118°/0.01 Torr als farbloses, viscoses Öl

über, Ausb. 7.2 g (84% d.Th.). Auch dieses Addukt bildet sich im Verlauf einiger Tage bei Zimmertemperatur.

$C_{14}H_{16}O_5$  (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Gef. C 63.63, 63.41 H 6.28, 6.46

*Verseifung des Acetylenester-Adduktes X*: 5 g Addukt X überläßt man bei Raumtemperatur mit einem Überschuß methanolischer KOH 4 Stdn. sich selbst. Nach dem Ansäuern wird durch Ausäthern ein ranzig riechender Extrakt erhalten, der nach dem Abdestillieren des Äthers *Phthalsäure* (81% d.Th.) hinterläßt. Sie wurde als Anhydrid mit einem Handelspräparat identifiziert.

*Pyrolyse des Acetylenester-Adduktes X*: 5 g Addukt X läßt man i. Vak. durch ein auf 500° erhitztes, mit Glasscherben gefülltes Pyrex-Rohr tropfen. Während sich in einer nicht gekühlten Vorlage ein braunes, viscoses Öl abscheidet, fällt in einer dahinter geschalteten Trockeneis-Aceton-Kühlfalle *Dimethyl-keten* (XIII) als hellgelbes, dünnflüssiges Öl von Acetanhydrid ähnlichem Geruch an. Ausb. 1.2 g (89% d.Th.). Es reagiert mit Anilin in ätherischer Lösung spontan unter Bildung von *Isobuttersäure-anilid* (Schmp. 105°), das mit Hilfe eines Vergleichspräparates identifiziert wird. Bei eintägigem Stehenlassen in einer Stickstoffatmosphäre geht das Dimethyl-keten in Kristalle von mentholartigem Geruch über, die nach Sublimation den Schmp. 113–115° und die analytische Zusammensetzung von *Tetramethyl-cyclobutandion* (XIV) besitzen.

$C_8H_{12}O_2$  (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.63, 68.92 H 8.74, 8.64

Das Pyrolysat der ersten Vorlage siedet bei 147–149°/12 Torr und erweist sich bei spektroskopischem Vergleich als *Phthalsäure-dimethylester* (XII) (76% d.Th.). Verseifung und Anhydrisierung ergeben *Phthalsäure-anhydrid*.

#### *Dimeres 6.6-Pentamethylen-fulven-epoxyd-(5.6) (XIX)*

36.5 g (0.25 Mol) frisch dest. *Pentamethylen-fulven* (XVII), gelöst in 500ccm Methanol, werden unter den für das Dimethylfulven beschriebenen Bedingungen mit *Wasserstoffperoxyd* oxydiert. Das *dimeres Epoxyd XIX* scheidet sich meist ölig ab, läßt sich jedoch durch Anreiben oder Animpfen zur Kristallisation bringen. Ausb. 27 g (70% d.Th.). Schmp. 103–108° (unscharf, aus Äther).

$C_{22}H_{28}O_2$  (324.4) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.25, 81.36 H 8.81, 8.85

*Pyrolyse des dimeren 6.6-Pentamethylen-fulven-epoxyds-(5.6) (XIX)*; *6.6-Pentamethylen-cyclohexadienon* (XXI): 20 g *dimeres Epoxyd XIX* werden in einem auf etwa 110° angeheizten Tropftrichter geschmolzen und langsam i. Vak. gegen die Innenwand eines auf 380° erhitzten, leeren Pyrex-Rohres tropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt, ein braunes Öl, liefert bei der Destillation *6.6-Pentamethylen-cyclohexadienon* (XXI) vom Sdp.<sub>0.2</sub> 78–80° als hellgelbes Öl von schwach mentholartigem Geruch. Ausb. 14.5 g (73% d.Th.).

*Hydrierung des 6.6-Pentamethylen-cyclohexadienons (XXI)*: Bei Gegenwart von Platindioxyd nimmt das Dienon XXI die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge *Wasserstoff* auf und geht in das *2.2-Pentamethylen-cyclohexanon* über. *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* (Schmp. 130–132°, Zers.) und *Semicarbazon* (Schmp. 208–210°, Zers.) dieses Ketons geben mit den entsprechenden Derivaten eines Vergleichspräparates anderer Herkunft<sup>12)</sup> keine Schmp.-Depression.

<sup>12)</sup> M. MOUSSERON, R. JAQUIER und H. CHRISTOL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **239**, 1805 [1954].



*Dimerisation des 6.6-Pentamethylen-cyclohexadienons (XXI):* Aus dem dünnflüssigen *Dienon XXI* scheidet sich das *Dimere (entspr. VI)* nach eintägigem Aufbewahren in farblosen Kristallen vom Schmp. 121° (aus Petroläther) ab.

$C_{22}H_{28}O_2$  (324.4) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.22 H 8.71

*Addition von Maleinsäure-anhydrid an 6.6-Pentamethylen-cyclohexadienon (XXI):* 4 g *Dienon XXI* und 2.5 g *Maleinsäure-anhydrid* werden in 50ccm Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Reaktionslösung scheidet sich das *Addukt (entspr. XI)* kristallin ab. Schmp. 141 – 142° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 5.2 g (82% d. Th.).

$C_{15}H_{16}O_4$  (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 Gef. C 69.56, 68.92 H 6.31, 6.24

*Addition von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester an 6.6-Pentamethylen-cyclohexadienon (XXI):* *Addukt XXIII:* 7.5 g *Dienon XXI* und 7 g *Acetylen-dicarbonsäure-ester* werden in 50ccm Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Acetylenesters i. Vak. geht das *Addukt XXIII* bei 136°/0.02 Torr als farbloses, viscoses Öl über. Beim Anreiben scheiden sich langsam Kristalle vom Schmp. 66 – 68° (aus Essigester/Ligroin) ab. Ausb. 11 g (78% d. Th.).

$C_{17}H_{20}O_5$  (304.3) Ber. C 67.09 H 6.62 Gef. C 66.85, 66.60 H 6.56, 6.67

*Verseifung des Adduktes XXIII:* 5 g *Addukt XXIII* versetzt man mit einem Überschuß methanol. KOH und überläßt den Ansatz bei Raumtemperatur 4 Stdn. sich selbst. Nach dem Ansäuern der mit Wasser verdünnten Reaktionslösung wird durch Ausäthern ein ranzig riechender Extrakt erhalten, der nach dem Abdampfen des Äthers i. Vak. einen halbfesten Rückstand hinterläßt. Die aus dem flüssigen Anteil durch Rektifikation gewonnene *Hexahydro-benzoesäure* (Sdp.<sub>12</sub> 119°) wurde mit einem Präparat anderer Herkunft spektroskopisch identifiziert<sup>13)</sup>. Der kristalline Rückstand erweist sich als *Phthalsäure* (75% d. Th.).

*Pyrolyse des Acetylenester-Adduktes XXIII:* 5 g *Addukt XXIII* läßt man in geschmolzenem Zustand in ein auf 500° angeheiztes, mit Glasscherben gefülltes Pyrex-Rohr i. Vak. eintropfen. In einer nicht gekühlten Vorlage fällt die Hauptmenge der Pyrolyseprodukte an, während in einer dahintergeschalteten Trockeneis-Aceton-Kühlfalle nur eine kleine Menge (0.3 g) *Pentamethylen-keten (XXIV)* als hellgelbes, stark riechendes Öl aufgefangen werden kann. Es reagiert mit Anilin in ätherischer Lösung sehr heftig unter Bildung des *Hexahydro-benzoesäure-anilids*<sup>10)</sup> (Schmp. 143 – 145°), das sich mit Hilfe eines auf anderem Wege dargestellten Vergleichspräparates identifizieren läßt. Aus dem Pyrolysat in der ersten Vorlage scheidet sich in der Kälte *dimeres Pentamethylen-keten (XXV)* (1 g) in farblosen Blättchen vom Schmp. 163 – 165° (aus Petroläther) ab. Gesamtausb. an Keten: 1.3 g (79% d. Th.).

$C_{14}H_{20}O_2$  (220.3) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.21, 76.23 H 8.94, 9.00

#### *Dimere 6-Methyl-6-phenyl-fulven-epoxyde-(5.6) XXa und XXb*

42 g (0.25 Mol) frisch dest. *Methyl-phenyl-fulven (XVIII)* werden mit 500ccm Methanol, dem 5 g KOH zugesetzt worden sind, vermischt. Man läßt ohne Kühlung langsam *Wasserstoffperoxyd* (30%) eintropfen und hält die Reaktionstemperatur zwischen 25 und 35°. Wenn die anfangs hochrote Lösung, die sich bei der Reaktion leicht trübt, nur noch schwach gelb gefärbt ist und erneuter Reagenzzusatz keine Temperaturerhöhung mehr bewirkt, läßt man Wasser nachtropfen, bis keine Trübung mehr entsteht. Das ölige Gemisch *dimerer Epoxyde* kann in der Kälte durch Anreiben oder durch Animpfen zur Kristallisation gebracht werden. Der halb feste Kristallkuchen wird auf Ton möglichst weitgehend von Wasser

<sup>13)</sup> A. SKITA und W. A. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3592 [1912].

befreit und dann sofort in Ligroin (mittelsied.) aufgenommen. Aus der getrockneten, eingengten Lösung scheidet sich in der Kälte ein Kristallgemisch ab. Gesamtausb. 34 g (74% d.Th.). Durch fraktionierte Kristallisation werden daraus zwei isomere *dimere Epoxyde* erhalten.

Dimeres Epoxyd vom Schmp. 138–139° (Prismen).

$C_{26}H_{24}O_2$  (368.5) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.55, 84.48 H 6.72, 6.63

Dimeres Epoxyd vom Schmp. 177–178° (Nadeln).

$C_{26}H_{24}O_2$  (368.5) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.84, 84.93 H 6.69, 6.73

Die Fraktion vom Schmp. 138–139° kristallisiert aus Ligroin unter Knistern und bläulichen Leuchterscheinungen aus.

*Pyrolyse der dimeren 6-Methyl-6-phenyl-fulven-epoxyde-(5.6) (XX); 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienon (XXII)*: 10 g des Gemisches der dimeren Epoxyde läßt man in geschmolzenem Zustand an die Innenwand eines leeren Pyrex-Rohres bei 400°/12 Torr tropfen. Das braune Pyrolysat ergibt nach Destillation bei 83°/0.01 Torr *6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienon (XXII)* als schwach gelb gefärbtes Öl. Ausb. 7.5 g (75% d.Th.).

$C_{13}H_{12}O$  (184.2) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.91, 84.66 H 6.67, 6.66

*Dimerisation des 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienons (XXII)*: Das *Dienon XXII* wird erst bei mehrwöchigem Stehenlassen zäher, und aus der viscosen Lösung scheidet sich langsam ein *Dimeres (entspr. XVI)* in farblosen Prismen vom Schmp. 201–202° (aus Essigester/Ligroin) ab.

$C_{26}H_{24}O_2$  (368.5) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.80, 84.76 H 6.37, 6.50

*Hydrierung des 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienons (XXII)*: Bei Gegenwart von Platindioxyd nimmt das *Dienon XXII* die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf und geht in das *2-Methyl-2-phenyl-cyclohexanon* über, dessen Semicarbazon (Schmp. 204–207°) mit dem eines auf anderem Wege erhaltenen Vergleichspräparates<sup>14)</sup> keine Depression des Schmp. zeigte.

*Addition von Maleinsäure-anhydrid an 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienon (XXII)*: Addukte *XXVIIa* und *XXVIIb*: 7.5 g *Dienon XXII* und 4 g *Maleinsäure-anhydrid* werden in 50ccm Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels scheiden sich zwei isomere *Addukte XXVIIa* und *XXVIIb* kristallin ab. Gesamtausb. 8.1 g (71% d.Th.). Ihre Trennung gelingt durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester/Ligroin.

Addukt vom Schmp. 201–202° (Nadeln).

$C_{17}H_{14}O_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00 Gef. C 72.14, 72.45 H 4.99, 5.13

Addukt vom Schmp. 206–207° (Blättchen).

$C_{17}H_{14}O_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00 Gef. C 72.57, 72.46 H 5.17, 5.20

*Addition von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester an 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienon (XXII)*: Addukte *XXVIa* und *XXVIb*: 9 g *Dienon XXII* und 7 g *Acetylen-dicarbonsäure-ester* werden in 50ccm Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Acetylenesters i.Vak. geht das Adduktgemisch bei 150°/0.01 Torr als farbloses, viscoses Öl über. Ausb. 13 g (77% d.Th.). Beim Anreiben erstarrt ein Teil des Öles zu Kristallen vom Schmp. 100–102° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{19}H_{18}O_5$  (326.3) Ber. C 69.93 H 5.56 Gef. C 69.95, 70.20 H 5.57, 5.66

<sup>14)</sup> M. S. NEWMAN und M. D. FARBMAN, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1550 [1944].

Der nicht kristalline Anteil hat nach erneuter Destillation die gleiche analytische Zusammensetzung.

$C_{19}H_{18}O_5$  (326.3) Ber. C 69.93 H 5.56 Gef. C 70.23, 70.16 H 5.53, 5.55

*Verseifung der Acetylenester-Addukte XXVIa und XXVIb:* 3 g Adduktgemisch (XXVIa und XXVIb) werden mit einem Überschuß methanol. KOH 3 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ansäuern der erkalteten Reaktionslösung erhält man einen Ätherextrakt, aus dem nach dem Abdestillieren des Äthers als erste Fraktion i. Vak. *Hydratropasäure* (Sdp.<sub>12</sub> 142°) gewonnen werden kann. Ihre Identität mit einem Präparat anderer Herkunft wurde spektroskopisch ermittelt. Als Rückstand verbleibt *Phthalsäure* (Ausb. 75% d.Th.).

*Pyrolyse der Acetylenester-Addukte XXVIa und XXVIb:* 4 g Adduktgemisch (XXVIa und XXVIb) läßt man in geschmolzenem Zustand in ein mit Glasscherben gefülltes Pyrex-Rohr bei 500°/12 Torr eintropfen. Aus dem aufgefangenen Pyrolysat gewinnt man durch Destillation i. Vak. als erste Fraktion *Methyl-phenyl-keten* (XXVIII) (Sdp.<sub>12</sub> 74°) als orangefarbenes, stechend riechendes Öl. Ausb. 1.2 g (75% d.Th.).

$C_9H_8O$  (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 80.63, 80.48 H 5.99, 6.13

Es setzt sich mit Ammoniak in ätherischer Lösung augenblicklich unter Bildung von *Hydratropasäure-amid* (Schmp. 94–95°, aus verd. Methanol) um, das mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>11)</sup> keine Schmp.-Depression ergibt.

$C_9H_{11}ON$  (149.2) Ber. C 72.45 H 7.43 N 9.39  
Gef. C 72.85, 72.78 H 7.41, 7.47 N 8.96, 8.90

Die zweite Fraktion der Destillation i. Vak. besteht aus *Phthalester* (XII) (Ausb. 67% d.Th.).

*Addition von Cyclopentadien an 6.6-Dimethyl-cyclohexadienon (VII):* Addukt XV: 3.5 g Dienon VII und 2 g Cyclopentadien werden 5 Stdn. in 50ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert das Addukt XV bei 124°/12 Torr. Ausb. 4.1 g (76% d.Th.).

$C_{13}H_{16}O$  (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57 Gef. C 82.61, 82.85 H 8.72, 8.64

*Addition von Cyclopentadien an 6.6-Pentamethylen-cyclohexadienon (XXI):* 3 g Dienon XXI und 2 g Cyclopentadien werden 5 Stdn. in 50ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels geht das Addukt (entspr. XV) bei 90°/0.01 Torr über. Ausb. 2.7 g (65% d.Th.).

$C_{16}H_{20}O$  (228.3) Ber. C 84.16 H 8.84 Gef. C 83.85, 84.09 H 8.89, 8.78

*Addition von Cyclopentadien an 6-Methyl-6-phenyl-cyclohexadienon (XXII):* 4 g Dienon XXII und 1.5 g Cyclopentadien werden 8 Stdn. in 50ccm Xylol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt das Adduktgemisch (entspr. XV) ölig zurück. Es kann bei 106°/0.01 Torr destilliert werden und wird beim Anreiben kristallin. Gesamtausb. 4 g (75% d.Th.). Durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther erhält man zwei kristalline Addukte.

Addukt vom Schmp. 114–116° (Tafeln).

$C_{18}H_{18}O$  (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.23 H 7.28

Addukt vom Schmp. 137–139° (Prismen).

$C_{18}H_{18}O$  (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.39, 86.58 H 7.26, 7.36

## Spektroskopische Daten

Dimere Fulven-epoxyde (IR-Absorption in  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Doppelbindung)	wagging
VI	1580	773, 753
XIX	1578	786, 774, 765
XX a	1582	782, 776, 763, 752
XX b	1578	778, 772, 760, 753

## Cyclohexadienone (IR-Absorption)

	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	wagging
VII	1723, 1665	1635, 1561	763, 703
XXI	1717, 1665	1635, 1560	757, 685
XXII	1715, 1667	1636, 1560	794, 766, 746, 694

## Cyclohexadienone (UV-Absorption)

VII	$\lambda_{\text{max}}$	376, 364, 292 $\text{m}\mu$ ;	$\log \epsilon$ 2.006, 2.020, 3.720
XXI	$\lambda_{\text{max}}$	381, 365, 296 $\text{m}\mu$ ;	$\log \epsilon$ 2.076, 2.048, 3.686
XXII	$\lambda_{\text{max}}$	382, 298 $\text{m}\mu$ ;	$\log \epsilon$ 2.146, 3.560

## Dimere Cyclohexadienone (IR-Absorption)

	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	wagging
XVI	1711, 1678	756
Dimeres XXI (entspr. XVI)	1710, 1682	756
Dimeres XXII (entspr. XVI)	1710, 1680	754

## Cyclopentadien-Addukte der Cyclohexadienone (IR-Absorption)

	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	wagging
XV	3070	1718	1623	795, 774, 696, 671
Addukt aus Cyclopentadien und XXI	3065	1711	1621	796, 761, 743, 696, 673
Addukt aus Cyclopentadien und XXII vom Schmp. 114–116°	3072	1713	1622	794, 765, 754, 748, 716, 702, 694, 673
Addukt aus Cyclopentadien und XXII vom Schmp. 137–139°	3074	1711	1619	805, 771, 760, 734, 726, 698, 673