

III. Fraktion (2,2 g), Siedep.₁₃ = 160°. Erstarrt beim Impfen mit o-Acetyl-o-chlor-p-kresol (XXIV, S. 76) und kann durch den Mischschmelzp. 91° mit dem reinen Produkt (S. 84) als solches identifiziert werden.

Es wurden also gebildet: etwa 40 Proc. des theoretisch möglichen o-Acetyl-m-kresols und etwa 60 Proc. o-Acetyl-o-chlor-p-kresol.

Synthesen in der hydroaromatischen Reihe;

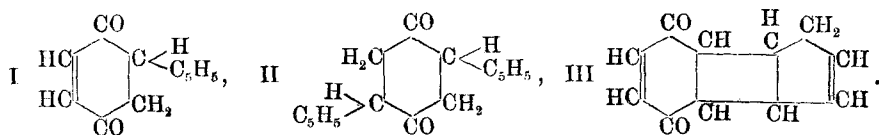
von Otto Diels und Kurt Alder.

I. Mitteilung:

Anlagerungen von „Di-en“-kohlenwasserstoffen.

(Eingelaufen am 13. Dezember 1927.)

In einer Untersuchung über Cyclopentadienchinon berichtet W. Albrecht¹⁾ über die Anlagerung von Cyclopentadien an p-Chinon. Den dabei entstehenden, von ihm als „Cyclopentadienchinon“ und „Di-cyclopentadienchinon“ bezeichneten Verbindungen legt er die Formeln I und II bei:



Er nimmt also an, daß sich Cyclopentadien mit der Methylengruppe an die Doppelbindungen des Chinons anlagert und daß die Reaktionsprodukte noch beide Doppelbindungen des Cyclopentadiens enthalten.

H. Staudinger²⁾ neigt dagegen der Ansicht zu, daß sich Chinon und Cyclopentadien zu einem Cyclo-butan-deri-

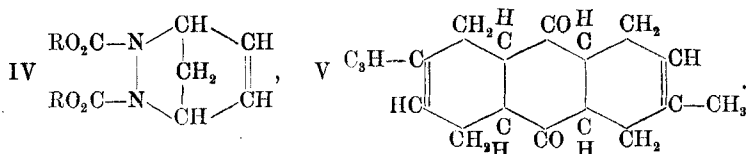
¹⁾ A. 348, 31 (1906). — Walter Albrecht, Über Cyclopentadienchinone. Inauguraldissertation, München 1902.

²⁾ Die Ketene. Stuttgart 1912, S. 59, Anm. 2.

vate zusammenlagern, wie es auch bei der Polymerisation von Cyclopentadien zu Di-cyclopentadien angenommen wird. Er bevorzugt daher für das „Cyclopentadienchinon“ Albrechts die Strukturformel III.

Die Ergebnisse der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen lassen keinen Zweifel darüber, daß beide Anschauungen irrig sind.

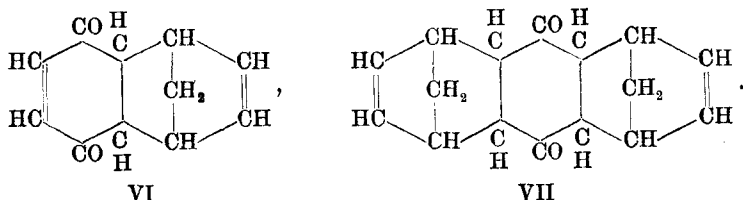
Der von O. Diels, J. H. Blom und W. Koll¹⁾ erbrachte sichere Nachweis, daß sich Cyclopentadien an die in ihrem Bau einem Halbchinon vergleichbaren Azoester unter Bildung von N,N'-Dicarboxäthyl-endomethylen-tetrahydropyridazin (IV), also unter Einlagerung einer Methylenbrücke addiert:



gibt ein ganz anderes Bild von der Art, wie sich Cyclopentadien anzulagern vermag.

Auch H. Euler und Josephson²⁾, die sich mit der Einwirkung von Isopren auf Chinon beschäftigt und dabei die Addition von 2 Mol. Kohlenwasserstoff an 1 Mol. Chinon beobachtet haben, nehmen an, daß diese in 1,4-Stellung vor sich geht und formulieren daher das Reaktionsprodukt nach V.³⁾

Bereits durch diese Beobachtungen wird die naheliegende, aber von W. Albrecht merkwürdigerweise nicht zur Diskussion gestellte Auffassung von „Cyclopentadienchinon“ und „Di-cyclopentadienchinon“ als „Endo-methylen“-verbindungen (VI und VII) in hohem Grade wahrscheinlich:



¹⁾ A. 443, 242 (1925).

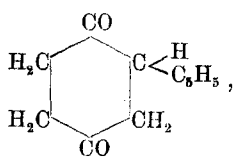
²⁾ B. 53, 822 (1920).

³⁾ Die Autoren heben mit Recht hervor, daß die Stellung der Methylgruppen noch unbestimmt ist.

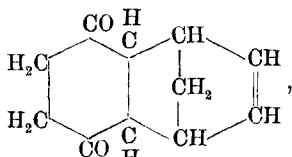
Die von uns mit den beiden Verbindungen weiter angestellten Versuche beweisen *zusammen mit anderen von uns gemachten Beobachtungen* die Richtigkeit dieser Auffassung.

„Cyclopentadienchinon“ erscheint danach als *Endomethylen-derivat eines hydrierten α -Naphthochinons* und „Di-cyclopentadienchinon“ als *Abkömmling eines hydrierten Anthrachinons, dem 2 Methylen-Brücken eingebaut sind*.

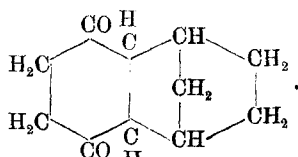
Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nimmt „Cyclopentadienchinon“ 2 Atome Wasserstoff auf, wie bereits Albrecht festgestellt hat. Dem Hydrierungsprodukt legt er Formel VIII bei, während nach unserer Anschauung IX als die richtige anzusehen ist:



VIII



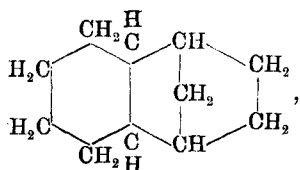
IX



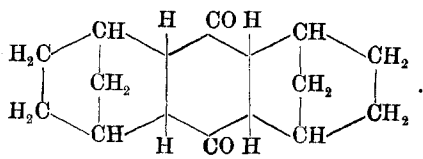
X

Bei der katalytischen Hydrierung von IX wird auch die zweite Doppelbindung aufgelöst und Endomethylen-1,4-dioxo-5,8-dekalin (X) gebildet. Durch Ersatz seiner beiden Sauerstoffatome durch Wasserstoff nach Clemmensen gelangt man zum *Endomethylen-1,4-dekalin* (XI) selbst. Wie nicht anders zu erwarten, wird bei dieser Reduktion, wohl durch Wasserabspaltung aus dem intermediär entstehenden Di-ol, nebenher auch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff gebildet.¹⁾

Mit der Bildung der Verbindung $C_{11}H_{18}$ (XI) hat die Reduktion des Albrechtschen „Cyclopentadienchinons“ ihr Ende erreicht.



XI

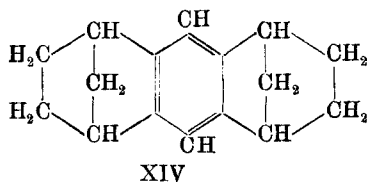
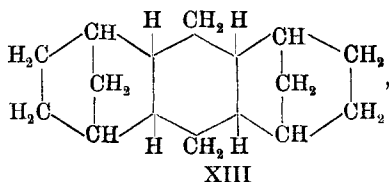


XII

¹⁾ Über diesen wie auch über die bei der Reduktion von VI und VII auftretenden, sauerstoffhaltigen Produkte soll später berichtet werden.

Würde es die ihm von seinem Entdecker — allerdings unter Vorbehalt — zuerteilte Formel I besitzen, so müßte seine völlige Hydrierung zu einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ führen.

Auch das „Di-cyclopentadienchinon“ Albrechts (vgl. Formeln II und VII) läßt sich nach O. Diels, J. H. Blom und W. Koll zu einer Tetra-hydro-verbindung hydrieren (XII), wobei zweifellos die beiden, nach Formel VII anzunehmenden Doppelbindungen aufgelöst werden. Die zwei Oxo-sauerstoffatome vermögen der Reduktion nach Clemmensen nicht zu widerstehen, sie werden dabei durch Wasserstoff ersetzt, und man gewinnt so das interessante *Di-endomethylen*(1,4—5,8)-*tetradeka-hydroanthracen* (XIII), dem sich durch Dehydrierung mit Selen 6 Atome Wasserstoff entziehen lassen, so daß ein Octo-hydroanthracen mit zwei eingebauten Methylenbrücken, vermutlich von der Struktur XIV, entsteht:



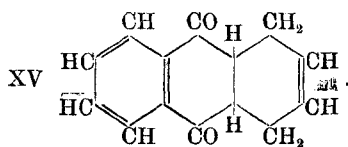
Alle diese Beobachtungen sind mit der Albrechtschen Anschauung nicht in Einklang zu bringen; aber sie allein haben noch keine beweisende Kraft für die Richtigkeit der von uns vertretenen Strukturformeln.

Ein einwandfreier Beweis ergibt sich dagegen aus zahlreichen anderen, von uns gemachten Beobachtungen.

Zunächst hat sich herausgestellt, daß auch die Anlage-
rung von 1 Mol. Butadien an 1 Mol. α -Naphthochinon mit größter Leichtigkeit gelingt.

Das Reaktionsprodukt (XV) läßt sich einerseits unter Aufnahme von Wasserstoff hydrieren¹⁾, andererseits glatt zu *Anthrachinon* oxydieren:

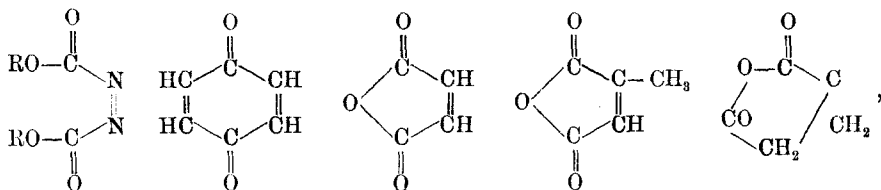
¹⁾ Über den Verlauf dieser Hydrierung und die Struktur der dabei entstehenden Produkte soll später berichtet werden.



Dieses Ergebnis ist, abgesehen von seinem Wert für die Entscheidung der vorliegenden Frage, auch von praktischer Bedeutung, denn es zeigt uns einen bequemen Weg zur Gewinnung partiell hydrierter Anthrachinone.

Weitere Beweise ließen sich auf Grund folgender Erwägungen erbringen.

Bei der Ähnlichkeit im Verhalten der Azoester mit den Chinonen gegen Cyclopentadien und andere Kohlenwasserstoffe erschien es nicht ausgeschlossen, daß sich die letzteren auch mit den Anhydriden der *Malein*-, *Citracon*- und *Itaconsäure* zu beständigen Verbindungen vereinigen würden. Denn die formale Analogie all dieser Systeme, die man beim Zusammenstellen ihrer Formeln hervortreten sieht:



wird noch vertieft durch die Beobachtung von P. Pfeiffer und Th. Böttler¹⁾, die mit Recht die beim Zusammenbringen von Maleinsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen und anderen Verbindungen in Lösung auftretenden Farberscheinungen auf die Bildung von chinhydronartigen Verbindungen zurückführen.

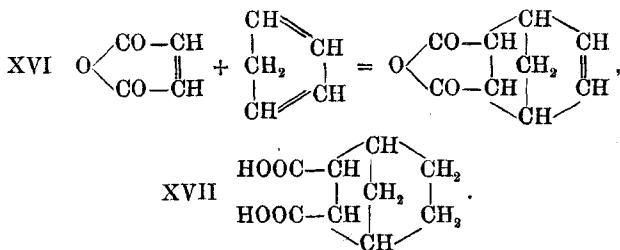
Wir haben nun festgestellt, daß in der Tat Maleinsäureanhydrid, aber auch die freie Maleinsäure, ferner Citracon- und Itaconsäureanhydrid sich — meist schon bei gewöhnlicher Temperatur — glatt an Cyclopentadien und Butadien, aber auch an kompliziertere Kohlenwasserstoffe mit einem System

¹⁾ B. 51, 1819 (1919).

konjugierter Doppelbindungen, wie z. B. Cyclo-hexadien oder Phellandren *in derselben Weise wie Azoester und die Chinone anlagern*. Die doppelte Bindung der genannten ungesättigten Anhydride oder Säuren öffnet sich, *und es kommt in allen Fällen zu einer Angliederung der freien Valenzen in 1,4-Stellung an die betreffenden Kohlenwasserstoffe*, wobei sich die neue Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 bildet.

Die so entstehenden zahlreichen Produkte sind keineswegs „Molekülverbindungen“, sondern festgefügt und stabil. Ein Teil von ihnen hat sich durch Überführung in altbekannte Stoffe identifizieren lassen.

Aus Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien gewinnt man so in quantitativer Ausbente Endomethylen-3,6-tetrahydro- Δ^4 -o-phthalsäureanhydrid (XVI):

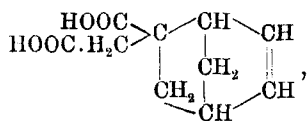


Die freie Säure, die sich beim kurzen Erwärmen des Anhydrids mit Wasser bildet, nimmt bei der katalytischen Hydrierung 2 Atome Wasserstoff auf und geht in die *cis*-Endomethylen-3,6-hexahydro-o-phthalsäure (XVII) über. In völliger Analogie mit der Baeyerschen *cis*-Hexahydro-o-phthalsäure läßt sich auch die „Endomethylensäure“ mit Leichtigkeit in die entsprechende *trans*-Verbindung umlagern.

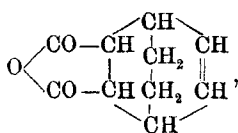
Nicht minder leicht und glatt gelingt es, die *Anhydride* der Citracon- und Itaconsäure (XVIII) mit Cyclopentadien umzusetzen, wobei analog gebaute Verbindungen entstehen.

Von großem Interesse ist es weiter, daß sich auch 1,2-Dihydrobenzol (Cyclo-hexadien) in derselben Weise mit Maleinsäure-anhydrid verbindet. Das hierbei entstehende Produkt (XIX) ist ausgezeichnet durch eine *aus zwei Gliedern bestehende Brücke* und dürfte in sterischer Be-

ziehung der Forschung Interesse bieten. Nach den Angaben von O. Aschan¹⁾ und E. Mohr²⁾ ist das ihm zugrunde liegende System von Ringen als frei von Spannung anzusehen (XIXa).



XVIII



XIX

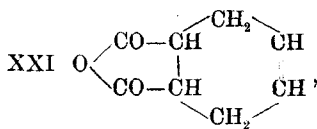
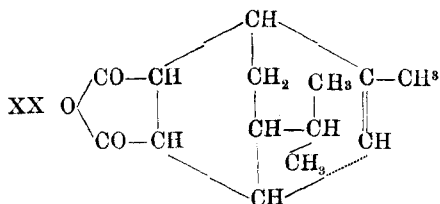


XIXa

Daß auch bei komplizierterem Bau der Kohlenwasserstoffe — sofern sie nur die charakteristische Gruppe von Doppelbindungen enthalten — die unerwartete und so außerordentlich glatt verlaufende Reaktion zum Ziele führt, beweist das Verhalten von *α-Phellandren* gegen *Maleinsäure-anhydrid*. Die beiden Stoffe reagieren bereits bei Zimmertemperatur miteinander, und auch in diesem Falle entsteht ein Reaktionsprodukt, das durch eine aus zwei Gliedern bestehende Brücke ausgezeichnet ist (XX).

Der einfachste Kohlenwasserstoff mit einem System konjugierter Doppelbindungen, das *Butadien*, gibt dem *Cyclopentadien* und den anderen genannten Kohlenwasserstoffen an Reaktionsfähigkeit nichts nach.

Mit *Maleinsäure-anhydrid* reagiert es unter Bildung von Tetrahydro-*Δ*⁴-o-phthalsäure-anhydrid (XXI):



das von heißem Wasser in die freie *cis-Tetrahydro-Δ*⁴-o-phthalsäure verwandelt wird. Auffälligerweise zeigt das von uns gewonnene Anhydrid eine erhebliche Differenz im

¹⁾ Struktur und stereochemische Studien in der Camphergruppe. Acta soc. Scient. Fennicae 21, No. 5, 123—124 (Helsingfors 1895).

²⁾ J. pr. 98, 322 (1918).

Schmelzpunkt¹⁾ mit dem von Baeyer²⁾ beschriebenen Präparate. Worauf dies beruht, vermögen wir vorläufig nicht zu sagen; wir werden uns aber bemühen, die Ursache zu ergründen. Da die von uns dargestellte Tetrahydrosäure bei der Hydrierung *glatt in die bekannte cis-Hexahydro-o-phthalsäure übergeht*, die wir als solche, ferner durch Umlagerung in die gleichfalls bekannte *trans*-Säure und durch mehrere Derivate einwandfrei identifiziert haben, so müssen wir annehmen, daß unser Anhydrid sich sicher von der *cis*-Tetrahydro- Δ^4 -o-phthalsäure ableitet.

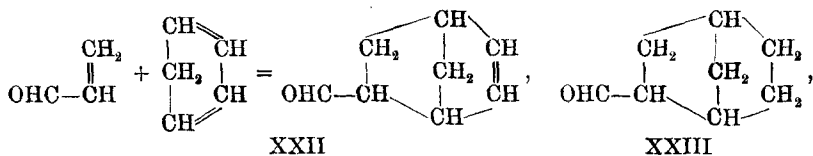
Für die weitere Umwandlung der aus den Anhydriden der Maleinsäure und der anderen genannten ungesättigten Säuren entstehenden interessanten hydroaromatischen Verbindungen bieten die beiden am Ringsystem stehenden Carboxyle ein Hindernis, dessen Beseitigung erhebliche Schwierigkeiten bieten dürfte.

Es erschien daher die experimentelle Prüfung der Frage lohnend und wichtig, *ob nach dem von uns gefundenen Prinzip auch die Bildung einbasischer Säuren oder noch zweckmäßiger Aldehyde möglich ist.*

Die nach dieser Richtung angestellten Versuche haben zu einem vollen Erfolg geführt.

Sowohl Acrylsäure wie Acrolein lassen sich auf die bequemste Weise an Cyclopentadien oder Butadien anlagern.

Aus Acrolein und Cyclopentadien entsteht in wenigen Minuten in theoretischer Ausbeute Endomethylen-2,5-tetrahydro- Δ^3 -benzaldehyd (XXII):



der bei der Hydrierung 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und in den *Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd* (XXIII) übergeht.

¹⁾ Vgl. die Angaben im experimentellen Teil.

²⁾ A. 258, 212 (1881); 269, 202 (1892).

Wird bei dieser Reaktion Cyclopentadien durch *Butadien* ersetzt, so gelangt man zunächst zum Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyd¹⁾, dessen Semicarbazon sich leicht zu dem entsprechenden Derivate des Hexahydrobenzaldehyds hydrieren läßt. Dieser selbst kann dann durch Spaltung des Semicarbazons dargestellt werden.

Alle die im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen und Ergebnisse lassen einen Zweifel darüber nicht mehr aufkommen, in welcher Weise die Anlagerung geeigneter Systeme an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen verläuft.

Darüber hinaus werden aber die Resultate unserer Untersuchung nicht bloß bei der Erörterung mancher theoretisch interessanten Frage, wie z. B. der Spannungsverhältnisse in polycyclischen Systemen, eine Rolle spielen, sondern wahrscheinlich auch in praktischer Hinsicht größere Bedeutung erlangen. Denn es scheint uns die Möglichkeit der synthetischen Gewinnung selbst komplizierterer, mit Naturprodukten nahe verwandter oder damit identischer Stoffe, wie Terpene, Sesquiterpene, vielleicht auch Alkaloide²⁾, in nahe Aussicht gerückt.

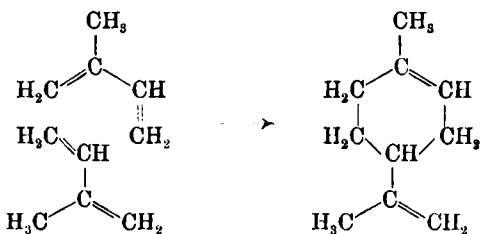
Wir behalten uns die Anwendung der von uns gefundenen Reaktionen zur Lösung derartiger Probleme ausdrücklich vor.

Auch in biologischer Hinsicht scheinen uns unsere Beobachtungen wichtig. Ist es doch durchaus wahrscheinlich, daß auch in der Natur der Aufbau der Terpene und anderer Naturstoffe in derselben Weise verläuft, wie sie von uns für eine große Reihe von Beispielen bewiesen

¹⁾ Dieser Aldehyd ist bereits von W. Sobiecki [B. 43, 1040 (1910)] nach einem umständlichen und wenig ergiebigen Verfahren gewonnen worden.

²⁾ Die hierfür nötige Grundlage bildet unsere Beobachtung, daß auch Pyrrol und N-Methyl-pyrrol mit Maleinsäureanhydrid reagieren. Die hierbei gewonnenen Resultate sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

worden ist. Z. B. kann die von Wallach¹⁾ auch experimentell durchgeführte Bildung von Dipenten aus Isopren:



als einfacher Ausdruck dafür gelten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung einer größeren Unterstützung unsern verbindlichsten Dank aus.

Auch der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft-Leverkusen sind wir zu lebhaftem Danke verpflichtet für die Förderung unserer Untersuchung durch Überlassung eines wertvollen Präparates.

Ebenso fühlen wir uns den Firmen Haarmann und Reimer (Holzminden) und Schimmel & Co (Leipzig) zu Dank verpflichtet für die Lieferung von Terpenpräparaten.

Versuche.

Endomethylen-1,4-dioxo-5,8-dekahydro-naphtalin (X).

30 g des bereits von W. Albrecht dargestellten, bei 34–35° schmelzenden Reduktionsproduktes des Mono-cyclopentadien-chinons werden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 0,4–0,5 g kolloidalem Palladium versetzt und in der Skita-Frankschen Apparatur mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt, wobei die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge in etwa 1/2 Stunde erfolgt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Zur Trennung vom Katalyten wird die Substanz in Äther gelöst und die Lösung vom ausgeflockten Palladium abfiltriert. Beim lang-

¹⁾ A. 227, 295 (1885). — Compt. rend. 80, 1446, 89, 1217. — J. 1882, 405. — J. chem. soc. 45, 410 (1884). — B. 35, 3260 (1902).

samen Verdunsten des Äthers scheidet sich das Reaktionsprodukt in prachtvoll ausgebildeten, rein weißen Krystallen ab. — Zur Analyse wurde die Substanz aus siedendem Petroläther umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

5,300 mg Subst.: 14,380 mg CO₂, 3,81 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber. C 74,2	H 7,9
	Gef. „ 74,0	„ 8,0.

Die Verbindung, die in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen wird, schmilzt bei 56—57°. — Sie ist in Alkohol und Äther leicht, in kaltem Petroläther und Ligroin schwer löslich.

Dioxim: Werden 5 g der Dioxoverbindung, in wenig Alkohol gelöst, zu einer Lösung von 5 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 g Natriumacetat hinzugefügt, so scheidet sich das Dioxim in wenigen Augenblicken als dichte, flockig krystallinische Masse ab. Sie wird abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 217—218° (u. Zers.).

Endomethylen-1,4-dekalin (XI).

Eine Lösung von 30 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung in 100 ccm Eisessig wird in der Kälte mit 250 g amalgamiertem Zinkstaub und 300 ccm roher, rauchender Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmasse wird dann 4—5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei gleich zu Beginn der Operation das Auftreten von Öltröpfchen im Kühler den Anfang der Reduktion anzeigt. Im Verlauf der Reaktion werden noch zweimal je 100 ccm Salzsäure eingetragen. Nach beendeter Reduktion wird der Kohlenwasserstoff am absteigenden Kühler abdestilliert. Die Aufarbeitung des Destillates erfolgt durch Ausäthern, Waschen der Ätherlösung mit Bicarbonat, Trocknen mit Natriumsulfat, Abdampfen des Äthers und Vakuumdestillation des Rückstandes. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff beträgt etwa 15 g. Er stellt eine wasserklare, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Terpengeruch vor und besitzt einen Siedepunkt von 84—85° (15 mm), 91° (22 mm)

Zur Analyse wurde die Substanz noch zweimal über Natrium unter vermindertem Druck destilliert.

5,107 mg Subst.: 16,630 mg CO₂, 5,12 mg H₂O. — 5,440 mg Subst.: 17,710 mg CO₂, 5,47 mg H₂O.

C ₁₁ H ₁₈	Ber.	C 88,0	H 12,0
C ₁₁ H ₁₈	„	„ 89,2	„ 10,8
	Gef.	„ 88,86, 88,83	„ 11,22, 11,25.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,3353 g Subst.: 16,40 g Benzol, $\Delta = 0,700^\circ$.

C ₁₁ H ₁₈	Ber.	M 150	Gef.	M 149.
---------------------------------	------	-------	------	--------

Di-(endomethylen)-1,4-5,8-tetradekahydro-anthracen (XIII).

Eine Lösung von 25 g Tetrahydro-di-(cyclopentadien-
chinon) in 300 ccm Eisessig wird mit 300 ccm roher,
rauchender Salzsäure versetzt. Man fügt dann 200 g
amalgamierten Zinkstaub hinzu, kocht die Reaktionsmasse
4—5 Stunden am Rückflußkühler und setzt diese Operation
nach abermaligem Zusatz von 200 ccm Salzsäure noch
2 Stunden lang fort. Nach dem Erkalten werden sowohl
der nicht umgesetzte Zinkschlamm wie die saure Lösung
mehrere Male mit Äther ausgezogen. Nach dem Waschen
der Ätherlösung mit Bicarbonat und Trocknen mit Natrium-
sulfat wird der Äther verjagt. Der dabei hinterbleibende
Rückstand liefert bei der Fraktionierung im Vakuum etwa
8 g eines wasserklaren Destillates, das unter 15 mm bei
155—160° übergeht und den gesuchten Kohlenwasserstoff
nahezu rein darstellt. Zur völligen Reinigung wird das
Produkt noch 2—3 mal im Vakuum über Natrium destilliert.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff stellt ein wasser-
klares, dickliches Öl vor, das unter 16 mm bei 157—159°
destilliert. Es hat einen charakteristischen, terpenartigen
Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer, in
Äther leicht löslich.

0,1241, 0,1742, 0,1849, 0,1970 g Subst.: 0,4017, 0,5686, 0,6036,
0,6419 g CO₂, 0,1174, 0,1657, 0,1736, 0,1865 g H₂O.

C ₁₆ H ₃₄ ¹⁾	Ber.	C 88,88	H 11,11
	Gef.	„ 88,6, 89,1, 89,1, 88,9	„ 10,6, 10,7, 10,5, 10,6.

¹⁾ Es ist möglich, daß auch diesem Kohlenwasserstoff eine kleine Menge der ungesättigten Verbindung C₁₆H₃₂ beigemischt ist.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2209 g Subst.: 18,83 g Benzol, $\Delta = 0,280^\circ$. — 0,3242 g Subst.: 15,43 g Benzol, $\Delta = 0,500^\circ$.

$C_{16}H_{22}$

Ber. M 214

Gef. M 214, 214.

Di-(endomethylen)-1,4,5,8-octohydro-anthracen (XIV).

10 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Kohlenwasserstoffs werden mit 5 g metallischem Selen im Quarzgefäß 8—10 Stunden lang auf $360\text{--}380^\circ$ erhitzt, wobei reichliche Mengen von Selenwasserstoff entwickelt werden. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse mit Äther extrahiert, die Ätherlösung vom unveränderten Selen abfiltriert und das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.

Der zuerst ($150\text{--}170^\circ$, 15 mm) übergehende Anteil (I) enthält noch unverändertes Ausgangsmaterial, während die höher siedende Fraktion ($170\text{--}190^\circ$, II) ein schwach gefärbtes Öl von hoher Viscosität darstellt, das beim starken Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt.

Aus Fraktion I scheidet sich beim Abkühlen reichlich ein weißes, krystallinisches Pulver aus, das durch Abpressen auf Ton von öligen Anteilen befreit wird. Aus Fraktion II wird beim Verreiben mit wenig Alkohol nach längerem Stehen in der Kälte ein zweiter Anteil des krystallinischen Körpers gewonnen.

Das Rohprodukt läßt sich durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen und liefert dann eine rein weiße, schön krystallisierende Substanz, die bei 157° schmilzt und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte leicht löslich ist.

Zur Analyse wurde sie noch ein zweites Mal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 56° getrocknet.

5,069 mg Subst.: 16,980 mg CO_2 , 3,96 mg H_2O .

$C_{16}H_{18}$

Ber. C 91,4

H 8,6

Gef. „ 91,4

„ 8,7.

Δ^2 -Tetrahydro-anthrachinon (XV).

Eine Suspension von 12 g α -Naphtochinon in 15 ccm Alkohol wird mit 4—5 g frisch dargestelltem Butadien im

Einschlußrohr 3 Stunden auf etwa 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen ist der Rohrinhalt zu einer Masse prachtvoller Krystalle erstarrt, die durch eine geringfügige Verunreinigung braun gefärbt ist. Das Rohprodukt läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder mittelsiedendem Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle leicht reinigen und bildet dann schöne, weiße Krystalle, die bei 102–103° schmelzen.

4,417 mg Subst.: 12,835 mg CO₂, 2,38 mg H₂O. — 5,168 mg Subst.: 15,015 mg CO₂, 2,72 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₂ O ₂	Ber. C 79,24	H 5,66
	Gef. „ 79,26, 79,27	„ 6,03, 5,88.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schon in der Kälte reichlich, in der Wärme sehr leicht löslich. Sie entfärbt eine Lösung von Permanganat in Aceton sofort.

Oxydation von Δ²-Tetrahydro-anthrachinon zu Anthrachinon.

Werden 0,5 g der hydrierten Verbindung, gelöst in Eisessig mit etwa der 3fachen Menge Chromtrioxyd zum Sieden erhitzt, so tritt unter lebhaftem Aufschäumen sofort Reaktion ein. Nach beendigter Umsetzung wird die Masse in Eiswasser gegossen, wobei sich das gebildete Anthrachinon sofort abscheidet. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt es den richtigen Schmelzpunkt und wurde durch die Mischprobe und die Oxanthranolbildung nach Liebermann identifiziert.

cis-Endomethylen-3,6-Δ⁴-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (XVI).

Trägt man in eine Suspension von 1 Mol. Maleinsäureanhydrid in der 5fachen Menge von reinem Benzol unter Kühlung allmählich 1 Mol. Cyclopentadien ein, so reagieren die Komponenten augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung. Das Maleinsäureanhydrid geht in Lösung, und schon während des Prozesses scheidet sich das Anhydrid der neuen Säure in schneeweißen, glänzenden Krystallen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln nur mäßig löslich und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin bei 164—165°. Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

5,189 mg Subst.: 12,590 mg CO₂, 2,35 mg H₂O.

C ₉ H ₈ O ₃	Ber. C 65,85	H 4,88
	Gef. „ 66,19	„ 5,07.

cis-Endomethylen-3,6-Δ⁴-tetrahydro-phthalsäure.

Wird das im vorigen Abschnitt beschriebene Anhydrid kurze Zeit mit Wasser gekocht, so geht es allmählich in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich die Säure in weißen Krystallen ab. Sie schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bei 177—179°, doch hängt die Schmelztemperatur wegen der Anhydridbildung von der Art des Erhitzens ab.

Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

4,808 mg Subst.: 10,450 mg CO₂, 2,47 mg H₂O.

C ₉ H ₁₀ O ₄	Ber. C 59,3	H 5,5
	Gef. „ 59,3	„ 5,7.

Permanganat in Soda und Bromwasser wirken augenblicklich auf die Säure ein.

cis-Endomethylen-3,6-hexahydrophthalsäure (XVII).

Man versetzt eine Suspension von 10 g der eben beschriebenen ungesättigten Säure so lange mit reiner Soda, bis das zunächst ausfallende saure Natriumsalz wieder in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird dann mit 0,2 g Palladiumkolloid versetzt und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt. In wenigen Minuten ist die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffaufnahme beendet. Beim Ansäuern scheidet sich die neue Säure in glänzenden Krystallen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser den Schmelzp. 160—161° zeigen.

5,222 mg Subst.: 11,185 mg CO₂, 3,19 mg H₂O.

C ₉ H ₁₂ O ₄	Ber. C 58,70	H 6,52
	Gef. „ 58,43	„ 6,84.

Gegen Permanganat-Soda und gegen Bromwasser ist die neue Verbindung beständig.

Anhydridbildung: Die Säure geht bei kurzer Behandlung mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid über, das bei 167 bis 168° schmilzt.

4,893 mg Subst.: 11,690 mg CO₂, 2,80 mg H₂O.

C ₉ H ₁₀ O ₃	Ber. C 65,06	H 6,02
	Gef. „ 65,18	„ 6,40.

Umlagerung der cis- in die trans-Säure.

Werden 3 g der *cis*-Säure mit 10 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) im Einschlußrohr 2—3 Stunden auf 180—190° erhitzt, so ist der Rohrinhalt nach dem Erkalten mit gut ausgebildeten Krystallen durchsetzt, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bei 194 bis 195° schmelzen und die *trans*-Form der Endomethylenhexahydro-phtalsäure vorstellen.

Die *trans*-Säure ist in heißem Wasser verhältnismäßig leicht, in kaltem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich.

5,174 mg Subst.: 11,150 mg CO₂, 3,10 mg H₂O.

C ₉ H ₁₂ O ₄	Ber. C 58,7	H 6,5
	Gef. „ 58,8	„ 6,7.

cis-Δ⁴-Tetrahydro-phtalsäure (XXI) aus Butadien und Maleinsäureanhydrid.

2—2,5 g Butadien, gelöst in 10 ccm reinem Benzol, werden mit 4 g Maleinsäureanhydrid im Einschlußrohr zunächst 12 Stunden sich selbst überlassen, alsdann noch 5 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einem schneeweißen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt und das so gewonnene Anhydrid der Tetrahydro-phtalsäure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem, mittelsiedendem Ligroin gereinigt. Die Ausbeute ist quantitativ.

4,739, 5,116 mg Subst.: 11,010, 11,870 mg CO₂, 2,36, 2,50 mg H₂O.

C ₈ H ₈ O ₃	Ber. C 63,2	H 5,3
	Gef. „ 63,4, 63,3	„ 5,6, 5,5.

Die Verbindung schmilzt bei 103 – 104°. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht, in kaltem Petroläther und Ligroin schwer löslich. Wird sie mit Wasser aufgekocht, so geht sie nach kurzer Zeit in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich die *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-phtalsäure als glänzend weiße Krystallmasse ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 166° schmilzt.

4,600 mg Subst.: 9,550 mg CO₂, 2,38 mg H₂O.

C ₈ H ₁₀ O ₄	Ber. C 56,5	H 5,9
	Gef. „ 56,6	„ 5,8.

cis-Hexahydro-phtalsäure.

Man versetzt eine Suspension von *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-phtalsäure so lange mit krystallisierter Soda, bis alles gelöst ist, kocht die Lösung kurz auf, versetzt mit Palladium-Bariumsulfat und schüttelt das ganze in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Reduktion verläuft glatt, wenn auch nicht übermäßig schnell. Nach mehreren Stunden ist die zur Aufhebung einer Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Der Versuch wird nun abgebrochen, die Reaktionsflüssigkeit vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Zur Zerstörung kleiner Reste nicht reduzierter Säure wird die Lösung so lange mit Permanganat versetzt, bis die rote Farbe dieses Salzes $\frac{1}{4}$ Stunde lang bestehen bleibt. Man fügt dann Bisulfitlösung bis zur völligen Entfärbung hinzu und fällt die *cis*-Hexahydro-phtalsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Nach 1 maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigt die Substanz den bereits von Baeyer¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 191°.

4,967 mg Subst.: 10,170 mg CO₂, 3,13 mg H₂O.

C ₈ H ₁₂ O ₄	Ber. C 55,8	H 7,0
	Gef. „ 55,8	„ 7,1.

¹⁾ A. 258, 215 (1890).

Brom und Permanganat-Soda gegenüber verhält sich die Säure entsprechend den Angaben von Baeyer. Zur Sicherstellung ihrer Struktur wurde sie durch mehrstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure im Einschlußrohr auf 180° in die racem. *trans*-Hexahydro-phtalsäure umgelagert.

5,086 mg Subst.: 10,400 mg CO₂, 3,22 mg H₂O.

C ₈ H ₁₂ O ₄	Ber. C 55,8	H 7,0
	Gef. „ 55,8	„ 7,1.

Die Verbindung schmilzt bei 215—221° (nach Baeyer 215—222°) und ist hierdurch, wie durch ihre Löslichkeit, Krystallform und durch ihr chemisches Verhalten als identisch mit der von Baeyer zuerst dargestellten Säure charakterisiert. Dementsprechend geht sie beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das bei 142° (Baeyer 140°) schmelzende Anhydrid über.

4,958 mg Subst.: 11,310 mg CO₂, 2,83 mg H₂O.

C ₈ H ₁₀ O ₃	Ber. C 62,3	H 6,5
	Gef. „ 62,2	„ 6,4.

Das Anhydrid wurde nach den Angaben von A. Werner und E. Conrad¹⁾ in die bei 94° (Werner 96°) schmelzende *Methyl-ester-säure* und in das bei 194—195° schmelzende *Monamid* (Werner 196°) übergeführt.

Addition von Δ^{1,3}-Dihydro-benzol an Maleinsäure-anhydrid (XIX).

1 g Δ^{1,3}-Dihydro-benzol, gelöst in 3 ccm reinem Benzol, wird mit 1,2 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die Reaktion setzt nach wenigen Minuten ein und gibt sich durch deutliche Erwärmung kund. Nach einigen Stunden fällt das Additionsprodukt als glitzernde, rein weiße Krystallmasse aus der Lösung aus. Aus der Benzolmutterlauge wird beim Eindunsten des Lösungsmittels noch ein zweiter Anteil an Additionsprodukt gewonnen. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Analyse wurde das Rohprodukt durch zweimalige Umkrystallisation aus mittelsiedendem Ligroin gereinigt.

4,768 mg Subst.: 11,780 mg CO₂, 2,42 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C 67,4	H 5,6
	Gef. „ 67,4	„ 5,7.

Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt bei 147°.

¹⁾ B. 32, 3052 (1900).

Auffallend ist seine Beständigkeit gegen siedendes Wasser. Auch nach minutenlangem Kochen wird es wieder unverändert zurückgewonnen.

α -Phellandren und Maleinsäure-anhydrid (XX).

7 g Maleinsäure-anhydrid werden mit 10 ccm Benzol und 10 g α -Phellandren in einer festverschlossenen Flasche geschüttelt. Die Flüssigkeit, die sofort eine gelbe Färbung annimmt, erwärmt sich nach kurzer Zeit auf etwa 40–50°, und bis auf einen kleinen Rückstand von Maleinsäure geht alles in Lösung. Nach einigen Stunden wird filtriert und das Filtrat im Vakuum über Paraffin eingedunstet. Dabei hinterbleibt das Reaktionsprodukt als farblose Krystallmasse und wird am besten durch Umkrystallisieren aus siedendem Methylol gereinigt. Zur Analyse wurde die so gewonnene Substanz im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,949 mg Subst.: 13,025 mg CO₂, 3,54 mg H₂O. — 4,701 mg Subst.: 12,380 mg CO₂, 3,31 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₈ O ₃	Ber. C 71,80	H 7,69
	Gef. „ 71,81, 71,85	„ 8,00, 7,88.

Die Verbindung bildet große, glasglänzende Krystalle von ungewöhnlicher Schönheit und schmilzt bei 126–127°.

Methyl-1-endomethylen-3,6- Δ^4 -tetrahydro-phitalsäure-anhydrid.

Werden 5 g Citraconsäure-anhydrid, gelöst in 5 ccm Benzol, mit 3 g Cyclopentadien versetzt, so tritt nach kurzer Zeit lebhaftere Erwärmung ein. Nach mehrstündigem Stehen läßt man das Lösungsmittel in der Kälte abdunsten und erhält das Reaktionsprodukt zunächst als dickflüssiges, schwach gefärbtes Öl, das bei 2–3 tägigem Stehen im Exsiccator zu einer weißen, kompakten Krystallmasse erstarrt. Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus viel Petroläther umkrystallisiert. Es bildet eine weiße, körnig krystallinische Substanz vom Schmelzp. 138°.

5,037 mg Subst.: 12,500 mg CO₂, 2,74 mg H₂O. — 5,181 mg Subst.: 12,860 mg CO₂, 2,75 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C 67,42	H 5,62
	Gef. „ 67,72, 67,73	„ 6,08, 5,94.

Eine Auflösung von Kaliumpermanganat in Aceton wird von der Verbindung augenblicklich entfärbt.

Endomethylen-2,5- Δ^3 -tetrahydro-benzol-1-carbon-1-essigsäure (XVIII).

Eine Suspension von 4 g Itaconsäure-anhydrid in der gleichen Menge Benzol wird mit 4—5 ccm Cyclopentadien versetzt. Unter lebhafter Erwärmung geht dabei der größte Teil des Anhydrids in Lösung. Nach dem Filtrieren von ungelösten Resten überläßt man das Reaktionsprodukt noch einige Zeit sich selbst. Beim Abdunsten des Lösungsmittels erhält man das Anhydrid der in der Überschrift genannten Säure als kompakte, farblose Krystallmasse, die zur Analyse zweimal aus siedendem Petroläther umkrystallisiert wurde.

4,520 mg Subst.: 11,220 mg CO₂, 2,35 mg H₂O. — 4,891 mg Subst.: 12,100 mg CO₂, 2,55 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Ber. C 67,42	H 5,62
	Gef. „ 67,71, 67,48	„ 5,80, 5,83.

Das Anhydrid bildet seidig glänzende, schneeweiße Nadeln, die bei 53—54° schmelzen. Von Permanganat in Aceton wird es sofort oxydiert.

Zur Überführung in die *freie Säure* wurde das Anhydrid so lange mit heißem Wasser auf dem siedenden Wasserbade behandelt, bis alles Öl in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Säure, die in kaltem Wasser nur mäßig löslich ist, krystallinisch ab. Zur Analyse wurde sie nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert.

5,180 mg Subst.: 11,660 mg CO₂, 2,95 mg H₂O. — 4,825 mg Subst.: 10,835 mg CO₂, 2,71 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Ber. C 61,23	H 6,12
	Gef. „ 61,40, 61,28	„ 6,37, 6,26.

Die Verbindung bildet weiße, gut ausgebildete Krystalle, die bei 150—151° schmelzen.

Endomethylen-2,5- Δ^3 -tetrahydro-benzoessäure.

Zu 7,5 g reiner Acrylsäure, in etwa dem gleichen Volumen Äther gelöst, werden 7—8 g frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugefügt. Die Reaktionsmasse erwärmt sich in wenigen Minuten auf etwa 50°. Man läßt zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Stunden stehen und fraktioniert den nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibenden, öligen Rückstand im Vakuum. Beim Erhitzen

färbt sich der Kolbeninhalt vorübergehend grün, und auch die zuerst übergehenden Anteile sind gefärbt. Die Hauptmenge des Destillats (12—13 g) geht unter 22 mm konstant bei 132—134° über.

Die neue Säure bildet ein farbloses Öl von unangenehem, in größerer Verdünnung an die höheren Fettsäuren erinnernden Geruch, das beim Stehen im Eisschrank zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die bereits bei Handwärme schmilzt. Ihre Lösung in Soda reduziert Permanganat augenblicklich.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Vakuum fraktioniert.

0,2516 g Subst.: 0,6381 g CO₂, 0,1615 g H₂O.

C ₈ H ₁₀ O ₂	Ber. C 69,57	H 7,25
	Gef. „ 69,19	„ 7,18.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzoesäure.

Eine Suspension von 7 g Endomethylen-2,5-*A*³-tetrahydrobenzoesäure in wenig Wasser wird durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Nach beendeter Kohlendioxydentwicklung wird mit 0,1 g Palladiumkolloid versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre bei normalem Druck geschüttelt, wobei in etwa 1 Stunde die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen wird. Nach beendeter Reduktion wird die Hauptmenge des Wassers im Vakuum bei 60—70° abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und die ölig ausfallende Säure mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung hinterläßt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Lösungsmittels die neue Säure als farbloses Öl, das unter 13 mm bei 125—127° übergeht und in der Vorlage zu einer rein weißen, kompakten Krystallmasse erstarrt. Die neue Säure ist in festem Zustande nahezu geruchlos und schwer löslich in kaltem Wasser. Aus siedendem Acetonitril läßt sie sich in prachtvoll ausgebildeten, massiven Krystallen gewinnen, die bei 62—63° schmelzen.

4,880 mg Subst.: 12,275 mg CO₂, 3,86 mg H₂O. — 5,018 mg Subst.: 12,600 mg CO₂, 3,93 mg H₂O.

$C_8H_{12}O_2$	Ber. C 68,57	H 8,57
	Gef. „ 68,64, 68,52	„ 8,85, 8,77.

Gegen Sodapermanganat ist die Säure in der Kälte beständig.

Endomethylen-2,5-tetrahydro-benzaldehyd (XXII).

Werden 10 g Acrolein, gelöst in 15 ccm Äther, mit 14 g Cyclopentadien vermischt, so setzt die Reaktion nach wenigen Augenblicken ein und gibt sich durch lebhafte Erwärmung kund. Nach mehrstündigem Stehen im gut verschlossenen Gefäße wird der Äther abdestilliert und der Rückstand, ein schwach gefärbtes Öl, im Vakuum im Kohlendioxydstrome fraktioniert. Dabei geht nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge konstant bei 70—72° unter 20 mm Druck über. — Die Ausbeute beträgt 90—95 Proc. d. Th.

Der neue Aldehyd bildet ein farbloses, lichtbrechendes Öl von äußerst anhaftendem, charakteristischem, an Valeraldehyd erinnernden Geruch.

Er reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte; fuchsinschweflige Säure wird nur schwach gerötet, während Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht angegriffen wird.

Die konz. Ätherlösung des Aldehyds gibt mit Bisulfitlauge in wenigen Augenblicken eine schneeweiße Bisulfitverbindung, aus der sich der Aldehyd beim Schütteln mit einer warmen Sodalösung wieder regenerieren läßt.

Zur Analyse wurde die Substanz auf diesem Wege gereinigt.

5,542 mg Subst.: 15,880 mg CO_2 , 4,16 mg H_2O .

$C_8H_{10}O$	Ber. C 78,69	H 8,20
	Gef. „ 78,17	„ 8,40.

Semicarbazon. Werden 2 g Aldehyd in Alkohol mit einer Lösung von 2—2,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,1 g Soda in wenig Wasser versetzt, so krystallisiert das Semicarbazon sofort in rein weißen Krystallen aus. Es schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 162°.

2,340 mg Subst.: 0,464 ccm N (18°, 757 mm).

$C_8H_{12}ON_2$	Ber. N 23,5	Gef. N 23,2.
-----------------	-------------	--------------

Kondensationsprodukt mit Cyclohexanon. Eine Lösung von 2,5 g Aldehyd (2 Mol.) und 1 g Cyclohexanon (1 Mol.) in 3—4 ccm Alkohol wird mit einigen Tropfen 30-proc. Natronlauge versetzt. Unter leb-

hafter Erwärmung setzt die Reaktion ein, und nach mehrstündigem Stehen ist die Reaktionsmasse zu einem Brei von Krystallen erstarrt, die nach dem Abpressen aus Ton aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 105° schmelzen.

Die Substanz ist blaßgelb gefärbt und fällt durch ihr ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen auf.

4,879 mg Subst.: 15,370 mg CO₂, 3,84 mg H₂O. — 5,190 mg Subst.: 16,370 mg CO₂, 4,04 mg H₂O.

C ₂₂ H ₂₆ O	Ber. C 86,27	H 8,50
	Gef. „ 85,96, 86,06	„ 8,81, 8,71.

Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd.

14—15 g Endomethylen-2,5- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd, in etwa 20 ccm Alkohol gelöst, werden mit 0,2 g Palladiumkolloid in wenig Wasser versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck geschüttelt. Obwohl der Katalyt in Kürze ausflockt, verläuft die Reduktion sehr glatt, und in etwa 2 Stunden ist die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Alkohols im Vakuum im Kohlendioxidstrom bei etwa 30—35° wird das Hydrierungsprodukt in Äther aufgenommen, vom ausgeflockten Katalysator abfiltriert und mit Chlorcalcium getrocknet. — Der nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand geht bei der Destillation im Vakuum im Kohlendioxidstrom nahezu vollständig bei 75—76° (25 mm) über. Das Destillat erstarrt in der durch kaltes Wasser gekühlten Vorlage zu einer Masse von durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen, die schon bei geringer Erwärmung wieder schmelzen. — Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Vakuum fraktioniert.

4,429 mg Subst.: 15,410 mg CO₂, 4,68 mg H₂O.

C ₈ H ₁₂ O	Ber. C 77,42	H 9,68
	Gef. „ 77,43	„ 9,66.

Der Aldehyd ist durch einen höchst charakteristischen, anhaftenden, an Amylalkohol erinnernden Geruch ausgezeichnet, der zugleich die den Campherabkömmlingen eigentümliche, erfrischende Nuance besitzt.

Der neue Aldehyd bildet wie der Tetrahydro-aldehyd leicht ein

Semicarbazon, das bei 141—142° schmilzt und beim Umkrystallisieren aus konz. Lösungen leicht ölig ausfällt.

2,017 mg Subst.: 0,398 mg N (19°, 757 mm).

$C_9H_{16}ON_3$ Ber. N 23,2 Gef. 23,0.

Das leicht zu gewinnende Kondensationsprodukt mit *Cyclohexanon* schmilzt bei 101—102°.

4,720 mg Subst.: 14,735 mg CO_2 , 4,20 mg H_2O . — 4,833 mg Subst.: 15,070 mg CO_2 , 4,29 mg H_2O .

$C_{22}H_{30}O$ Ber. C 85,16 H 9,68
Gef. „ 85,15, 85,06 „ 9,96, 9,03.

Δ^3 -Tetrahydro- und Hexahydro-benzaldehyd.

3—4 g frisch in einem Einschlußrohr destilliertes Butadien werden mit der gleichen Menge Acrolein versetzt und im Einschmelzrohr 1 Stunde lang¹⁾ auf etwa 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt, ein schwach gefärbtes, dickliches Öl, der Destillation im Vakuum im Kohlendioxydstrom unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf, der zum größten Teil aus unverändertem Acrolein besteht²⁾, geht die Hauptmenge unter 13 mm bei 51—52° als farbloses, lichtbrechendes Öl über. Der im Kolben verbleibende Rückstand bildet eine glasig-schaumige Masse, die offenbar das Polymere des Aldehyds darstellt. Zur Analyse wurde der Aldehyd nochmals im Vakuum destilliert.

5,268 mg Subst.: 14,670 mg CO_2 , 4,32 mg H_2O . — 4,838 mg Subst.: 13,480 mg CO_2 , 3,98 mg H_2O .

$C_7H_{10}O$ Ber. C 76,36 H 9,09
Gef. „ 75,96, 75,75 „ 9,18, 9,21.

Der Aldehyd bildet ein farbloses Öl von äußerst charakteristischem, an Isovaler- und Benzaldehyd erinnernden Geruch. Bei der Darstellung sehr zur Polymerisation ge-

¹⁾ Bei längerem Erhitzen erhält man den Aldehyd fast ausschließlich als Polymeres in Form einer gallertartigen Masse, die den monomeren Aldehyd eingeschlossen enthält.

²⁾ Aus dem Vorlaufe scheiden sich in geringer Menge weiße, seidige Krystalle aus, die wegen Substanzmangel noch nicht näher untersucht werden konnten.

neigt, scheint er in reinem Zustande längere Zeit unverändert haltbar zu sein.

Semicarbazon. Wird die alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid versetzt, so scheidet sich das Semicarbazon unter Erwärmung sofort als rein weiße Krystallmasse ab. Aus stark verdünntem Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt es bei 153—154°.

2,252 mg Subst.: 0,483 ccm N (19°, 757 mm).

$C_8H_{13}ON_3$

Ber. N 25,2

Gef. N 25,0.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß der Aldehyd identisch ist mit dem von W. Sobiecki¹⁾ beschriebenen, aus Δ^3 -Brom-cyclo-hexen und Ortho-ameisensäure-ester durch Grignardsche Umsetzung erhaltenen Präparate.

Zur Überführung in den *Hexahydro-benzaldehyd* wurde das Semicarbazon des Δ^3 -Tetrahydro-benzaldehyds in bekannter Weise katalytisch reduziert. Die alkoholische Lösung des Semicarbazons nimmt hierbei sehr glatt die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf unter Bildung des Hexahydro-benzaldehyd-semicarbazons vom Schmelzp. 174—175° (nach Wallach u. Isaac²⁾ 167—168°, Zelinski u. Gutt³⁾ 173—174°, nach Bouvauld⁴⁾ 176°).

0,1194 g Subst.: 26,30 ccm N (23°, 748 mm).

$C_8H_{15}ON_3$

Ber. N 24,9

Gef. N 25,0.

Der aus dem Semicarbazon mit Oxalsäure gewonnene Hexahydrobenzaldehyd ging bei 158° über (Wallach 161 bis 163°, Zelinski 157—158°, Bouvauld 159°).

¹⁾ B. 43, 1041 (1910).

²⁾ A. 347, 333 (1906).

³⁾ B. 40, 3051 (1907).

⁴⁾ Bl. soc. chim. [3] 29, 1049 (1905).