

STABILE CARBENOIDE¹—XXI OLIGOMERE DES "ISOPROPYLIDENCARBENS"

G. KÖBRICH, H. HEINEMANN und W. ZÜNDORF

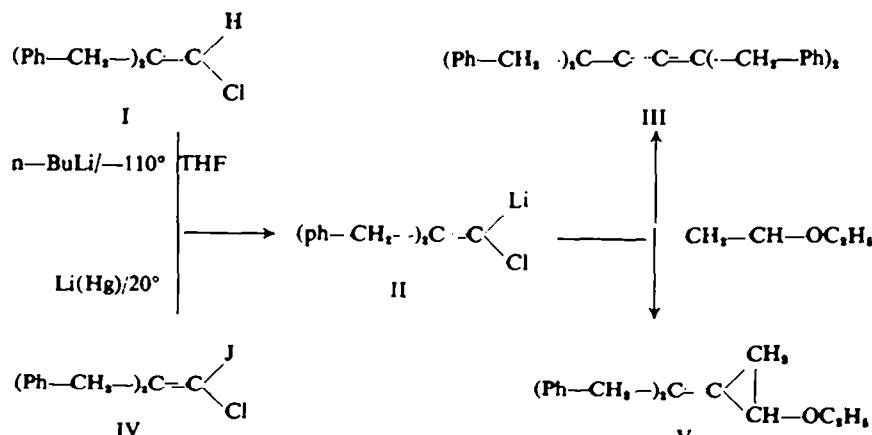
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 28 May 1966; accepted for publication 15 June 1966)

Zusammenfassung—Das in Tetrahydrofuran bei -110° stabile 1-Brom-2,2-dimethylvinyllithium (VII) liefert beim Erwärmen auf -60° Tetramethylbutatrien (IX), mit dem es unter geeigneten Bedingungen zu Tris-isopropylidencyclopropan (XV) als erstem bekannten Vertreter der [3]-Radialene weiterreagiert. Hierbei entstehen ausserdem die Bis-isopropylidencyclopropan-Derivate XIV, XX und XXII, die formal ebenfalls Oligomere des Isopropylidencarbens darstellen. Das Radialen XV bildet mit Tetracyanäthylen statt eines Diels-Alder-Produktes die Spiroverbindung XXIII als Ergebnis einer 1,2-Addition; intermedial tritt ein Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex auf.

Abstract—1-Bromo-2,2-dimethylvinyl-lithium (VII) is stable at -110° in THF. On warming to -60° it decomposes to yield tetramethylbutatriene (IX), which in turn reacts with VII to form 1-dimethylvinylidene-2-isopropylidene-3,3-dimethylcyclopropane (XIV), 1,2'-diisopropylidene-1',1'-2,2-tetramethyl-dicyclopropylidene (XX), and 1,2,4-trisopropylidene-5,5-dimethyl-spiropentane (XXII) in addition to triisopropylidene-cyclopropane (XV), the first known compound with [3]-radialene structure. The latter reacts with tetracyanoethylene at room temperature by transient formation of a charge transfer complex to give the spiro compound XXIII instead of a Diels-Alder adduct.

DIE Thermolyse etlicher Carbenoide, z.B. des Dichlormethylolithiums², führt unter dimerisierender α -Eliminierung zur Bildung von Carben-Dimeren. Die Reaktion besitzt präparatives Interesse, da sie eine ergiebige Synthese von Tetraalkylkumulen aus β,β -dialkierten α -Halogenvinyllithium-Verbindungen ermöglicht. So erhält man bei der Thermolyse des aus der Metallierung von I gewonnenen, bei -110° in Tetrahydrofuran (THF) stabilen Carbenoids II 69% Tetrabenzylbutatrien (III). Unter diesen Bedingungen ist die Dimerisierung zu III soweit begünstigt, dass eine Cyclopropanbildung mit zugesetztem Olefin, etwa mit Äthylvinyläther zur Verbindung V,

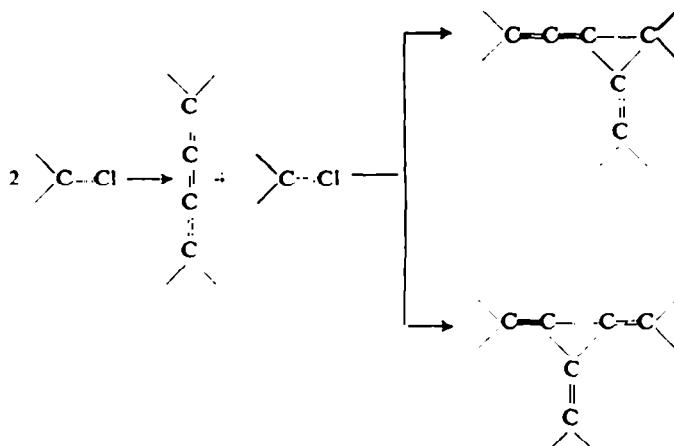


¹ XX. Mitteilung: G. Köbrich und W. Drischel, *Tetrahedron* 22, 2621 (1966).

² G. Köbrich und H. R. Merkle, *Chem. Ber.* 99, 1782 (1966).

auch bei grossem Olefinüberschuss nur untergeordnet zum Zuge kommt. Erzeugt man jedoch das Carbenoid II unter Bedingungen, bei denen es nur kurzfristig lebensfähig ist—beispielsweise aus IV mit Lithiumamalgam bei Raumtemperatur—so wird die in Diäthyläther ebenfalls vorherrschende dimerisierende α -Eliminierung durch Äthylvinyläther weitgehend zugunsten der Bildung des Dreiringes V unterdrückt.¹ Man kann also die Konkurrenzreaktion durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen in die eine oder andere Richtung lenken. Verständlicherweise geniesst bei geringer Stationärkonzentration des Carbenoids II die Cyclopropanbildung, bei hoher aber die Dimerisierung den Vorzug.¹

Sind etwa ähnlich den Allenen^{3,4} auch die Doppelbindungen eines Butatriens zur Dreiringbildung mit Carbenoiden befähigt? In diesem Falle zeichnet sich die Möglichkeit ab, durch Kombination mit der dimerisierenden α -Eliminierung gemäß dem Schema



eine "Eintopfsynthese" höherhomologer Kohlenwasserstoffe zu verwirklichen. Hierüber berichten wir in der vorliegenden Arbeit.^{5,6}

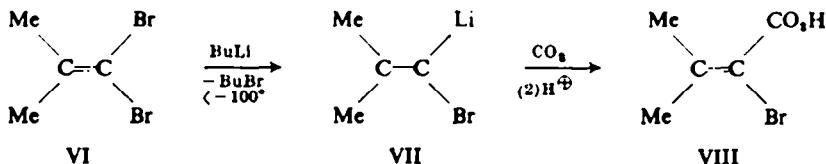
1-Brom-2,2-dimethylvinyllithium (VII)

Da 1-Chlor-2,2-dimethyläthylen unterhalb -100° durch BuLi auch in THF nur zögernd metalliert wird,⁷ wählte man die ebenfalls bequem zugängliche Dibromverbindung VI als Substrat. Hartzler⁸ unterwarf diese Verbindung einem Halogen-Metall-Austausch mit Lithiumorganylen und erhielt in Gegenwart von Olefinen Isopropylidencyclopropane. Das als Intermediärprodukt vermutete VII ließ sich in

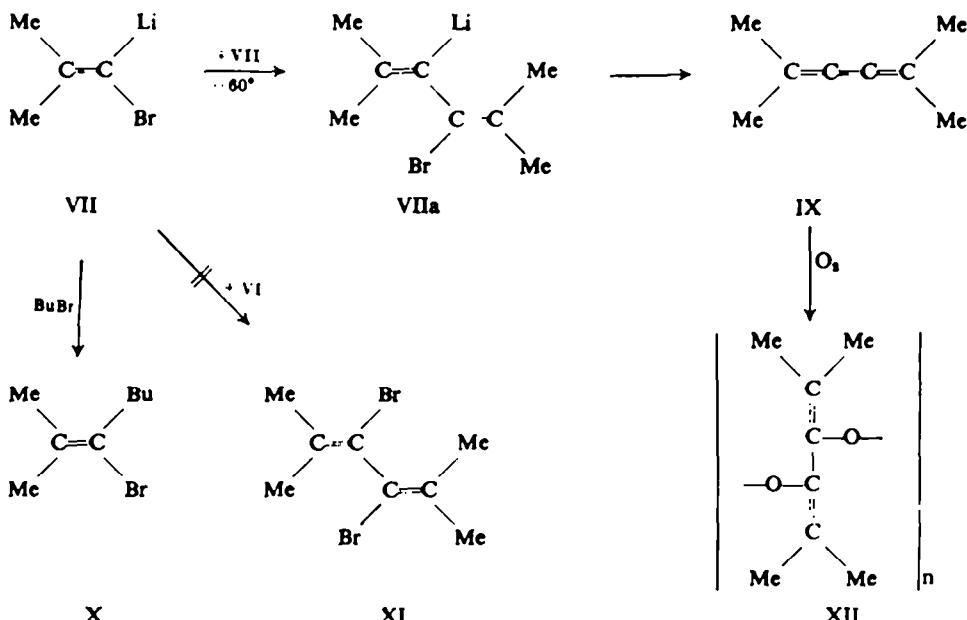
- ³ W. J. Ball und S. R. Landor, *Proc. Chem. Soc.* 246 (1961); A. Bezaguët und V. Delépine, *C. R. Acad. Sci. Paris* **254**, 3371 (1962); A. Bezaguët und M. Bertrand, *Ibid.* **262**, 428 (1966); Y. Vo-Quang, L. Vo-Quang, G. Emptoz und P. Savignat, *Ibid.* **262**, 220 (1966); W. Rahman und H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* **31**, 772 (1966).
- ⁴ R. F. Bleiholder und H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5032 (1964).
- ⁵ Kurzmitteilung: G. Köbrich und H. Heinemann, *Angew. Chem.* **77**, 590 (1965); *Ibid. internat. Edit.* **4**, 594 (1965).
- ⁶ L. Skattebøl, *Tetrahedron Letters* 2175 (1965) hat unabhängig die Addition von Dihalogencarbenen an die äussere Doppelbindung von Tetramethylbutatrien aufgefunden und hieraus eine elegante Synthese höherer Tetramethylkumulene entwickelt.
- ⁷ K. Flory, Dissertation Univers. Heidelberg (1964).
- ⁸ H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 526 (1964).

Diäthyläther (Äther) selbst bei -80° nicht durch Carboxylierung zur Säure VIII nachweisen.

Nach dem Ergebnis einer früheren Untersuchung⁹ verlangsamen elektronendrückende Arylsubstituenten die Metallierung von 2,2-Diaryl-1-chloräthylenen und beschleunigen andererseits den Zerfall der hierbei gebildeten Lithiumorganyle. Hierdurch schrumpft das zur Gewinnung solcher Verbindungen geeignete Temperaturintervall. Gleichsinnig wirken die Methylgruppen von VI bzw. VII. VI setzt sich in einer Äther-Petroläther-Mischung in 3 Stunden bei -110° nur etwa zur Hälfte um, wobei man 6% der Carbonsäure VIII fassen kann. Die raschere Reaktion im gleichen Solvens bei -90° wird mit vollständiger Zersetzung von VII erkauft.



Abhilfe bietet THF als Lösungsmittel, welches sowohl die Bildung der Carbenoide beschleunigt wie auch ihren Zerfall wirksam verzögert.^{2,9,10} In diesem Medium erhält man bei -110° 94% und auch nach 2 Stunden bei -90° immerhin noch 47% der Carbonsäure VIII.¹¹ VII ist demnach in THF unterhalb -100° zumindest einige Stunden stabil. Es zerfällt jedoch beim Erwärmen auf -60° und bildet hierbei in ca. 50-proz. Ausbeute das erstmals von Krestinsky¹² beschriebene und seit kurzem



⁹ G. Köbrich und H. Trapp, *Z. Naturforsch.* **18b**, 1125 (1963); *Chem. Ber.* **99**, 670, 680 (1966).

¹⁰ G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, *Tetrahedron Letters* 969 (1965).

¹¹ Kurzmitteilung: G. Köbrich, W. E. Breckoff, H. Heinemann und A. Akhtar, *J. Organomet. Chem.* **3**, 492 (1965).

¹² W. Krestinsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1930 (1926).

auch auf anderen Wegen zugängliche¹³⁻¹⁵ Tetramethylbutatrien (IX). Das durch Spektrenvergleich¹³ identifizierte Kumulen polymerisiert an der Luft zu einem Peroxid der ungefährnen mittleren Zusammensetzung $(C_8H_{12}O_2)_{11}$, dessen physikalische Daten mit der auf Grund des Ozonabbaues zu Aceton vorgeschlagenen¹⁴ Struktur XII im Einklang stehen.

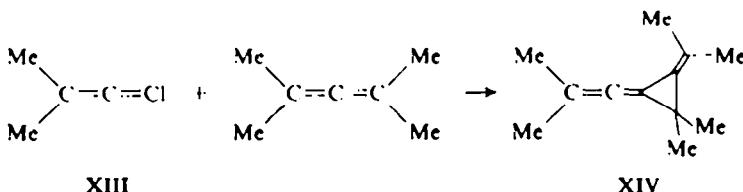
Die bei langsamer thermischer Zersetzung von VII eintretende dimerisierende α -Eliminierung zu IX stellen wir uns als Kondensation zweier Carbenoide VII zu VII a mit rasch nachfolgender Lithiumbromid-Eliminierung vor.^{1,2} Sie ist weder von einer Alkylumlagerung unter Bildung von 2-Butin begleitet, noch tritt hierbei die nachstehend beschriebene Reaktion von VII mit bereits gebildetem Kumulen IX nennenswert in Erscheinung.

Eine der Bildung von VIIa formal analoge Kondensation von VII mit dem Substrat VI zum Butadien-Derivat XI lässt sich vermutlich wegen des in VI viel fester gebundenen Halogens nicht verwirklichen. Dagegen kuppelt das beim Halogen-Metall-Austausch aus Butyllithium gebildete, reaktivere n-Butylbromid mit VII bereitwillig zum nachgewiesenen 2-Methyl-3-bromhepten-2 (X).

Setzt man der eingangs angestellten Überlegung folgend das Dibromid VI bei -60° mit n-BuLi in Gegenwart von zuvor in situ bereitetem, überschüssigem Tetramethylbutatrien um, so lassen sich neben nicht umgesetztem bzw. neugebildetem IX, n-BuBr und der Bromverbindung X aus dem höher siedenden Anteil des komplexen Produktgemisches in bescheidener Menge vier farblose, feste Kohlenwasserstoffe abtrennen, deren Strukturen wir auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften ermittelten.

1-Dimethylvinyliden-2-isopropyliden-3,3-dimethylcyclopropan (XIV)

Ein sublimierbarer Kohlenwasserstoff vom Schmp. 28-28.5° besitzt nach Analyse und Molgewicht die Summenformel $C_{12}H_{18}$. Er zeigt die für Allene bzw. Methylen-cyclopropane¹⁶ typischen IR-Absorptionen bei 1990 und 1760 cm^{-1} und besitzt UV-Maxima bei 250, 237 und 228 $m\mu$ (Abb. 5), die auf konjugierte Doppelbindungen schliessen lassen. Da das Protonenresonanz-Spektrum lediglich drei gleich starke Signale bei 8.19, 8.25 und 8.73 τ aufweist (gegen TMS in CCl_4), liegen alle achtzehn



Wasserstoffe als Methylgruppen vor, von denen vier an ungesättigten, die restlichen zwei an gesättigten Kohlenstoffen haften. Diese Daten weisen den Kohlenwasserstoff als 1-Dimethylvinyliden-2-isopropyliden-3,3-dimethylcyclopropan (XIV) aus. Er ist somit identisch mit einer kürzlich von Bleiholder und Shechter⁴ beschriebenen

¹³ W. Maier, Privatmitteilung; *Tetrahedron Letters* 3603 (1965); Herrn Dr. Maier danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Vergleichsspektren.

¹⁴ L. Skattebøl, *Tetrahedron* 21, 1357 (1965).

¹⁵ F. T. Bond und D. E. Bradway, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4977 (1965).

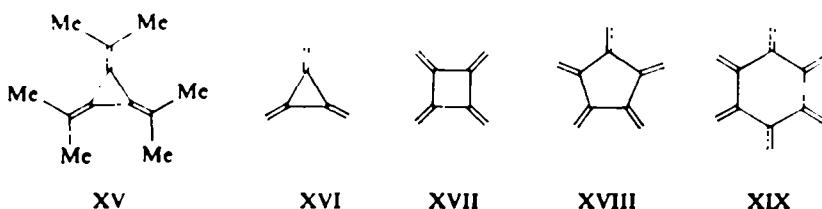
¹⁶ H. E. Simmons, E. P. Blanchard und H. D. Hartzler, *J. Org. Chem.* 31, 295 (1966).

Verbindung (Schmp. 26·7–27°), welche diese Autoren aus dem Hartzler'schen Carben XIII und Tetramethylallen gewannen. Wegen seiner Allengruppierung ist er recht thermolabil und geht z.B. bei 120° rasch in ein Isomers über, dessen Strukturaufklärung wir wegen der vorangegangenen Publikation der amerikanischen Autoren⁴ zurückstellten.

Tris-isopropylidencyclopropan (Hexamethyl-[3]-radialen) (XV)

Noch ein zweiter Kohlenwasserstoff besitzt die Summenformel C₁₂H₁₈. Er kristallisiert aus Äthanol in farblosen Nadeln und schmilzt nach der Sublimation bei 133–134°. Die wegen des hohen Schmelzpunktes zu vermutende grosse Molekülsymmetrie bestätigt das NMR-Spektrum, welches lediglich eine scharfe Bande bei 7·99 τ (in CCl₄) aufweist, die sich in Chinolin ohne Aufspaltung auf 8·07 τ verschiebt und auch die bei den anderen hier beschriebenen Verbindungen infolge Fernkopplung ungleichwertiger Methylgruppen hervorgerufene Linienverbreiterung vermissen lässt. Demnach sind alle achtzehn Wasserstoffe gleichwertig und gehören sechs an ungesättigten Kohlenstoffen haftenden Methylgruppen an. Unter Berücksichtigung des Bildungsweges handelt es sich, in Übereinstimmung mit IR- und Raman-Spektrum (Abb. 1) um Tris-isopropylidencyclopropan (XV) und damit um den ersten nachgewiesenen Vertreter mit dem Ringgerüst XVI.

Dieses Ringsystem ist von besonderem Interesse, da es einmal zum Benzol isomer und wie dieses dreifach üngerättigt ist, zum anderen das Anfangsglied der Kohlenwasserstoff-Reihe C_{2n}H_{2n} XVI, XVII, XVIII, XIX usw. darstellt, die man wegen ihrer in radial angeordneten exocyclischen Doppelbindungen als [n]-Radialene bezeichnet.¹⁷



Von diesen waren bisher lediglich der Grundkörper und das Oktaphenylderivat des [4]-Radialens XVII^{18,19} sowie ein Hexamethyl-²⁰ und Hexaäthyl-Derivat²¹ des [6]-Radialens XIX bekannt. Von den [3]-Radialenen ist außer XV⁶ inzwischen auch der Grundkörper XVI unabhängig von zwei amerikanischen Arbeitsgruppen synthetisiert worden.²² Er besitzt die ihm auf Grund des dem Chinodimethan etwa gleichenden

¹⁷ E. Weltin, F. Gerson, J. N. Murrell und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1400 (1961). Nach Fussnote 3 dieser Arbeit wurde der Name Radialen für den Kohlenwasserstoff XIX von J. R. Platt vorgeschlagen.

¹⁸ G. W. Griffin und L. I. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3398 (1962).

¹⁹ K. Brand, *Ber. Disch. Chem. Ges.* **54**, 1987 (1921); R. Uhler, H. Shechter und G. V. D. Tiers, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3397 (1962).

²⁰ H. Hopff und A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **44**, 19, 380 (1961).

²¹ H. Hopff und A. Gati, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1289 (1965).

²² E. A. Dorko, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5518 (1965); P. A. Waitkus, L. I. Peterson und G. W. Griffin, *Ibid.* **88**, 181 (1966); nach diesen Autoren wurde XVI bereits zuvor von A. T. Blomquist und D. J. Conolly dargestellt, jedoch strukturell nicht gesichert.

"free-valence"-Index von 0.90 vorausgesagte²³ Polymerisationstendenz und ist daher nur in verdünnter Lösung einige Zeit unzersetzt haltbar. Hingegen ist das Hexamethylderivat XV bemerkenswert stabil. Es bleibt bei mehrtägigem Erhitzen unter Stickstoff auf 150° grösstenteils unverändert und bildet erst bei 200° nach mehreren Stunden einen gelben, offenbar polymeren Festkörper. Gegenüber Sauerstoff ist XV nur mässig empfindlich. An der Luft überzieht es sich allmählich mit einem gelben Ölfilm, der durch Waschen mit Äthanol entfernt werden kann.

Aus dem Dreiding-Stereomodell ist ersichtlich, daß die sechs Methylgruppen ohne gegenseitige Behinderung in der Ringebene Platz finden. XV sollte daher ebenso wie die Stammverbindung XVI planar gebaut sein.

Die katalytische Hydrierung mit Raney-Ni bei Raumtemperatur in Äthanol führt erwartungsgemäß zur Aufnahme von 2.90–2.99 Mol Wasserstoff. Das flüssige Reaktionsprodukt ist jedoch nicht einheitlich und enthält nach Aussage des Massenspektrums u.a. ein Tetrahydroderivat. Eine eingehendere Untersuchung des chemischen Verhaltens von XV ist eingeleitet.

Ein wertvolles Kriterium für die Struktur von XV liefert das ESR-Spektrum seines Radikal-Anions.²⁴ Von den bei einer Spinkopplung mit den achtzehn gleichwertigen Protonen zu erwartenden neunzehn äquidistanten Linien der Hyperfeinstruktur lassen sich dreizehn einwandfrei beobachten. Die Kopplungskonstante von 7.57 Gauss ist recht genau zweimal so gross wie beim Radikal-Anion des Hexamethyl-[6]-radialens, wo sie 3.82 Gauss beträgt. Dieses Ergebnis steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erwartung, dass die Spindichte an jedem der drei exocyclischen Oleinkohlenstoffe des [3]-Radialenabkömmlings doppelt so gross sein sollte wie in der entsprechenden Position des [6]-Radialenderivaties.

1,2'-Bis-isopropyliden-1',1',2,2-tetramethyl-dicyclopropyldien (XX)

Der dritte in Löslichkeit und Flüchtigkeit dem Radialen XV ähnliche Kohlenwasserstoff vom Schmp. 81.5° besitzt die Summenformel C₁₈H₂₄. Seine IR-Absorptionen bei 1750 cm⁻¹ und die Raman-Banden bei 1793 und 1820 cm⁻¹ (Abb. 2 und 3) weisen auf drei exocyclische Dreiringdoppelbindungen, welche wegen des längstwelligen UV-Maximums bei 309.5 m μ (Abb. 4) miteinander konjugiert sein müssen. Da im NMR-Spektrum nur zwei Singulette bei 8.11 und 8.77 τ (CCl₄) im Verhältnis 1:1 erscheinen, enthält das Molekül je vier mit ungesättigten bzw. gesättigten Kohlenstoffen verbundene Methylgruppen. Für den Kohlenwasserstoff stehen hiernach die Strukturen XX und XXI zur Wahl.²⁵

Zwischen ihnen entscheidet ein Symmetriekriterium: IR- und Raman-Spektrum weisen mit Ausnahme der CH₃-Deformationsschwingungen keine Koinzidenzen auf. Dies ist nach dem Alternativverbot für Moleküle mit einem Symmetriezentrum typisch. Somit scheidet die auch auf Grund des Bildungsweges unwahrscheinlichere Struktur XXI aus, welche kein Symmetriezentrum besitzt.

²³ J. D. Roberts, A. Streitwieser und C. M. Regan, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4579 (1952); M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher *Ibid.* **87**, 692 (1965).

²⁴ F. Gerson, E. Heilbronner und G. Köbrich, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1525 (1965).

²⁵ Wie aus dem Dreiding-Stereomodell zu ersehen ist, können sich die Isopropylidengruppen auch im "cis-Isomeren" XXI unbehindert planar zur Ebene des Cyclopropanringes einstellen.

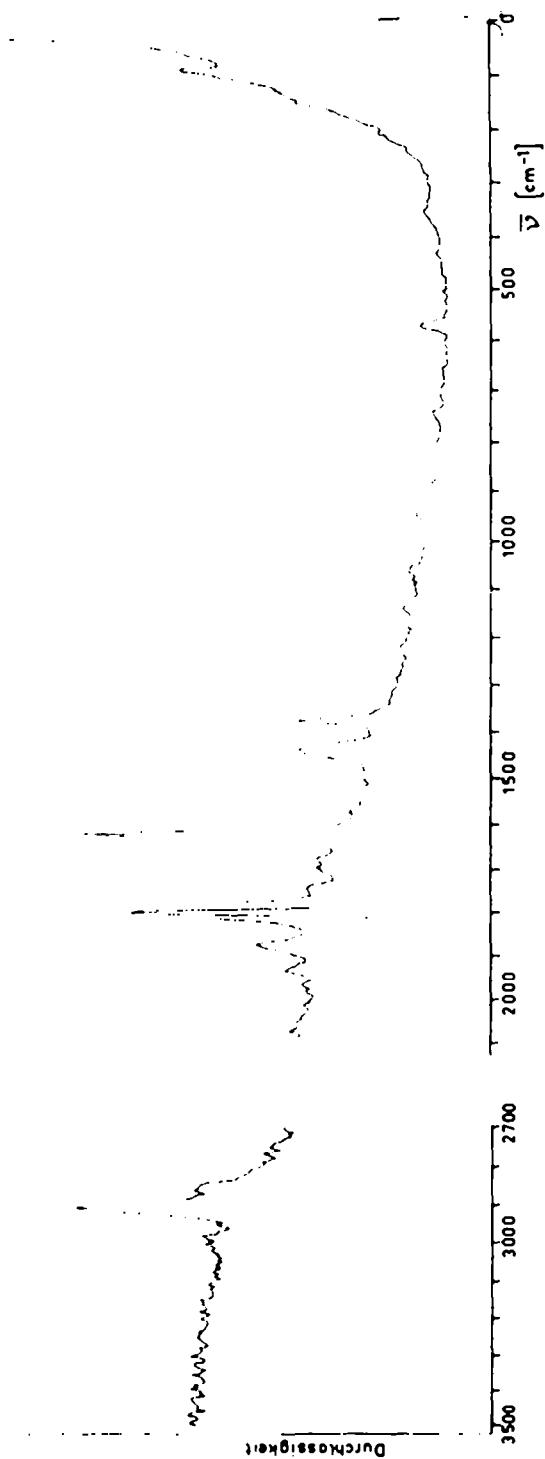


ABB. 1. Raman-Spektrum des Hexamethyl-[3]-radiaukens (XV) (die Intensität der Bande bei 1800 cm $^{-1}$ ist um den Faktor 4 abgeschwächt).

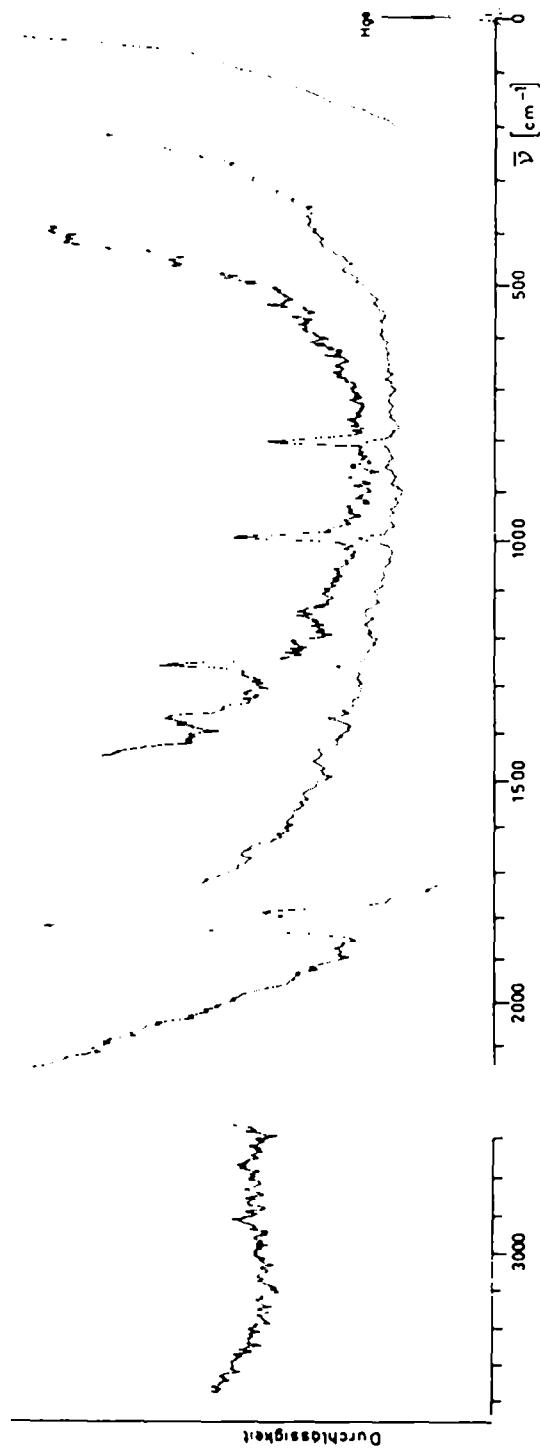


ABB. 2. Raman-Spektrum des Kohlenwasserstoffs XX.

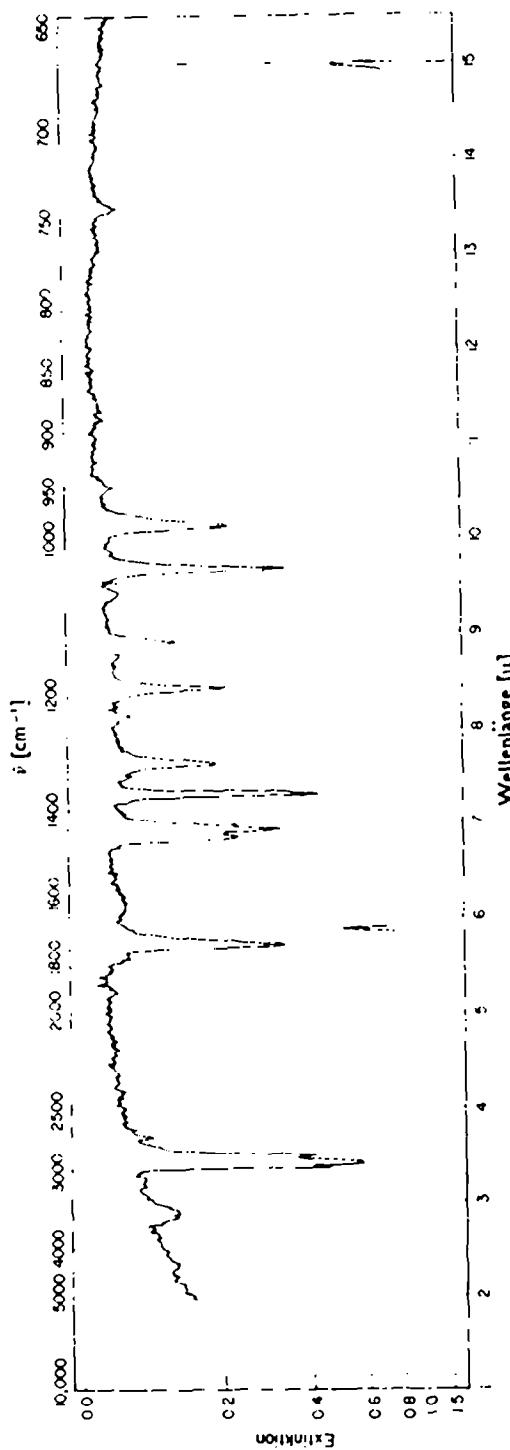
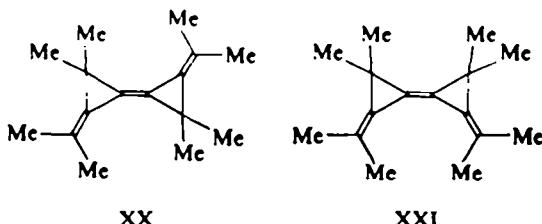


ABB. 3. IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs XX (in KBr).



1,2,4-Tris-isopropyliden-5,5-dimethylspiropentan (XXII)

Der vierte Kohlenwasserstoff schmilzt bei 43–43,5° und besitzt wie XX die Summenformel C₁₆H₂₄. Seine IR-Absorptionen bei 1655, 1762 und 1810 cm⁻¹ weisen zusammen mit dem UV-Maximum bei 254 m μ auf insgesamt drei exocyclische Cyclopropan-Doppelbindungen, von denen zwei in Konjugation stehen. Angesichts des Bildungsweges (s. unten) legen diese Daten die Struktur XXII nahe. Zutreffendenfalls müssten sich die 24 Wasserstoffe dieser Verbindung nach der Raumformel in der Tabelle (S. 581) auf acht Methylgruppen verteilen, davon zwei gleichwertige an Cyclopropyl-, die restlichen sechs an Olefinkohlenstoffen haftend. Letztere gehören unter Berücksichtigung ihrer räumlichen Umgebung vier verschiedenen Spezies an; jeweils zwei Paare (Ⓐ und Ⓑ) sind aus Symmetriegründen gleichwertig. Für das NMR-Spektrum von XXII sind demnach günstigenfalls fünf Signale zu erwarten, von denen

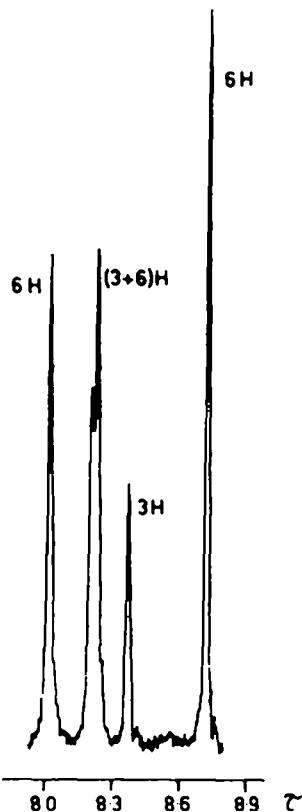
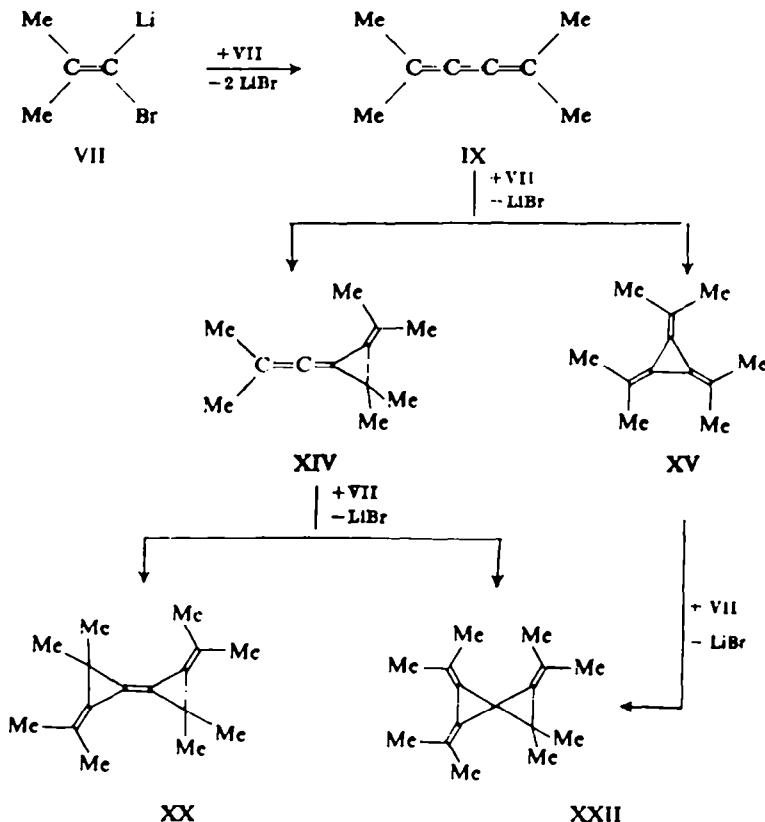


ABB. 4. NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs XXII (in CCl₄).

drei doppelte Intensität aufweisen sollten wie die beiden restlichen. Tatsächlich zeigt das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes vier Peaks von 18 Protonen zwischen 8.03 und 8.38 τ und einen Peak von sechs Protonen bei 8.73 τ auf (Abb. 4, Tab.) und steht somit hinsichtlich Bandenlage und -intensitätsverhältnissen mit der Erwartung in ausgezeichneter Übereinstimmung.

Die Bildungsweise der beschriebenen Kohlenwasserstoffe ersieht man aus dem nachfolgenden Schema. Hiernach entstehen die trimeren Verbindungen XIV und XV



durch Reaktion des Carbenoids VII mit einer endständigen bzw. der mittleren Doppelbindung des Butatriens IX. Das Radialen XV erhält man in nur 0.3- bis 2-proz. Ausbeute, das Allen XIV in erheblich grösserer Menge. Offenbar setzt sich bevorzugt die durch Methylsubstituenten elektronenreichere, außerdem auch statistisch begünstigte äussere Doppelbindung von IX um. Dass Carbenoide mit Olefinen unter den gewählten Bedingungen elektrophil reagieren, ist am Beispiel des Trichlormethyl-lithiums erwiesen.²⁶

Zur Bildung des Tetrameren XX greift das Carbenoid VII die äußere Doppelbindung des Allens XIV in der Ringebene, und zwar von der der Isopropylidengruppe abgewandten Seite her an. Die Annäherung aus der anderen möglichen Richtung, die zur Bildung des "cis-Isomeren" XXI Anlass gäbe, wird durch die koplanare Isopropylidengruppe von XIV sterisch stark behindert.

²⁶ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **99**, 1793 (1966).

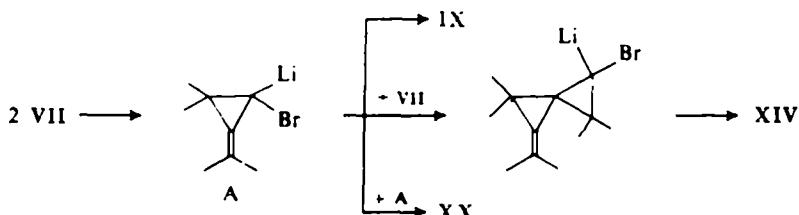
Ob das Spiropentan-Derivat XXII nicht nur aus dem Allen XIV, sondern auch aus dem Radialen XV hervorgeht, hoffen wir durch eine Untersuchung mit "gemischten" Substituenten klären zu können. In jedem Fall erfolgt der Angriff von VII vertikal zur Ebene des Cyclopropanrings von XIV bzw. XV, die für beide Verbindungen eine Symmetrieebene darstellt; es sind daher keine Stereoisomeren von XXII möglich.*

Hexamethyl-[3]-radialen (XV) und Tetracyanäthylen

1,2-Bismethylenycloalkane eignen sich wegen der fixierten s-cis-Konformation ihrer Doppelbindungen vorzüglich als Dienkomponenten bei Diels-Alder-Reaktionen.²⁷ Die Eignung schwindet jedoch, wenn die Enden des konjugierten Systems voll durch Alkylgruppen besetzt sind. So sind beispielsweise 1,2-Bis-isopropylidencyclobutan und -hexan nicht zur Reaktion mit Maleinsäureanhydrid befähigt.²⁸ Aus den Bis-isopropylidencyclopropan-Derivaten XX, XXII und XXIII erhielten wir mit Tetracyanäthylen gleichfalls keine definierten Addukte. Unter milden Bedingungen bleibt eine Reaktion aus; bei erhöhter Temperatur werden lediglich Zersetzungprodukte beobachtet. Es ist natürlich denkbar, dass diese aus Folgereaktionen der zunächst entstehenden Diels-Alder-Addukte hervorgehen.

Dagegen setzt sich das Radialen XV bereits bei Raumtemperatur bereitwillig mit Tetracyanäthylen um. Man beobachtet in aprotischen Solventien zunächst eine intensive violetttstichig-blaue Färbung, die sich als einfache und empfindliche Nachweisreaktion für XV eignet. Sie wird von einer breiten Absorption des Elektronenspektrums mit einem Maximum bei $583 \text{ m}\mu$ (in Cyclohexan) hervorgerufen, dessen Extinktion mit wachsender Konzentration der Reaktionspartner stärker als linear ansteigt, wie es für charge-transfer-Banden lockerer Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe typisch ist.²⁹ Im übrigen verhalten sich die Lösungen wie auch die hieraus

* Die sich als Alternativerklärung anbietende Autokondensation von VII zu A mit nachfolgender Cyclopropyl-Allen-Umlagerung (W. von E. Doering und P. M. LaFlamme, *Tetrahedron* 2, 75 (1958); Lit.¹⁹) zu IX, mit der sich gemäß dem Schema auch die Bildung anderer isolierter Kohlenwasserstoffe deuten liesse, liefert keine Erklärung für den Befund, dass die höheren Oligomeren erst bei erhöhter



Temperatur gebildet werden. Da ferner die dimerisierende α -Eliminierung auch bei nichtolefinischen Substraten grundsätzlich möglich ist³⁰ und andererseits die Substitution von α -Halogenen durch einen organischen Rest am Beispiel der Umsetzung von Dichlormethylolithium mit n-BuLi direkt nachgewiesen wurde,³¹ erscheint uns ein Reaktionsverlauf über A wenig attraktiv.

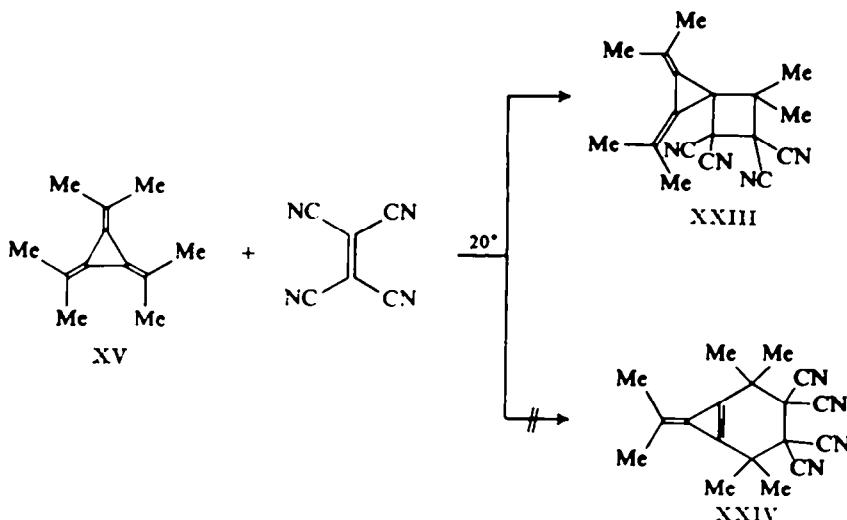
²⁷ Literatur bei R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer in S. Patai (Herausgeber *The Chemistry of Alkenes* S. 739. Interscience, London/New York/Sydney (1964); J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966).

²⁸ I. N. Nazarow und N. V. Kuznetsow, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Kim. Nauk* 259 (1960).

²⁹ G. Brieglb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1961).

beim Einengen resultierenden blau gefärbten Kristalle in ihren Spektren und sonstigen physikalischen Eigenschaften wie Gemische der Komponenten. Die blaue Farbe tritt bereits beim trocknen Verreiben der beiden Substrate in Erscheinung. Es ist somit wahrscheinlich, dass XV mit Tetracyanäthylen einen lockeren EDA-Komplex bildet. Die mit Maleinsäureanhydrid auftretende Gelbfärbung dürfte auf die gleiche Ursache zurückgehen.

Äquimolekulare Lösungen der Reaktionspartner entfärben sich nach einigen Stunden unter Bildung eines sublimierbaren 1:1 Adduktes, welches unter Zersetzung bei 173.5–174° schmilzt. Seine UV-Maxima bei 268 und 279 m μ sowie die beiden Absorptionen bei 1772 und 1643 cm⁻¹ zeigen, dass die Verbindung zwei in Konjugation stehende exocyclische Doppelbindungen besitzt. Den Ausschlag zugunsten der Struktur XXIII gibt das NMR-Spektrum mit drei Signalen bei 7.83 und 7.86 τ (12 H) sowie 8.44 τ (6 H), demzufolge vier der insgesamt sechs vorhandenen Methylgruppen nach wie vor mit Oleinkohlenstoffen verbunden sind.³⁰



Das Radialen XV besitzt demnach nucleophilen Charakter, weicht jedoch einer Diensynthese zum Methylenencyclopropensystem XXIV unter Formierung des 1,2-Adduktes XXIII aus. [4]-Radialen und die beiden bekannten [6]-Radialene sind dagegen sehr wohl zu Dienreaktionen befähigt.^{18,30,31} Das abweichende Verhalten von XV dürfte analog den oben erwähnten Beispielen auf die Methylgruppen an den Enden des Diensystems zurückgehen, die eine starke Pressung der Substituenten im Produkt XXIV veranlassen würden und so die Diels-Alder-Reaktion blockieren—eine mögliche Ursache auch für die thermische Stabilität von XV. Es ist natürlich nicht undenkbar, dass [3]-Radialene überdies der Überführung in ein Methylenencyclopropensystem aus energetischen Gründen den gleichen Widerstand entgegensetzen wie Derivate des 1,2-Bismethylenyclobutens ihrer Abwandlung in Cyclobuta-diene.^{18,31}

³⁰ Man erkennt aus der Tab. S. 58, dass die CN-Gruppen einen starken Einfluss auf die Lage der charakteristischen UV-, IR und NMR-Absorptionen von XXIII ausüben.

³¹ A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 667 (1959); R. Criegee, *Angew. Chem.* 74, 703 (1962).

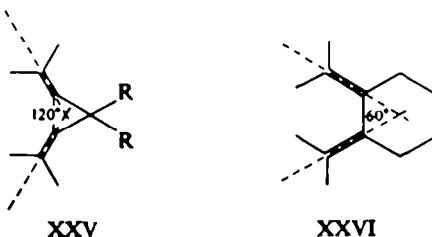
Zu den Spektren

Die Strukturermittlung der beschriebenen Verbindungen aus ihren physikalischen Eigenschaften lässt eine zusammenfassende Diskussion der Spektren angezeigt erscheinen.

UV-Spektren. Nach der Fieser'schen Formel³³ errechnet sich für die Verbindungen XIV, XXII und XXIII, die als Chromophor zwei konjugierte Doppelbindungen aufweisen (die äussere π -Bindung im Allen XIV leistet in grober Näherung keinen Beitrag³³) ein längstwelliges UV-Maximum von 249 (XIV) bzw. 254 m μ ; für das konjugierte Trien XX ergibt sich der Wert 304 m μ . Die beobachteten Maxima (Abb. 5, Tab.) stimmen hiermit befriedigend überein. Möglicherweise bewirkt der Cyclopropanring eine gewisse bathochrome Verschiebung.^{30, 34}

Dagegen ist das Absorptionsmaximum des Hexamethyl-[3]-radialens bei 309,5 m μ sowohl wegen der gekreuzt konjugierten Anordnung seiner drei Doppelbindungen als auch im Hinblick auf die um 270 m μ situierten Maxima der bekannten [4]-und [6]-Radialene sehr überraschend. Dies wird von Heilbronner dadurch erklärt, dass die längstwellige Bande der [3]-Radialene von einem erlaubten Übergang herröhrt, während die längstwelligen Banden der [n]-Radialene, $n > 3$, bei voller Molekülsymmetrie stets verbotenen Übergängen entsprechen würden.³⁵

IR- und Raman-Spektren. Die C=C-Valenzschwingung einfacher Methylen-cyclopropane gibt sich im IR-Spektrum bei 1780 cm⁻¹ zu erkennen.¹⁶ Demgegenüber besitzen die Verbindungen XV, XXII und XXIII mit dem Strukturelement XXV mehrere Absorptionen im Doppelbindungsgebiet, davon eine im 6 μ -Bereich (Tabelle).



XXV

XXVI

Auch die kürzlich beschriebenen⁴ Verbindungen XXV ($R = H, Me$) weisen Banden bei 1670 und 1810 bzw. 1800 cm⁻¹ auf. Ursache ist offenbar eine Schwingungskopplung der beiden gleichwertigen Doppelbindungen in einen sym. bzw. asym. Anteil,³⁷ wie man sie von acyclischen Dienen her kennt.³⁸ Bei diesen wie auch einigen Derivaten

³³ L. Fieser, M. Fieser und S. Rajagopalan, *J. Org. Chem.* 13, 800 (1948). Die Formel lautet $\lambda_{\max} [\text{m}\mu] = 214 + 5m + 30(n - 2) + 5e$, worin m die Anzahl von Alkylsubstituenten am Chromophor, n die Zahl konjugierter Doppelbindungen und e die Anzahl exocyclischer Doppelbindungen (beidseitig exocyclische Doppelbindungen werden doppelt gerechnet) bedeuten.

³⁴ H. Fischer in S. Patai (Herausgeber), *The Chemistry of Alkenes* S. 1025; Interscience, London/New York/Sydney (1964).

³⁵ Der im Vergleich mit anderen Trienen³⁹ ungewöhnlich hohe ϵ -Wert von XX dürfte u.a. auf die planar-fixierte Anordnung der drei Doppelbindungen zurückgehen.

³⁶ L. Dorfman, *Chem. Rev.* 53, 47 (1953).

³⁷ E. Heilbronner, *Theoret. Chim. Acta* 4, 64 (1966).

³⁸ Von den drei Absorptionen des Kohlenwasserstoffs XXII röhrt demnach wahrscheinlich diejenige bei 1762 cm⁻¹ von der isolierten Doppelbindung her.

³⁹ N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* S. 210. Academic Press, London/New York (1964).

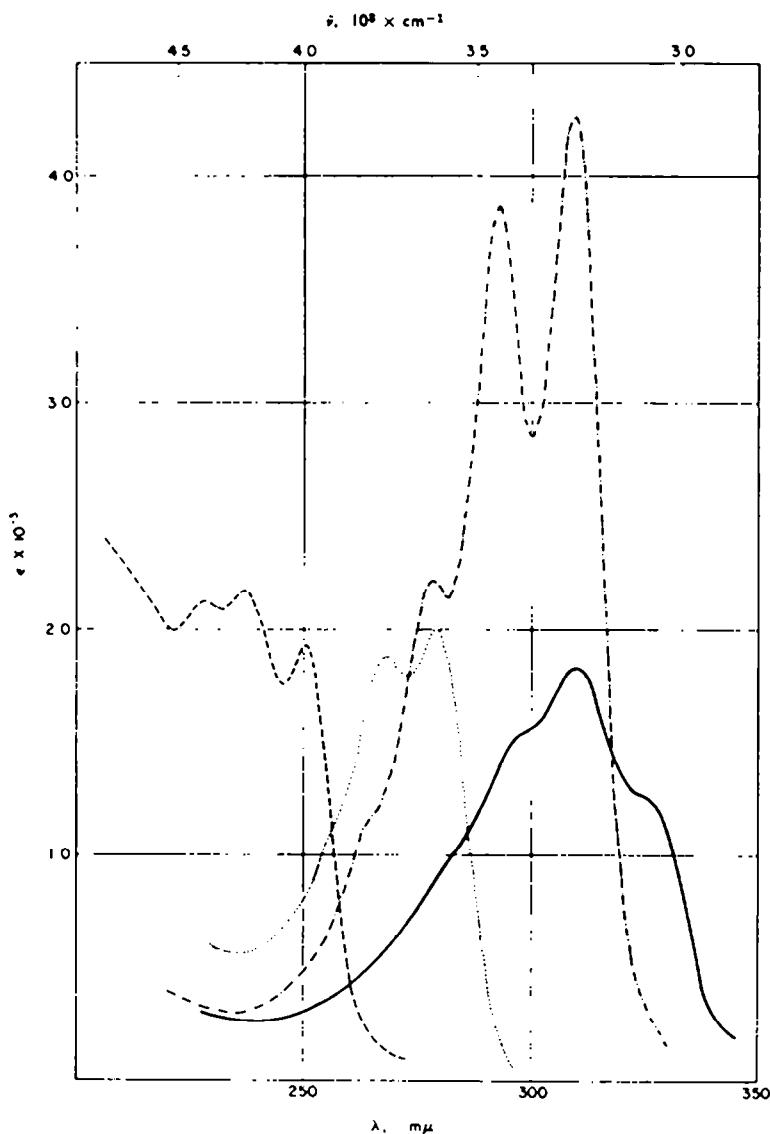


ABB. 5. UV-Spektren von XIV (---), XV (—), XX (-·-·-·-) und XXIII (···) (in Cyclohexan) und XXIII (···) (in n-Hexan).

des 1,2-Bismethylencyclohexans (XXVI)²⁹ erscheinen zwei Banden im Bereich 1600–1650 cm⁻¹, deren Abstand 30–60 cm⁻¹ beträgt. Bei den Verbindungen XXV ist der Bandenabstand mit etwa 130–160 cm⁻¹ erheblich grösser. Er lässt auf eine stärkere Schwingungskopplung schliessen, die ihrerseits von der Winkelung der beiden Doppelbindungen abhängt: Während XXVI und s-cis-konfigurierte acyclische Diene einen Winkel von 60° einschliessen, sind die Doppelbindungen von XXV um

²⁹ G. Ohloff, *Liebigs Ann.* 627, 79 (1959).

annähernd 120° gewinkelt und nähern sich damit der gestreckten Anordnung mit grösstmöglicher Kopplung.^{40,41}

Die sehr intensive Raman-Bande des Radialens XV bei 1800 cm^{-1} ist sinngemäss der totalsymmetrischen—aus Symmetriegründen IR-inaktiven—Valenzschwingung der drei Doppelbindungen zuzuordnen. Die zugehörige, zweifache entartete asym. Schwingung erscheint als starke IR-Bande bei 1610 cm^{-1} und ist auch im Raman-Spektrum bei 1624 cm^{-1} zu erkennen.

Beim Kohlenwasserstoff XX sind drei gekoppelte ν_{C-C} -Schwingungen möglich. Bei zweien ändern sich die Längen der beiden äusseren Doppelbindungen gleichsinnig und die der mittleren hierzu im Gleich- bzw. Gegentakt. Diese sind aus Symmetriegründen IR-inaktiv und können für die Raman-Banden bei 1820 bzw. 1793 cm^{-1} verantwortlich gemacht werden. Die dritte mit entgegengesetzter Längenänderung der äusseren Doppelbindungen erscheint als IR-Absorption bei 1750 cm^{-1} .

Protonenresonanz-Spektren. Die Methylgruppen der beschriebenen Verbindungen veranlassen NMR-Signale im Gebiet $8-8.4\tau$, wenn sie an Oleinkohlenstoffe gebunden sind, und um 8.75τ (jeweils in CCl_4), falls sie an gesättigten Kohlenstoffen haften.

Die Position der Me-Gruppen im Molekül ist wegen der starren Grundgerüste stets eindeutig fixiert. Geminale Me-gruppen besitzen in einigen Fällen unterschiedliche Umgebung und können sich daher in der chemischen Verschiebung ihrer NMR-Signale unterscheiden. Unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrien erhält man die in den Raumformeln der nachstehenden Tabelle ersichtliche Aufteilung, bei der die Methylgruppen durch Kreise und gleichwertige Gruppen durch den gleichen Buchstaben symbolisiert werden. Unter der Annahme, dass die Methylreste in räumlicher Nachbarschaft von Doppelbindungen jeweils die grössere chemische Verschiebung aufweisen, ergibt sich die in Spalte 2 der Tabelle getroffene, unter Berücksichtigung der Bandenintegrale eindeutige Zuordnung.

Für die Struktursicherung ist es von Interesse, dass sich die bei den Verbindungen XIV und XX in Tetrachlorkohlenstoff zusammenfallenden Peaks der Gruppen \mathfrak{A} und \mathfrak{B} beim Wechsel des Lösungsmittels in zwei Signale auflösen lassen. Die Kopplung der Methylprotonen von \mathfrak{A} und \mathfrak{B} beim Allen XIV führt zu zwei in Chinolin unvollständig und in Benzol vollständig aufgelösten Quadrupletten mit $J \sim 0.6\text{ Hz}$. Fernkopplungen dieses Typs wurden bisher nur selten beobachtet.⁴²

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines. Schmelzpunkte sind korrigiert. Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen führte man unter gereinigtem Schutzgas (N_2 oder Ar) aus. Das verwendete $n\text{-BuLi}$ war in Petroläther gelöst. Die Vorbehandlung der Lösungsmittel und die Technik des metallorganischen Arbeitens bei tiefer Temp sind bereits detailliert beschrieben.⁹ UV-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 350, IR-Spektren: Modell 21 der gleichen Firma. NMR-Spektren: Varian A 60; die angegebenen τ -Werte beziehen sich auf den inneren Standard 10.00τ von TMS. Die Raman-Diagramme wurden von festen, eingeschmolzenen Substanzproben mit einem Hilger-Gerät und einem $Hg\text{-N-Brenner}$ ($Hg\text{-e-Linie}$) als Lichtquelle gewonnen.

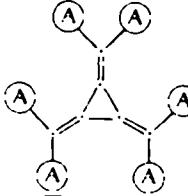
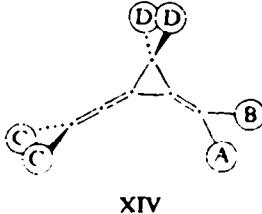
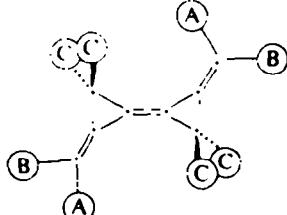
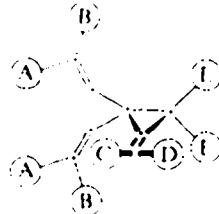
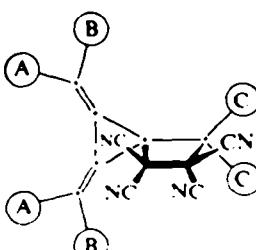
2-Brom-3,3-dimethylacrylsäure (VIII). 1,1-Dibrom-2,2-dimethyläthylen (4.28 g; 20 mMol) löst man in 48 ccm Trapp-Mischung (32 ccm THF, 8 ccm Äther und 8 ccm Petroläther (bis 40°)) und lässt unter Rühren bei -110° ($\pm 2^\circ$) langsam 20 mMol petrolätherische $BuLi$ -Lösung zutropfen.

⁴⁰ Lit.²⁰, S. 182.

⁴¹ Hiermit übereinstimmend zeigt 1,2-Bis-isopropylidencyclobutan (Winkelung ca. 90°) Raman-Banden bei $1676,7$ und 1579 cm^{-1} ;²⁰ der Bandenabstand beträgt hier ca. 100 cm^{-1} .

⁴² S. Sternhell, *Rev. Pure Appl. Chem.* **14**, 15 (1964).

TABELLE 1. SPEKTRALE DATEN VON 1,2-BIS-ISOPROPYLIDENCYCLOPROPAN-DERIVATEN

Verbindung	Protonenresonanz-Signale (τ -Werte)	$\nu_{C \sim O}$ (cm $^{-1}$)	$\lambda_{\max} \text{ m}\mu, (\epsilon)$ (Cyclohexan)
	<i>in CCl₄:</i> A 7.99 <i>in Chinolin:</i> A 8.07	1800 (ss) 1624 (m) 1610 (ss) 1690 (w) 1710 (w) (in CCl ₄)	(RA) 309.5 (18,300) 299 (Sch.) (15,500) 325 (Sch.) (12,600)
	<i>in CCl₄:</i> A, B 8.19 (6H) D 8.73 (6H) C 8.25 (6H) <i>in Benzol:</i> A 8.19° (3H) A 8.14° B 8.25° (9H) B 8.20° (12H) C 8.23 (9H) C 8.16 (12H) D 8.59 (6H) D 8.54 (6H)	1990 (s) 1760 (m) (Kapillarfilm)	250 (19,300) 237 (21,700) 228 (21,200)
	<i>in CCl₄:</i> A 8.11 (12H) C 8.77 (12H) <i>in Chinolin:</i> A 7.99 (6H) C 8.50 (12H) B 8.08 (6H)	1820 (ss) 1793 (m) 1750 (m-s) (in KBr)	(RA) 309.5 (42,700) 293 (38,700) 278 (22,200) 265 (Sch.) (11,700)
	<i>in CCl₄:</i> A 8.03 (6H) C 8.73 (6H) B 8.24 (9H) C 8.21 (9H) D 8.38 (3H)	1815 (w) 1762 (w) 1655 (m) (in CCl ₄)	254 263 (Sch.)
	<i>in CCl₄:</i> A 7.83 (12H) C 8.44 (6H) B 7.86 (12H)	1772 (m) 1643 (s) (in KBr)	279 (20,000) 268 (19,000) (in n-Hexan)

* q; J ~ 0.6 Hz. RA = Raman-Banden.

Nach insges. 3 Stdn. bei der gleichen Temp. gibt man einen Überschuss an feingepulvertem, vorgekühltem Trockeneis zu, lässt nach einiger Zeit austauen und versetzt mit 15 ccm Wasser. Aus der wässr. Phase erhält man nach üblicher Aufarbeitung 3·36 g (94%) farbloses VIII vom Schmp. 85–86°, das aus Cyclohexan bei 88° schmilzt (Lit.¹⁴ 87·5–88·5°). ($C_4H_9BrO_3$ (179·0) Ber.: C, 33·54; H, 3·94; Br, 44·64. Gef: C, 33·87; H, 4·08; Br, 44·83%).

Der gleiche Ansatz liefert bei –90° und 2-stdg. Reaktionszeit 47% VIII vom Roh-Schmp. 82–85°. Die Umsetzung bei –60° (2 Stdn.) ergibt keine Carbonsäure.

Nimmt man die Metallierung bei –110° in einem Gemisch aus 30 ccm Äther und 20 ccm Petroläther (bis 40°) vor, so erhält man nach 3 stdg. Reaktionszeit in sauren Anteil 1·06 g (52%) Valeriansäure und 0·23 g (6%) VIII vom Schmp. 86°. Nach 2 Stdn. bei –90° wird keine Carbonsäure isoliert; der Neutralauszug enthält bei der Aufarbeitung ohne Luftausschluss mindestens 0·75 g des nachstehend beschriebenen polymeren Peroxids vom Schmp. 93–94°.

Thermolyse von 1-Brom-2,2-dimethylvinyllithium (VII). Man setzt 64·2 g (0·3 Mol) VI, gelöst in 720 ccm Trapp-Mischung, bei –110° mit 0·3 Mol BuLi um, röhrt weitere 3 Stdn. bei –110° und anschliessend 14 Stdn. bei –60°. Danach fügt man 50 ccm Äthanol zu, das man zuvor unter Stickstoff ausgekocht hat, und überführt die auf Raumtemp. erwärmede Mischung (alle nachfolgenden Reaktionen unter Stickstoff) in eine Destillationsapparatur mit Claisen-Aufsatz. Nach Abziehen der bis 70° übergehenden Lösungsmittel versetzt man den rotbrauen Rückstand (ca. 200 ccm) mit dem gleichen Volumen Äther, überführt ihn in einen Scheidetrichter und röhrt ihn viermal mit je 100 ccm Wasser durch, welches zuvor mehrere Stdn. unter Stickstoff gekocht wurde. Die Ätherphase trocknet man mit unter N₂ ausgeheiztem CaCl₂, destilliert die bis 70° übergehenden Solventien ab und erhält bei der Destillation des Rückstandes über eine kurze Vigreux-Kolonne drei farblose Fraktionen vom Sdp.₄₀ 25–45° (6·5–7·0 g), Sdp.₄₀ 45–65° (3·5–4·0 g) und Sdp.₄₀ 65–80° (5·0–5·5 g) sowie wenige Tropfen vom Sdp.₁ 50°. Nach dem IR-Spektrum liegen Gemische von n-BuBr und IX vor; IX überwiegt im höher siedenden Anteil und kristallisiert aus der dritten Fraktion aus. Eine durch Sublimation gereinigte Probe¹⁴ schmilzt bei 42° (Lit.¹⁴ 40°) und zeigt in Übereinstimmung mit den Vergleichsspektren¹⁵ IR-Absorptionen (Kapillarfilm) bei 1990 (sw), 1910 (sw) und 1655 cm^{–1} (m), ein scharfes NMR-Signal (CCl₄) bei 8·16 τ und UV-Maxima (n-Hexan) bei 261 und 229 mμ; Molekülepeak des Massenspektrums bei m/e = 108 (Mol.-Gew. für C₄H₁₁, Ber. 108·1).

IX bildet an der Luft rasch ein polymeres Peroxid (XII), welches sich nach Auswaschen mit Petroläther (60–70°) zwischen 80 und 100° verflüssigt und die ungefähre mittlere Zusammensetzung (C₄H₁₁O₃)_n besitzt, (Ber: C, 68·5; H, 8·6. Gef: C, 67·2; H, 8·8%. Mol.-Gew. Ber: 1540, Gef: 1543 (osmometr. in Benzol).) IR(KBr): 1625 (C=C); 1370 und 1355 (gem. CH₃); 1142 cm^{–1} (C—O—C); NMR (CCl₄): scharfes Signal bei 8·53 τ; UV: Endabsorption.

Zur Bestimmung von IX bewahrt man mit Äthanol verdünnte Aliquote der drei Fraktionen einige Tage an der Luft auf. Die Menge des abgeschiedenen Polymeren XII entspricht einer Ausbeute von etwa 50% IX (bez. auf eingesetztes VI).

Zur Prüfung auf 2-Butin erwärme man einen analogen Ansatz (aus 0·2 Mol VI) nach beendeter Reaktion bei –110° in 12 Stdn. auf Raumtemp., destillierte die bei Normaldruck bis 50° übergehenden Anteile in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Vorlage und versetze das Destillat bei –15° mit überschüss. Brom. Nach weiteren 20 Stdn. bei Raumtemp. war bei üblicher Aufarbeitung kein 2,2,3,3-Tetrabrombutan nachweisbar.

Versuchte Umsetzung von VII mit VI. 8·56 g (40 mMol) VI in 48 ccm Trapp-Mischung werden bei –110° mit 20 mMol. BuLi umgesetzt, nach 3 Stdn. auf –65° erwärmt und nach einer weiteren Stde. carboxyliert. Die Aufarbeitung (ohne Sauerstoffausschluss) liefert keine Carbonsäure. Im eingegangten Neutralteil erhält man nach dem Digerieren mit Petroläther (bis 40°) als Rückstand 1·11 g (79% bez. auf BuLi) XIII und nach der Destillation des eingegangten petroätherischen Auszuge 3·38 g (15·8 mMol) VI vom Sdp.₄₀, 23–26° (identifiziert durch IR-Spektrum).

Umsetzung von IX mit VII. In einem 4 l-Dreihalskolben mit kalibriertem Tropftrichter, Kältemeter und mechanischem Rührer mit angesetzter Olive für Schutzgasleitung löst man 428 g (2 Mol) frisch destilliertes VI in 1800 ccm Trapp-Mischung und versetzt bei –110° innerhalb von 165 Min. tropfenweise mit 1·25 Mole einer 4·18 m petroätherischen BuLi-Lösung. Anschliessend erwärmt man die Mischung langsam (in ca. 15 Stdn.) auf –65° und lässt bei dieser Temperatur im Zeitraum von 8 Stdn. weitere 0·75 Mol BuLi zutropfen. Der über Nacht auf Raumtemp. gebrachte

¹⁴ W. Massot, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27, 1225 (1894).

¹⁵ Vgl. H. Heinemann, Diplomarbeit, Univers. Heidelberg (1965).

Anzatz wird unter verminderter Druck von etwa 2 l Lösungsmittel befreit (Badtemp. 65–70°). Den dunkelorangefarbenen Rückstand versetzt man mit Äther und schüttelt ihn unter Schutzgas mehrfach mit Wasser aus, bis das Waschwasser farblos ist. Die mit CaCl_2 getrocknete organische Phase liefert nach Abziehen des Äthers eine Fraktion vom Sdp._{1,1} 35–65°, die neben Lösungsmittel IX enthält; bei mehrtägigem Stehen des Destillates an der Luft werden 24.9 g (18%, bez. auf 2 Mol VI) des Polymeren XII abgeschieden. Der Destillationsrückstand wird mit ca. 50 ccm Äthanol versetzt und bei –30° aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristalle liefern nach der Sublimation (110°/0.3 Torr) und Umfällen aus Äthanol 293 mg (0.3%) XV in farblosen Nadeln vom Schmp. 133–134° (bei anderen Ansätzen betrug die Ausb. maximal 2% d.Th.). ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (162.3) Ber: C, 88.82; H, 11.18. Gef: C, 88.64; H, 11.35%. Mol.-Gew. 162; Massenspektrum.)

5.17 mg XV in 7 ccm Äthanol nehmen bei der katalyt. Hydrierung mit Raney-Ni bei Raumtemp. innerhalb von 24 Stdn. 2.136 ccm (normiert, entspr. 2.99 Mol) Wasserstoff auf.

Die nach Abtrennung von XV verbleibende Mischung (105 g) (Gaschromatogramm Abb. 6) unterwirft man im Dünnschichtverdampfer einer Grobtrennung. Bei 80° (0.1 Torr) destillieren 70.6 g (Teil A), vom Rückstand bei 150°/0.1 Torr und anschliessend bei 150°/0.001 Torr insges. 28.1 g (Teil B) über. Es verbleiben 6.3 g schwarzbrauner, teeriger Rückstand.

Die Feinfaktionierung der beiden Fraktionen über eine mit 3 mm V2A-Raschig-Ringen beschickte Kolonne (25 cm × 15 mm; mit Vakuummantel) erbringt folgende Fraktionen: A1: 12.4 g, Sdp._{0.1} bis 25°; A2: 7.1 g, Sdp._{0.1} 25°; A3: 4.0 g, Sdp._{0.01} 35°; Rückstand: 3.15 g; die nachgeschaltete Kühlfaile enthält 44 g Äthanol. B1: 0.9 g, Sdp._{0.1} bis 25°; B2: 7.35 g, Sdp._{0.1} 25°; B3: 5.42 g, Sdp._{0.001} 42–46°; Rückstand: 9.8 g.

Die Fraktionen A2 und B2 bestehen zur Hauptsache aus XIV und X. Zur Gewinnung des Allens XIV versetzt man Proben dieser Fraktionen mit etwa dem gleichen Volumen Äthanol, so daß die Mischung bei –80° nur geringe Viskosität besitzt und kühl über Nacht auf –80°. Die abgeschiedenen farblosen Kristalle von XIV schmelzen nach der Sublimation (22°, 0.1 Torr) bei 28–28.5° (Lit.⁴ 26.7–27°). ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (162.3) Ber: C, 88.82; H, 11.18. Gef: C, 89.00; H, 11.28% Mol.-Gew. 162, Massenspektrum.)

Die präparativ-gaschromatographische Auf trennung von A2 und B2 (Aerograph Autoprep A 700, mit 6 m × 9.5 mm 30% Carbowax 20 M-Säule 180–200°) liefert reines, farbloses X, n_D^{20} 1.4785. IR (Kapillarfilm) 1660 (m) (C=C); NMR (CCl_4) 7.54 (t; =C—CH₂—); 8.15 und 8.25 (s; —C—Me); 8.85 (m; —CH₂—) und 9.08 τ (unsym. t; ≥C—Me) (Verh. 2:3:3:4:3). ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}$ (191.1) Ber: C, 50.27; H, 7.91; Br, 41.81. Gef: C, 50.75; H, 7.80; Br, 41.70%. Mol.-Gew. 192 u. 190 (1:1); Massenspektrum.)

Zur Gewinnung von XX versetzt man Proben der Fraktionen A3 und B3 mit etwa dem gleichen Volumen Äthanol und kühl die Mischungen mehrere Stunden auf –80°. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt (aus der Mutterlauge lässt sich bei Wiederholung dieser Operation weiteres XX gewinnen), aus Äthanol umkristallisiert und anschliessend sublimiert (50°, 0.1 Torr). Man erhält XX in farblosen Kristallen vom Schmp. 81–81.5°. Bei einigen Versuchen wurden anstelle oder nach der Abscheidung von XX in geringen Mengen die Ausfällung des Spiroderivates XXII beobachtet. Diese schwieriger isolierbare Verbindung ist in Äthanol leichter löslich als XX und schmilzt nach Sublimation (30°, 0.1 Torr) bei 43–43.5°. ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ (216.4) Ber: C, 88.82; H, 11.18. Gef. C, 88.43; H, 11.18% (XX) Mol.-Gew. 216, Massenspektrum; XX, XXII.)

Die quantitative gaschromatographische Bestimmung der Produkte stößt auf Schwierigkeiten, da sich die Kohlenwasserstoffe teilweise an der Säule zersetzen. Aus den Bandenintegriertionen der Abb. 6 lassen sich für XIV 14%, für X 7% und für XX 2.5% Ausb. (bez. auf 2 Mol VI) abschätzen.

Umsetzung von XV mit Tetracyanäthylen. 204.8 mg XV und 161.6 mg Tetracyanäthylen (je 1.265 mMol) löst man in 10 ccm trockenem Benzol. Die resultierende violettblaue Lösung wird nach ca. 30 Min. bei Raumtemp. im Vak. zur Trockne gebracht und hinterläßt ein violettblaues Pulver. Eine in Cyclohexan gelöste Probe zeigt ein Maximum bei 583 m μ mit einer Halbwertsbreite (Extinktion 1.01; Schichttiefe 1 cm) von 5200 cm⁻¹. Im NMR-Spektrum (CCl_4) tritt lediglich die Bande von XV bei 7.99 τ auf. Das violettblaue Pulver färbt sich (ebenso eine benzolische Lösung der Ausgangsverbindungen) beim Stehen über Nacht braun, Roh-Schmp. 160–162° (Schwärzung). Nach zweimaliger Kristallisation aus Äthanol und nachfolgender Sublimation (110°/0.001 Torr) erhält man 302 mg (82%) farbloses XXIII vom Schmp. 173.5–174° (Zers.). IR (KBr) 2250 (CN), 1772 u. 1643 cm⁻¹ (C=C). ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (290.4) Ber: C, 74.45; H, 6.25; N, 19.30 Gef: C, 74.44; H, 6.14; N, 19.53%; Mol.-Gew. 290; Massenspektrum.)

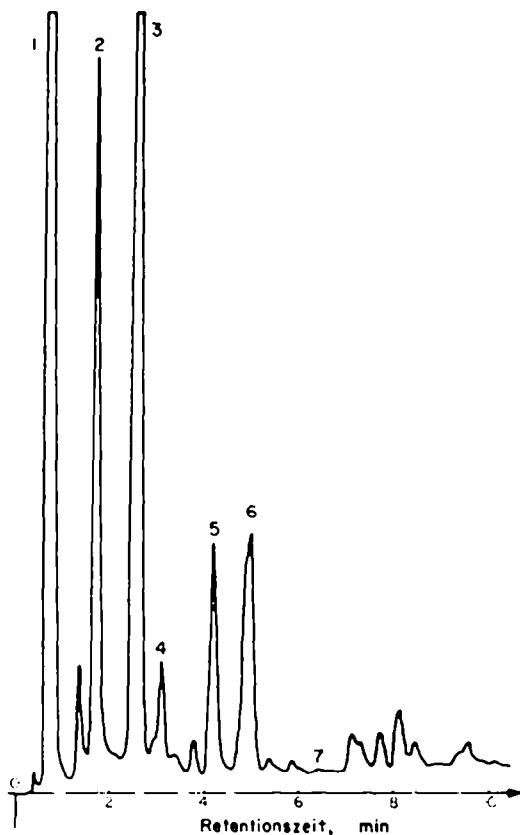


ABB. 6. Gaschromatogramm der nach Abtrennung von XV verbleibenden Mischung zur Veranschaulichung der ungefähren Mengenverhältnisse (2.0 μ l; Gerät Aerograph 1520 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor; Säule 3.2 mm \times 1.5 m Carbowax 20 M; Temperaturprogrammierung 100–200°, 10°/Min.; Trägergas H_2). Herkunft der Banden (ermittelt durch Zumischen der reinen Verbindungen): 1 Äthanol; 2 XIV; 3 X (an der gleichen Stelle erscheint isomerisiertes XIV (s. Text)); 4 XX; 5 unbekannte Bromverbindung; 6 XXII u.a.; 7 Retentionszeit der für XV charakteristischen Bande.

Dank—Wertvolle Anregungen und Hinweise kamen uns von den Herren Prof. E. Heilbronner (Zürich) und Doz. Dr. E. Funck (Freiburg, Breisgau) zu. Die Raman-Diagramme wurden durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. B. Schrader und Herrn G. Wollbold im Institut für Spektrochemie, Dortmund, aufgenommen, die übrigen Spektren verdanken wir Fräulein S. Rincke und den Herren Dr. A. Mannschreck und Dipl.-Chem. Ch. Wünsche (alle Heidelberg). Die Arbeit erfreute sich der finanziellen Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und den Fonds der Chemischen Industrie. Allen Genannten gilt unser herzlicher Dank.