

GEORG WITTIG und FRANK WINGLER

Über methylenierte Metallhalogenide, III¹⁾

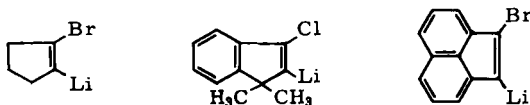
Cyclopropan-Bildung aus Olefinen mit Halogenmethyl-Derivaten des Lithiums und Magnesiums

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Februar 1964)

Es wird gezeigt, daß die Beständigkeit der methylenierten Metallhalogenide mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Metalls in der Reihe $\text{III} > \text{V} > \text{I}$ rasch abnimmt. Die sinngemäß zunehmenden Reaktivitäten äußern sich bei der Umsetzung mit Cyclohexen, das von V schon in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur und von III erst beim Erwärmen in Norcaran übergeführt wird.

Wie aus noch unveröffentlichten Arbeiten hervorgeht, sind die folgenden 1-Lithium-2-halogen-Verbindungen:



bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar, da der Lithiumhalogenid-Eliminierung zum Cycloalkin die schwache Überlappungsmöglichkeit der freiwerdenden sp^2 -Orbitale im stark gespannten Fünfring entgegensteht²⁾. Bereits beim Sechsring dagegen erfolgen derartige Metallhalogenid-Abspaltungen sehr rasch, wie die Abwandlung des *o*-Lithium-fluorbenzols zu Dehydrobenzol³⁾ und des 1-Lithium-2-fluor-cyclohexens zum Cyclohexin⁴⁾ belegen. Wenn auch die dabei auftretenden kleinen Ringe mit Kohlenstoffdreifachbindung nur kurzlebig und in situ über Abfangreaktionen nachzuweisen sind, so dürfte ihre reale Existenz heute gesichert sein⁵⁾.

Dem analogen Problem, ob Alkalimetall- und Halogen-Ionen, die zur Metallhalogenid-Bildung drängen, auch an einunddemselben Kohlenstoffatom haften können, begegnet man bei α -metallierten Halogeniden^{5a)}, bei denen man geneigt ist, Carbene als kurzlebige Zwischenprodukte anzunehmen. Die elektrophile Reaktions-

¹⁾ II. Mitteil.: G. WITTIG und F. WINGLER, Liebigs Ann. Chem. 656, 18 [1962].

²⁾ J. WEINLICH, Dissertat., Univ. Heidelberg 1964; G. WITTIG und H. HEYN, Chem. Ber. 97, 1609 [1964]; K. RASHEED, Dissertat., Univ. Heidelberg 1964.

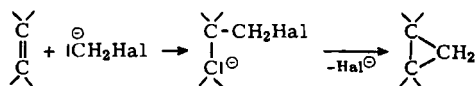
³⁾ G. WITTIG, Angew. Chem. 69, 245 [1957].

⁴⁾ G. WITTIG und U. MAYER, Chem. Ber. 96, 329 [1963].

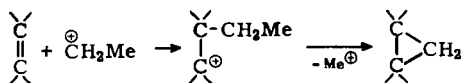
⁵⁾ G. WITTIG, Pure and Applied Chemistry, Bd. 7, 173 (London, 1963).

^{5a)} Dichlormethyl-lithium und Trichlormethyl-lithium lassen sich durch Metallierung von Methylenechlorid bzw. Chloroform mit *n*-Butyl-lithium in Tetrahydrofuran darstellen und sind bei tiefer Temperatur stabil: G. KÖBRICH, K. FLORY und W. DRISCHEL, Angew. Chem. 76, [1964], im Druck.

bereitschaft, erkennbar an der Fähigkeit zur Cyclopropan-Bildung⁶⁾ mit Olefinen, spricht gegen eine Addition gemäß:



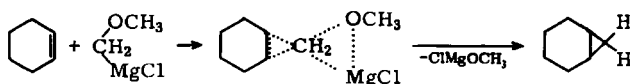
als Primärschritt, schließt aber noch nicht die zweite Möglichkeit gemäß:



aus.

Ob und wie weit hier nackte Carbene im Spiele sind, soll hier nicht erörtert werden⁷⁾. Mit Sicherheit treten sie bei der Zersetzung von Diazoverbindungen auf.

Einen Mehrzentrenvorgang bei der Norcaran-Bildung mit Hilfe des beständigen Methoxymethylmagnesiumchlorids:



postuliert F. RUNGE⁸⁾ — in Anlehnung an die zuvor von H. E. SIMMONS und R. D. SMITH⁹⁾ ausgesprochene Ansicht bei analoger Cyclopropan-Entstehung mit Hilfe von Methylenjodid und Zink-Kupfer-Paar¹⁰⁾.

Nach G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH¹⁰⁾ lassen sich gewisse Metallhalogenide mit Diazomethan — abseits der üblichen metallorganischen Basis — glatt zu Metallmethylhalogeniden umsetzen, die zur Cyclopropan-Bildung befähigt sind. In diesem Zusammenhang schien es uns lohnend, auch Lithiumjodid und Magnesiumjodid auf ihre Eignung als Ausgangsverbindungen zu prüfen, zumal das bei Einwirkung von Methylolithium auf Methylbromid primär entstehende *Brommethylithium* Cyclohexen in Norcaran verwandelt¹¹⁾.

Eine Lösung von *Lithiumjodid* in absol. Äther reagierte mit Diazomethan im Laufe von 5 Stdn. und lieferte neben 12% Polymethylen 67% Äthylen¹²⁾. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cyclohexen bildeten sich nur 0.4% Norcaran. Vermutlich lagert sich das Lithiumkation im langsamen Reaktionsschritt an Diazomethan an, wobei unter Stickstoffabspaltung das „Primärkondensat“¹⁰⁾ II entsteht, das mit weiterem Diazomethan rasch zu Äthylen und Polymethylen reagiert, bevor es Jodmethylithium I bzw. Norcaran bildet:

6) W. von E. DOERING und A. K. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 [1954].

7) Literaturübersicht s. F. WINGLER, Dissertat., Univ. Heidelberg 1963, S. 1–5.

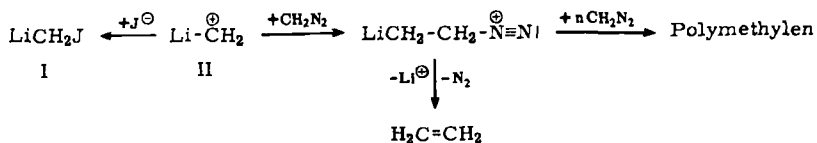
8) F. RUNGE, E. TAEGER, C. FIEDLER und E. KAHLERT, J. prakt. Chem. [4] **19**, 37 [1963].

9) J. Amer. chem. Soc. **80**, 5323 [1958]; **81**, 4256 [1959].

10) Vgl. auch G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 [1961].

11) W. T. MILLER und C. S. Y. KIM, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5008 [1959].

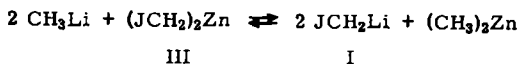
12) Ein Zusatz von tert.-Butylalkohol zum beschriebenen Ansatz blieb ohne Einfluß auf die Ausbeuten an Äthylen und Polymethylen. Um die Möglichkeit auszuschließen, daß Erdalkalien im Lithiumjodid (die durch Titration mit Komplexon zu 0.4% nachgewiesen wurden) Diazomethan katalytisch zersetzt haben, ließ man eine entsprechend verdünnte Magnesiumjodid-Lösung auf Diazomethan einwirken, wobei aber keine Reaktion beobachtet wurde.



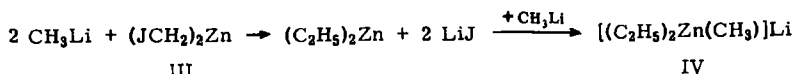
Anders verliefen die Umsetzungen in Gegenwart von Protonendonatoren. In feuchtem Glykoldimethyläther reagierte Lithiumjodidhydrat mit Diazomethan innerhalb von 15 Min. zu 13 % Äthylen und zu je 85 % Methyljodid und Lithiumhydroxyd; Polymethylen war nicht entstanden. Langsamer, im Laufe 1 Stde. vollzog sich die Zersetzung des Diazomethans mit Lithiumjodid in Methanol, wobei 65 % Methyljodid und 78 % Lithiummethanolat nachzuweisen waren¹³⁾; analog reagierte *Kaliumjodid* in Methanol.

Da sich Diazomethan in Wasser oder Alkohol nur langsam zersetzt, muß¹⁴⁾ das Metallhalogenid an den Vorgängen beteiligt sein. Sehr wahrscheinlich wird das durch Komplexbildung der OH-Gruppe mit dem Metallkation leichter verfügbare Proton in bekannter Weise mit Diazomethan zum instabilen Methyldiazonium-Ion vereinigt, das mit dem, verglichen mit Hydroxyl- bzw. Alkoxy-Anionen, stärker nucleophilen Jodanion unter Stickstoffabspaltung Methyljodid liefert¹⁴⁾.

Es wurde nun versucht, Jodmethylithium (I) auf dem Wege einer Metall-Metall-Austauschreaktion:



aus Bis-jodmethyl-zink (III) zu bereiten¹⁵⁾. Der Befund, daß nur 13 % Äthylen nachzuweisen waren¹⁶⁾, daß erst beim Überschreiten des Molverhältnisses 2 : 1 der Partner Methylithium und Bisjodmethylzink das Hydrolysat alkalisch reagierte und daß schließlich erst bei Zusatz von mehr als 3 Mol Methylithium der Gilman-Test positiv ausfiel, zeigt auf, daß im Hauptprozeß eine Kondensation zu Diäthylzink erfolgt war, das mit weiterem Methylithium den at-Komplex IV formiert hatte¹⁷⁾:



Nach der Hydrolyse konnten gaschromatographisch Methan und Äthan nachgewiesen werden. Das bereits bekannte Trimethylzink-lithium¹⁸⁾ spricht ebenfalls erst bei Zusatz eines weiteren Mols Methylithium positiv auf den Gilman-Test an.

Nach den vergeblichen Versuchen, Jodmethylithium als Reagenz zur Überführung von Olefinen in Cyclopropanderivate zu bereiten, wandte man sich dem *Jodmethylmagnesiumjodid* (V) zu, von dem eine größere Stabilität zu erwarten war. Hierfür

13) Bei nachfolgendem kurzem Kochen des Ansatzes isolierte man 42% Dimethyläther, gebildet aus Methyljodid und Lithiummethanolat.

14) Bei der Einwirkung von methanol. Lithiumjodid auf *Nitrosomethylurethan* erzielte man dasselbe Resultat, wobei eine Spur Kalilauge genügte, die Diazomethan-Bildung in Gang zu bringen. In Gegenwart von Cyclohexen erfolgte keine Bildung von Norcaran.

15) Vgl. C. R. MCCOY und A. L. ALLRED, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 912 [1962]; R. E. DESSY, F. KAPLAN, G. R. COE und R. M. SALINGER, ebenda **85**, 1191 [1963].

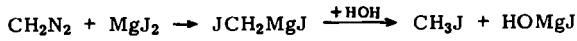
16) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cyclohexen entstanden nur Spuren an Norcaran.

17) G. WITTIG, *Angew. Chem.* **70**, 67 [1958].

18) D. T. HURD, *J. org. Chemistry* **13**, 711 [1948].

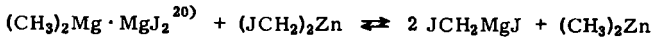
sprachen die Beobachtungen, die man bei Metallhalogenid-Eliminierungen an *o*-metallierten Halogenbenzolen zu Dehydrobenzol gemacht hatte ³⁾.

Bei Einwirkung von Diazomethan auf *Magnesiumjodid* in Äther, die zu Äthylen und Polymethylen führte ¹⁰⁾, waren zusätzlich 12% Methyljodid nachweisbar, als man die Umsetzung bei 5° ¹⁹⁾ wiederholte und hydrolysierte:



V

Einen weiteren Hinweis auf die intermediäre Bildung von V ergab die Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Bis-jodmethyl-zink (III). Der Nachweis von 52% Äthylen wird mit der Annahme erklärlich, daß über die Austauschreaktion:

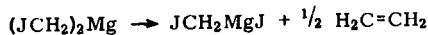
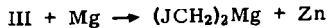


III

V

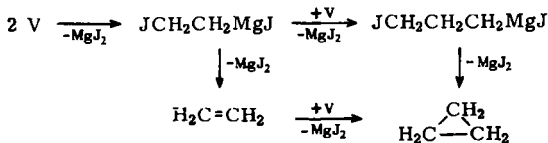
das in Folgereaktionen Äthylen bildende V entsteht. Der Unterschied zwischen Methylmagnesiumjodid und dem stärker nucleophilen Methyllithium, das die oben beschriebene Kondensation einging, ist unverkennbar.

Schließlich wurde zur Herstellung von V der folgende Weg beschritten. Beim Rühren einer auf 0° gehaltenen ätherischen Lösung von III mit Magnesium wurde das Zink elementar durch Magnesium verdrängt. Die nachfolgende Jodtitration zeigte, daß am Magnesium bis zu 60% Jodmethylgruppen gebunden waren — ein Hinweis darauf, daß außer V auch Bis-jodmethyl-magnesium gebildet wurde:



V

Die Hydrolyse lieferte 90% Methyljodid (auf V berechnet). Beim kurzen Kochen der Reaktionslösung entstanden laut Gaschromatogramm 48% Äthylen sowie einige Prozente an Cyclopropan und Propen, das bemerkenswerterweise auch bei Darstellung von Cyclopropan aus 1.3-Dibrom-propan mit Zink gebildet wird ²¹⁾. Im folgenden werden die Vorgänge formuliert:



Da bei der Zersetzung von V kein Polymethylen gefunden wurde, muß angenommen werden, daß das bei Einwirkung von Diazomethan auf Magnesiumjodid nachgewiesene Polymethylen über ein Primärkondensat entsteht, wie es für die Umsetzung von Lithiumjodid mit Diazomethan formuliert wurde.

Während eine verdünnte Bis-jodmethyl-zink-Lösung Cyclohexen erst nach längerem Kochen in das entspr. Cyclopropan überführt, lieferte III bei Umsetzung mit Magne-

¹⁹⁾ Diese Temperatur konnte wegen der geringen Löslichkeit des Magnesiumjodids nicht unterschritten werden.

²⁰⁾ Zur Struktur der Grignard-Verbindungen s. R. E. DESSY, *J. org. Chemistry* **25**, 2260 [1960].

²¹⁾ Vgl. G. GUSTAVSON, *J. prakt. Chem.* [2] **59**, 302 [1899].

sium und Cyclohexen schon in der Kälte 21% Norcaran. Die Reaktivitäten des höchst instabilen Jodmethylolithiums (I), des nur unterhalb von 0° beständigen Jodmethylmagnesiumjodids (V) und schließlich des Bis-jodmethyl-zinks (III) sind durch den elektropositiven Charakter der Metalle entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe¹⁰ vorgezeichnet. Die Alkalimetallverbindungen neigen daher besonders zur Metallhalogenid-Abspaltung unter Carben-Bildung, während methyleniertes Magnesiumhalogenid eine Mittelstellung zwischen jenen und den isolierbaren Halogenmethylquecksilber-Derivaten einnimmt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Bereitung der äther. *Diazomethan*-Lösung fügte man bei -5° zu 240 ccm 50-proz. Kalilauge und 600 ccm alkoholfreiem Diäthyläther 80 g aus Methanol umkristallisierten *Nitrosomethylharnstoff*²²⁾ und destillierte nach 2 Stdn. das entstandene Diazomethan in Äther in eine auf -10° gekühlte Vorlage. Nach kurzem Schütteln mit wasserlöslicher Stärke trocknete man die dekantierte Lösung über festem KOH und preßte 3 Stdn. vor Gebrauch Natriumdraht hinein. Zur Gehaltsbestimmung wurde ein aliquoter Teil mit überschüss. Benzoesäure versetzt und der Überschuß mit 0.1*N* NaOH zurücktitriert.

A. Reihe des Jodmethylolithiums

Diazomethan und Lithiumjodid in Äther: Zu einer Lösung von 10 mMol *Lithiumjodid* (bereitet aus Lithium und Jod²³⁾) in 10 ccm absol. Äther gab man bei Raumtemperatur 30 mMol *Diazomethan* in 30 ccm absol. Äther. Die Lösung entfärbte sich in etwa 5 Stdn. unter Gasentwicklung und Abscheidung von Polymethylen. Aus dem Reaktionsgas wurde das Äthylen als Bromid isoliert, wie von G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH¹⁰⁾ beschrieben; Ausb. 1.9 g vom Sdp.₇₆₀ 132°, Schmp. 9°, entspr. 67% Äthylen, bez. auf Diazomethan. Das aus der Lösung abfiltrierte *Polymethylen* (50 mg = 12% d. Th.) schmolz nach Waschen mit konz. Salpetersäure bei etwa 130°.

Bei Wiederholung des Ansatzes in Gegenwart von 30 ccm *Cyclohexen* erhielt man bei der üblichen Aufarbeitung¹⁰⁾ eine Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 83–88° (2.5 g), die laut Gaschromatogramm 12.5 mg *Norcaran* enthielt.

Diazomethan und Lithiumjodid in feuchtem Glykoldimethyläther: In eine Lösung von 10 mMol *LiI · 2H₂O* in 20 ccm feuchtem Äthylenglykoldimethyläther rührte man bei Raumtemperatur 10 mMol *Diazomethan* in 10 ccm Äther ein; nach etwa 15 Min. war die Umsetzung beendet; weiteres Diazomethan reagierte nicht mehr. Man isolierte 13% Äthylen als Bromid vom Sdp. 132° (120 mg), aber kein Polymethylen. Die HCl-Titration des an der Kolbenwand abgeschiedenen *Lithiumhydroxyds* ergab 85% d. Th. Die Ätherphase wurde über eine 10-cm-Kolonnen mit V2A-Spiralfüllung destilliert. Aus der mit 5 ccm konz. äthanol. Trimethylaminlösung versetzten Fraktion vom Sdp. 34–64° fielen über Nacht 1.7 g Tetramethylammoniumjodid aus (Tetraphenylborat vom Schmp. 365°, Zers.), entsprechend einer Ausb. von 85% *Methyljodid*.

Diazomethan und Lithiumjodid in Methanol: Eine Lösung von 20 mMol wasserfreiem *Lithiumjodid* in 20 ccm trockenem Methanol wurde bei 0° mit 10 mMol *Diazomethan* in 16 ccm Äther vereinigt; bei 20° war die Mischung nach 1 Stde. entfärbt. Nach der Hydrolyse neutralisierte man mit 1*N* HCl (Verbrauch 7.8 ccm). Die Fraktion der Ätherlösung vom Sdp. 40–64°

²²⁾ Dargestellt nach F. ARNDT, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 461 [1955].

²³⁾ Vgl. G. BRAUFR, Präparative anorganische Chemie Bd. 1, S. 803, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

lieferte nach Zusatz von 5 ccm konz. äthanol. Trimethylaminlösung 1.3 g Tetramethylammoniumjodid (Tetraphenylborat vom Schmp. 362–365°, Zers.), entspr. einer Ausb. von 65% *Methyljodid*.

Methylithium und Bis-jodmethyl-zink (III): Zu 10 mMol *III* in 44 ccm absol. Äther²⁴⁾ wurden bei 0° unter starkem Rühren 20 mMol *Methylithium* in 18 ccm Äther getropft (eine hydrolysierte Probe reagierte neutral). Nach Zugabe von weiteren 20 mMol Methylithium (Gilman-Test erst nach Zugabe von insgesamt 33 mMol positiv) bestimmte man in aliquoten Teilen der 80 ccm Reaktionslösung mit 0.1 *n* Komplexon²⁵⁾ den *Zink*-Gehalt zu 10.5 mMol, den *Jodid*-Gehalt nach R. LANG²⁶⁾ zu 19 mMol und durch Titration mit äther. Jodlösung den Gehalt an *Alkylgruppen* zu 35 mMol. — Nach dem Aufkochen der Reaktionslösung wies man 13% *Äthylen*, bez. auf *III*, als Äthylenbromid (250 mg vom Sdp. 132°) nach. Das beim Zutropfen von Wasser entweichende Gas wurde in einer Gasbürette über Natriumcarbonatlösung aufgefangen; es enthielt laut Gaschromatogramm *Methan* (2-m-Molekularsieb-Säule) und *Äthan* (2-m-Silicagel-Säule)²⁷⁾.

B. Reihe des Jodmethylmagnesiumjodids

Diazomethan und Magnesiumjodid in Äther: Eine Lösung von 10 mMol *Magnesiumjodid* (bereitet aus Magnesium und *Jod*²³⁾) in 60 ccm absol. Äther wurde auf 5° abgekühlt (wobei ein Teil Magnesiumjodid-ätherat ausfiel) und mit 30 mMol *Diazomethan* in 30 ccm absol. Äther versetzt. Nach 90 Min. zersetzte man restliches *Diazomethan* mit Benzoesäure, um bei der nachfolgenden Hydrolyse eine Reaktion des *Diazomethans* mit *Magnesiumjodid* zu *Methyljodid* zu vermeiden. Die mit 20 ccm Wasser behandelte und getrocknete Ätherlösung lieferte nach Zusatz von überschüss. Trimethylamin in Äthanol 0.75 g Tetramethylammoniumjodid (Tetraphenylborat vom Schmp. 360°, Zers.), entspr. einer Ausb. von 12% *Jodmethylmagnesiumjodid*, bez. auf *Diazomethan*.

Methylmagnesiumjodid und Bis-jodmethyl-zink (III): Zu 50 mMol *III* in 175 ccm absol. Äther tropfte man 100 mMol *Methylmagnesiumjodid* in 60 ccm Äther, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 0° gehalten wurde. In dem beim Kochen entweichenden Gas, das durch eine auf –70° gekühlte Falle in eine Gasbürette geleitet wurde (Vol. red. 592 ccm), wies man gaschromatographisch (2-m-Silicagel-Säule) 52% *Äthylen* (bez. auf *III*) und (2-m-Molekularsieb) 0.23% *Methan* und 0.44% *Äthan* nach. Beim Abkühlen der Ätherlösung schied sich *Magnesiumjodid-ätherat* vom Zers.-P. 48–50° aus; Mischprobe mit Vergleichspräparat.

Beim Abdestillieren des Äthers nach Zusatz von 50 ccm absol. Toluol über eine 10-ccm-Kolonnen, wobei die Temperatur auf den Siedepunkt des Toluols gesteigert wurde, ging *Dimethylzink* mit den Solventien über (9% nach Komplexon-Titration eines aliquoten Teiles). Nach Zugabe von 1.4 g *Benzoylchlorid* kochte man das Destillat 3 Stdn., hydrolysierte und isolierte eine Fraktion vom Sdp.₁₄ 80–90° (1.32 g), die laut Gaschromatogramm aus 70% *Acetophenon* und 16% *Benzoesäure-äthylester* bestand. Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des *Acetophenons* schmolz, mit einer authent. Probe gemischt, bei 237°.

Magnesium und Bis-jodmethyl-zink (III): Eine Lösung von 42 mMol *III* in 260 ccm Äther wurde mit 100 mg-Atom *Magnesiumspänen* bei 0° 24 Stdn. gerührt, wobei ein schwarzes Pulver ausfiel. Das beim anschließenden Kochen entweichende *Äthylen* (34%, bez. auf *III*)

²⁴⁾ Darstellung s. I. c. 1).

²⁵⁾ G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, S. 78, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

²⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 144, 75 [1925].

²⁷⁾ Der in Anwesenheit von 5 ccm *Cyclohexan* analog durchgeführte Ansatz ergab laut Gaschromatogramm weniger als 0.1% *Norcaran*.

wurde als Äthylenbromid vom Sdp. 132° und Schmp. 10° charakterisiert. Der von der Lösung dekantierte Niederschlag, aus feinverteiltem Zink und unumgesetztem Magnesium bestehend, wurde mit Wasser behandelt, wobei das rasch unter H₂-Entwicklung in Zinkhydroxyd übergehende Zink abgeschwemmt werden konnte. Der verbleibende Rückstand, in verd. Salzsäure gelöst, enthielt laut Analyse⁷⁾ 54 mg-Atom Magnesium und 5 mg-Atom Zink. Danach waren 1.1 Grammatom Magnesium pro Mol III in Lösung gegangen. — Zur Gehaltsbestimmung von *Jodmethylmagnesiumjodid* (V) wurden zu jeweils 1 ccm der wie oben bereiteten Ätherlösung 10 ccm 0.05 *m* äther. Jodlösung zugesetzt, und der Jodüberschuß wurde mit 0.1 *n* Na₂S₂O₃-Lösung zurücktitriert. Die Jodaufnahme entsprach einem Gehalt von 40–60% *Jodmethyl*-Gruppen je nach Ansatz, bez. auf III. — Ein weiterer Ansatz wurde mit Wasser zersetzt und mit HCl neutralisiert. Aus der Ätherphase fiel nach Zusatz von äthanol. Trimethylaminlösung Tetramethylammoniumjodid aus, entspr. einer Ausb. von 90% *Methyljodid*, bez. auf V.

10 mMol analog vorbereitetes *Jodmethylmagnesiumjodid* in 94 ccm Äther wurden 30 Min. gekocht, die entweichenden Gase in einer Gasbürette aufgefangen (600 ccm über Natriumcarbonatlösung, 20°) und an einer 2-m-Silicagel-Säule gaschromatographisch untersucht. Durch Vergleich der Retentionszeiten und der Bandenflächen mit reinen Vergleichsgasen wurden 48% *Äthylen*, 2% *Cyclopropan* und 3.5% *Propen*, bez. auf III, nachgewiesen.

100 ccm einer 0.25 *m* *Bis-jodmethyl-zink*-Lösung wurden mit 3 g *Magnesium* und 10 g *Cyclohexen* 10 Stdn. bei 0° und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich an der Kolbenwand Magnesiumjodid-ätherat-Kristalle ansetzten (Zers.-P. 50°). Die wie üblich¹⁰⁾ aufgearbeitete Lösung lieferte bei der Destillation eine Fraktion vom Sdp. 83–116°, die laut Gaschromatogramm 1.0 g *Norcaran* (21%) enthielt. Der Brechungsindex einer bei 116° abgenommenen Probe stimmte mit dem Literaturwert⁹⁾ überein; n_D^{25} 1.4542.