

GERHARD SCHRÖDER

Die Acidität olefinischer Wasserstoffatome von gespannten Cycloalkenen *)

European Research Associates, Brüssel

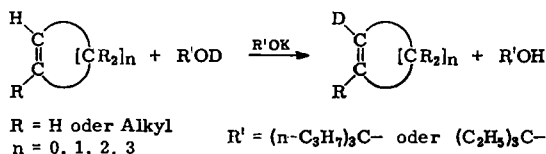
(Eingegangen am 18. Juni 1963)

Die Acidität der olefinischen Wasserstoffatome gespannter Cycloalkene nimmt mit abnehmender Ringgröße zu und ist in jedem Fall größer als die Acidität der olefinischen Wasserstoffatome offenkettiger Alkene. Dieser Befund wird damit erklärt, daß die olefinischen C—H-Bindungen mit abnehmender Ringgröße zunehmenden s-Charakter besitzen. Der Äthynylwasserstoff reagiert beim basenkatalysierten H/D-Austausch gemäß orientierender kinetischer Messungen ca. 5000mal schneller als der olefinische Cyclopropenwasserstoff. Ein Methylcyclopropenderivat konnte im basischen Medium irreversibel zum Methylencyclopropenderivat isomerisiert werden.

Der Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen zeigt bei geeigneter Aktivierung sauren Charakter. So verhalten sich Äthynylwasserstoffatome sowie die zur Phenylgruppe, Doppel-, Dreifach- und Allenbindung α -ständigen Wasserstoffatome gegenüber Basen als schwache Säuren.

Wie aus Untersuchungen der letzten Jahre hervorgeht, kommt auch den olefinischen Wasserstoffatomen einiger gespannter Cycloalkene eine gewisse Acidität zu. So ist der Wasserstoff an der Cyclopropendoppelbindung sauer genug, um im System ROK/ROD Wasserstoff gegen Deuterium¹⁾ und mit lithium-organischen Verbindungen Wasserstoff gegen Lithium²⁾ auszutauschen. NMR-Untersuchungen an Alkylcyclopropenen ergaben, daß die Kohlenstoff-Atomorbitale der Doppelbindung 44% s-Charakter besitzen³⁾. Hinsichtlich der olefinischen C—H-Bindung steht Cyclopropen somit dem Acetylen näher als dem Olefin. Auch die Wasserstoffatome an den gespannten Doppelbindungen des Bicyclo[2.2.1]heptadiens-(2.5)⁴⁾ reagieren leicht mit Butyllithium.

Im Verlauf einer allgemeinen Untersuchung über die Acidität von reinen Kohlenwasserstoffen⁵⁾ wurde auch die Acidität olefinischer Wasserstoffatome von gespannten



*) In der vorliegenden Arbeit versteht man darunter nur *cis*-Cycloalkene.

1) K. B. WIBERG, R. K. BARNES und J. ALBIN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4994 [1957].

2) A. L. CLOSS und L. E. CLOSS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1003 [1961].

3) G. L. CLOSS, *Proc. Roy. Soc. [London]* **1962**, 152.

4) a) G. WITTIG und E. HAHN, *Angew. Chem.* **72**, 781 [1960]; b) A. STREITWIESER JR. und R. A. CALDWELL, *J. org. Chemistry* **27**, 3360 [1962].

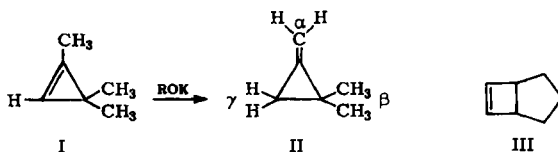
5) G. SCHRÖDER, *Angew. Chem.* **75**, 91 [1963].

Cycloalkenen studiert. Als Methode diente dabei der H/D-Austausch der olefinischen Wasserstoffatome des Cyclopropens, Cyclobutens und Cyclopentens im System ROK/ROD. Das tert.-Butylacetylen wurde in die Untersuchungen mit einbezogen.

Das IR-Spektrum gab Auskunft über Sitz und ungefähren Gehalt des Deuteriums im Molekül. Wo gewünscht, gelang mit Hilfe des Massenspektrums eine quantitative Bestimmung des D-Gehalts. Im folgenden seien die einzelnen H/D-Austauschversuche beschrieben und anschließend kurz diskutiert.

a) *Acetylen*: Der Äthinylwasserstoff des Mono-tert.-butylacetylens zeigt von allen untersuchten Kohlenwasserstoffen die größte Acidität. Orientierende kinetische Untersuchungen der basenkatalysierten Austauschreaktion wurden bei -20° vorgenommen. Unter den Annahmen, daß die Reaktion bei einem molaren Verhältnis von acidem Deuterium (ROD) zu acidem Wasserstoff (Acetylen) wie 30:1 den Gesetzen 1. Ordnung gehorcht und daß das Kalium-Kation am Reaktionsgeschehen nicht teilnimmt⁶⁾, resultiert eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1^{-20^\circ} = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

b) *Cyclopropen*: Als Cyclopropenderivat wurde 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen⁷⁾ (I) verwendet. Unter den gleichen Annahmen wie in a) wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1^{-20^\circ} = 1.28 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ errechnet. Die relativen Austauschgeschwindigkeiten von olefinischem Cyclopropenwasserstoff zu Äthinylwasserstoff verhalten sich somit ungefähr wie 1: 5000. Bei höheren Temperaturen ($55^\circ/20$ Std.) isomerisiert sich I im System ROK/ROH irreversibel zu II. Die IR-, UV- und NMR-Spektren stehen mit der für II vorgeschlagenen Struktur eines 2.2-Dimethyl-1-methylen-cyclopropane in vollem Einklang.



Die basenkatalysierte Isomerisierung von I nach II ist interessant, da II mit semi-cyclischer Doppelbindung stabiler ist als das Isomere I mit endocyclischer Doppelbindung. Bei den höhergliedrigeren Ringen liegen die Verhältnisse umgekehrt⁸⁾.

c) *Cyclobuten*: Unsubstituiertes Cyclobuten erwies sich für die Untersuchungen als unbrauchbar, da es bei den geforderten Reaktionstemperaturen von $110-140^\circ$ bereits stark pyrolysiert wurde⁹⁾. Bicyclo[3.2.0]hepten-(2)¹⁰⁾ (III) war thermisch bis 140°

6) R. E. DESSY, Y. OKUZUMI und A. CHEN, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2899 [1962], beobachteten einen Salzeffekt beim Austausch des Äthinylwasserstoffes im System NaOD/D₂O-DMF.

7) a) G. L. CLOSS und L. E. CLOSS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2015 [1961]. b) L. FRIEDMAN und H. SHECHTER, ebenda **81**, 5512 [1959]; **82**, 1002 [1960].

8) a) R. B. TURNER und R. H. GARNER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1424 [1958]; b) A. C. COPE, P. AMBROS, E. CIGANEK, C. F. HOWELL und Z. JACURA, ebenda **82**, 1750 [1960]; c) E. GILAV und J. HERLING, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 27, zeigten für den Vierring, daß im Gleichgewicht 15% Methylen-cyclobutan neben 85% 1-Methyl-cyclobuten vorliegen; d) A. SCHRIESHEIM, R. J. MULLER und C. A. ROWE JR., J. Amer. chem. Soc. **84**, 3164 [1962].

9) a) H. M. FREY, Trans. Faraday Soc. **473**, 957 [1962]; b) W. COOPER und W. D. WALTES, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4220 [1958].

10) W. G. DAUBEN und R. C. CARGILL, Tetrahedron [London] **12**, 186 [1961].

stabil und damit für die Untersuchungen geeignet. Nach 50stdg. Erwärmen von III im System ROK/ROD bei 111° wurde im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes eine schwache Absorption bei 2250–2270/cm beobachtet, die der olefinischen C–D-Valenzschwingung zuzuschreiben ist.

d) *Cyclopenten*: Cyclopenten reagiert mit Alkyl-natrium bei Raumtemperatur ausschließlich unter H/Na-Austausch der olefinischen Wasserstoffe¹¹⁾. Ein H/D-Austausch mit ROK/ROD tritt beim Cyclopenten erst unter drastischen Bedingungen ein (160°/60 Stdn.). Das IR-Spektrum zeigt eine der olefinischen C–D-Valenzschwingung entsprechende Bande um 2270/cm. Außerdem erscheint eine deutlich schwächere Bande um 2160/cm, die C–D-Valenzschwingungen der Methylengruppen von Cyclopenten zuzuordnen ist. Aus diesem Befund geht mit Sicherheit hervor, daß die olefinischen Wasserstoffe des Cyclobutens acider sind als die des Cyclopentens. Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) bietet sich deshalb zu Austauschversuchen an, da hier im Gegensatz zum Cyclopenten ein H/D-Austausch in Allylstellung durch die Methylenbrücke blockiert wird. Es ist etwas acider als Cyclopenten. Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) dagegen besitzt eine relativ zum Bicyclohepten große Acidität, was auch aus den Befunden von STREITWIESER und CALDWELL^{4b)} hervorgeht. Die Acidität der olefinischen Wasserstoffe des Bicycloheptadiens liegt sogar höher als die des Cyclobutens und entspricht ungefähr der Allylacidität des Octens-(1).

e) *Offenkettige Olefine*: Die Acidität der olefinischen Wasserstoffatome von *cis*- und *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen läßt sich im System ROK/ROD selbst bei hoher Reaktionstemperatur (190°) nicht bestimmen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Acidität der olefinischen Wasserstoffatome gespannter Cycloalkene z. T. erheblich größer ist als die aliphatischer Alkene. Mit zunehmender Ringgröße des Cycloalkens, besonders beim Übergang vom Cyclopropen zum Cyclobuten, fällt die Acidität des olefinischen Wasserstoffs ab. Die ausgeprägte Acidität des Cyclopropens wurde schon früher^{1,3)} dadurch erklärt, daß die olefinische C–H-Bindung hier einen höheren s-Charakter besitzt. Das gleiche scheint im Prinzip auch für gespannte Doppelbindungen in höheren Cycloalkenen zu gelten. So kann man den olefinischen C–H-Bindungen im Cyclobuten und Cyclopenten einen leicht erhöhten s-Charakter zuschreiben, der für die Acidität der olefinischen Wasserstoffatome verantwortlich zu machen ist.

Herrn Dr. J. H. BLOCK danke ich für die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren, Herrn Dr. J. F. M. OTH und Herrn Dipl.-Chem. R. G. MERENYI für die Durchführung der NMR-Messungen.

¹¹⁾ R. A. FINNEGAN und R. S. MCNEES, Chem. and Ind. 1961, 1450.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(unter Mitarbeit von L. KUMPS)

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe waren entweder käuflich oder wurden nach Literaturangaben dargestellt. Den gaschromatographisch ermittelten Reinheitsgrad geben die Prozentzahlen in Klammern an. Mono-tert.-butylacetylen¹²⁾ (98 %); 1⁷⁾ (96 %); Cyclobuten¹³⁾ (96 %); Bicyclo[3.2.0]hepten-(2)¹⁰⁾ (99 %); Cyclopenten (99 %); Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (98 %); Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) (98 %); Octen-(1) (94 %); *cis*-¹⁴⁾ und *trans*-¹⁵⁾ Di-tert.-butyläthylen (94 %, 95 %).

Alle IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR 5-Spektralphotometer aufgenommen; die Massenspektren mit einem Feldionisationsspektrographen, Meßfehler $\pm 2\%$. Die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in Schwefelkohlenstofflösung mit Tetramethylsilan als interner Bezugssubstanz gemessen. Die angegebenen τ -Werte bezeichnen das Zentrum einer jeden Bandengruppe.

Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Beckman-GC2-Gerät durchgeführt. Säulendimension: 250 \times 0.5 cm, Trägermaterial: Chromosorb W, Flüssige Phase: Squalan, Trägergas: Helium.

Darstellung der Alkohole: Triäthyl- und Tri-*n*-propyl-carbinol¹⁶⁾ wurden nach ihrer Darstellung zweimal sorgfältig im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert, wobei insgesamt ca. 30 % der eingesetzten Ausgangsmenge als Vorlauf anfielen. Die Darstellung von deuteriertem Alkohol erfolgte nach einer Vorschrift von W. v. E. DOERING und MARKGRAF¹⁷⁾.

Zu 500 ccm Tetrahydrofuran (über KOH destilliert) wurden 15 g LiAlH₄ gegeben und unter Eiskühlung und Stickstoff 100 ccm Triäthylcarbinol in 100 ccm Tetrahydrofuran zugetropft. Die Mischung wurde während 28 Stdn. unter Rühren rückflußgekocht, auf 0° abgekühlt und mit 30 ccm D₂O in 50 ccm Tetrahydrofuran zersetzt. Anschließend wurde über einen Büchner-Trichter unter Stickstoff abgenutscht, die Lösung über eine Kolonne eingengt und der Rückstand destilliert. Sdp. 140.5–141°; Ausb. 55 g. Aus dem Verhältnis von H—O- zu D—O-Valenzschwingung im IR errechnete sich ein D-Gehalt von 90–95 %.

Die Darstellung von deuteriertem Tri-*n*-propyl-carbinol erfolgte ganz analog. Sdp._{0.1} 35°.

Darstellung einer Lösung von ca. 10% ROK in ROD oder ROH: Wenn nicht besonders erwähnt, wurden stets gleich zubereitete Basenlösungen eingesetzt. In einem 100-ccm-Rundkölbchen mit aufgesetztem geradem Vorstoß, versehen mit Trockenrohr und Zuleitung für Reinststickstoff, wurden 20 ccm ROD mit einer Säurepipette eingefüllt und anschließend unter Stickstoff 0.4 g Kalium zugefügt. Dieses löste sich selbst bei höherer Temperatur nur langsam auf (160°/ca. 4 Stdn.). Die ca. 10-proz. Basenlösung war in der Durchsicht farblos und klar. Spuren von Sauerstoff färbten die Lösung gelb.

Durchführung und Aufarbeitung der Austauschreaktion: 5 ccm der Basenlösung wurden mit einer Säurepipette bei Raumtemperatur in eine Glasampulle übergeführt und anschließend unter Stickstoff vorsichtig auf –75° abgekühlt. Dazu wurden dann mit einer Injektionsspritze 100 μ l des gewünschten Kohlenwasserstoffs gegeben. Nach dem Abschmelzen der Ampulle wurde die bei Raumtemperatur gut durchgemischte Reaktionslösung eine bestimmte Zeit bei

12) P. D. BARTLETT und C. J. ROSEN, J. Amer. chem. Soc. 64, 543 [1942].

13) A. C. COPE, A. C. HAVEN JR., F. L. RAMP und E. R. TRUMBULL, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952].

14) G. F. HENNION und T. F. BANIGAN JR., J. Amer. chem. Soc. 68, 1203 [1946].

15) R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 93, 689 [1960].

16) Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 602 [1947].

17) MARKGRAF, Ph. D. Thesis, Yale University 1956.

einer konstanten Temperatur gehalten. Siedende Lösungsmittel dienten als Temperaturbad. Aceton: 55°; Wasser: 100°; Toluol: 111°; Xylol: 139°; Mesitylen: 163°; Decalin: 191°.

Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde der große Dampfdruckunterschied zwischen ungesättigtem Kohlenwasserstoff und Alkohol ausgenutzt. Der Kohlenwasserstoff wurde in einer kleinen Vakuumapparatur bei 0.1 Torr aus dem Reaktionsgemisch destilliert, durch eine Vorlage (0°) geleitet und in einer Kühlfalle (−75° oder flüssiger Stickstoff) kondensiert. So konnten 80% der eingesetzten Verbindung leicht zurückgewonnen werden und waren gemäß Gaschromatogramm zu höchstens 2% durch den Alkohol verunreinigt.

Der H/D-Austausch des Mono-tert.-butylacetylen und von I bei −20° wurde in leicht abgewandelter Form durchgeführt. In einem doppelwandigen Glasgefäß wurde Kühlssole aus einem Kryostaten umgepumpt. In den teilweise mit Methanol gefüllten Innenraum des Glasgefäßes tauchte man ein 50-ccm-Glaskölbchen ein. Mit Hilfe eines langen geraden Vorstoßes war das Kölbchen über einen Absperrhahn mit einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) und Vakuum (0.1 Torr) zu verbinden. Das Kölbchen blieb über einen Schließstopfen im Vorstoß von oben her gut zugänglich. In das Reaktionskölbchen wurden mit einer Säurepipette 5 ccm eines 1:1-Basen-Gemisches von Triäthyl- und Tri-n-propyl-carbinol gegeben. Im Gegensatz zu den reinen Carbinolen kristallisierte das Gemisch bei −20° nicht. Das Gemisch wurde mit einem Magnetrührer stets langsam gerührt. Hatte sich die Temperatur des mit einem Kältethermometer kontrollierten Methanolbades nach dem Einführen des Reaktionskölbchens auf −20° eingestellt, so wurde noch eine weitere Stunde gewartet und sodann die Substanz in die basische Lösung injiziert. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde durch Öffnen des Hahns Vakuum (0.1 Torr) angelegt und nach genau ein oder zwei Minuten Destillationsdauer der Hahn wieder geschlossen. Das in der Kühlfalle befindliche Reaktionsprodukt war alkoholfrei.

Darstellung der Basenlösungen für die Versuche a) und b): In 11 ccm (n-C₃H₇)₃CO₂ wurden 0.25 g Kalium gelöst. Dazu kamen 11 ccm (C₂H₅)₃CO₂.

a₁) 100 µl Mono-tert.-butylacetylen wurden in 5 ccm Basenlösung bei −20.5° 60 Sek. gerührt, danach wurde während 60 Sek. das Acetylen aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Massenspektrum zeigte im Acetylen einen D-Gehalt von 38%; $k_1^{-20.5^\circ} = 7.9 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

a₂) Genau wie unter a₁). Der D-Gehalt im Acetylen betrug 27%; $k_1^{-20.5^\circ} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Der methodische Fehler der Austauschreaktion in a) war relativ hoch. Das mag durch das kleine und damit ungünstige Verhältnis von Reaktionsdauer zu Destillationszeit verursacht worden sein. In der Berechnung der k_1 -Werte ging nur die Reaktionsdauer ein. Ein Teil der Destillationszeit ist jedoch noch als Reaktionsdauer zu betrachten. In Wirklichkeit dürften die k_1 -Werte etwas niedriger sein als die berechneten. Das IR-Spektrum aus a) zeigte eine mittelstarke Bande um 2600/cm.

b₁) 100 µl I wurden in 5 ccm Basenlösung bei −20.0° (±0.5°) während 23.0 Stdn. gerührt. Danach wurde I während 120 Sek. aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Massenspektrum zeigte in I einen D-Gehalt von 10%, $k_1^{-20^\circ} = 1.26 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

b₂) Genau wie unter b₁), jedoch wurde während 48 1/4 Stdn. gerührt. Der D-Gehalt in I betrug dann 20.3%, $k_1^{-20^\circ} = 1.30 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$. Das IR-Spektrum aus b) zeigte gegenüber undeutertem I nur geringe und keine charakteristischen Änderungen an. Das Gaschromatogramm blieb unverändert.

Isomerisierung von I und II: 0.5 ccm I wurden in einer Ampulle in 5 ccm Basenlösung aus 0.1 g Kalium und 5 ccm (n-C₃H₇)₃COH während 24 Stdn. bei 55° gehalten. Die Aufarbeitung erfolgte auch hier durch Destillation. Ausb. an II 0.4 ccm. Das Gaschromatogramm von II bestand aus einer Bande. Retentionszeit 23 Min. gegenüber 20 für I. Sdp. 48–49°, $n_D^{20} 1.4040$.

C₆H₁₀ (82.1) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.71 H 12.17

Das IR-Spektrum von II zeigte die für endständige Methylengruppen charakteristischen Absorptionen bei 885/cm (s. stark) und 1735/cm (m. stark). Im UV-Spektrum erschien bis 200 m μ kein Absorptionsmaximum. Im NMR-Spektrum absorbiert II bei: $\tau = 4.75$ (2.04^*) = 2 α -H) Multiplett; $\tau = 8.70$ (6.0^*) = 6 β -H) Singlett; $\tau = 9.14$ (1.70^*) = 2 γ -H) nahezu symmetrisches Multiplett.

100 μ l II wurden in einer Ampulle in 5 ccm Basenlösung aus 0.1 g Kalium und 5 ccm (n-C₃H₇)₃COD 22 Std. auf 139° erhitzt. Das Reaktionsprodukt zeigte im Gaschromatogramm nur eine Bande mit der genau gleichen Retentionszeit wie II. Im IR-Spektrum erschienen eine schwache C—D-Valenzschwingung bei 2275/cm (Methylen-D) und eine mittelstarke C—D-Valenzschwingung bei 2225/cm (Cyclopropyl-D). Mit dieser Austauschreaktion ist gezeigt, daß II nicht zu I isomerisiert, d. h. das Gleichgewicht zwischen I und II liegt ganz auf der Seite von II.

c) In einer Ampulle wurden ungefähr 0.2 ccm *Cyclobuten* (mit 4% Butadien verunreinigt) kondensiert, mit 5 ccm Basenlösung aus 0.1 g Kalium und 5 ccm (n-C₃H₇)₃COD versetzt und 42 Std. bei 100° gehalten. Gemäß IR-Spektrum enthielt wiedergewonnenes Cyclobuten kein Deuterium. Das Gaschromatogramm zeigte 66% Cyclobuten und 34% Butadien an.

100 μ l III wurden in 5 ccm Basenlösung während 50 Std. auf 111° erwärmt. Das IR-Spektrum zeigte eine schwache Absorption bei 2250—2270/cm. Erwärmte man 100 μ l III in 5 ccm Basenlösung während 64 Std. bei 139°, so beobachtete man im IR-Spektrum eine mittelstarke Doppelbande um 2265/cm, das übrige Spektrum zeigte wesentlich neue Züge. Fehlende Absorptionsbanden zwischen 2200—2100/cm deuteten darauf hin, daß die tertiären Allylwasserstoffe keinen D-Austausch eingehen. Das Gaschromatogramm von III blieb unverändert.

d) 150 μ l *Cyclopenten* wurden in 5 ccm Basenlösung einmal während 20 Std., dann während 64½ Std. auf 163° erwärmt. Im IR-Spektrum zeigten sich für den ersten Fall eine schwache Bande um 2270/cm und eine dazu deutlich schwächere Bande um 2160/cm, für den zweiten Fall eine mittelstarke Bande um 2270/cm und eine schwache Bande um 2160/cm.

108 mg *Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)* wurden in 5 ccm Basenlösung während 64½ Std. auf 163° erwärmt. Im IR-Spektrum Doppelbande um 2275/cm und starke Veränderungen im Gesamtspektrum. Das Gaschromatogramm war unverändert. Beim Erwärmen auf 139° während 48 Std. war die Bande um 2275/cm nur schwach ausgeprägt.

100 μ l *Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)* wurden in 5 ccm Basenlösung während 64½ Std. auf 100° erhitzt. Im IR-Spektrum erschien eine schwache Bande um 2300/cm, das restliche Spektrum zeigte deutliche Veränderungen. Das Gaschromatogramm war unverändert.

100 μ l *Octen-(1)* in 5 ccm Basenlösung wurden während 89 Std. auf 100° erwärmt. Im IR-Spektrum fand sich eine schwache Absorption um 2100/cm. Das Gaschromatogramm zeigte zu 60% Octen-(1) und zu 40% isomeres Octen an.

e) Je 100 μ l *cis-* und *trans-Di-tert.-butyläthylen* wurden in 5 ccm Basenlösung während 65 Std. auf 191° erhitzt. In den IR-Spektren fehlten die olefinischen C—D-Absorptionsbanden. Die Gaschromatogramme blieben praktisch unverändert.

*) Relative Bandenflächen, gemessen durch Integrieren mit einem Planimeter.