

GEORG WITTIG und FRANK WINGLER

Über methylierte Metallhalogenide, IV¹⁾

Cyclopropan-Bildung aus Olefinen mit Bis-halogenmethyl-zink

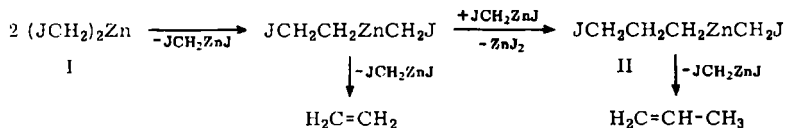
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Februar 1964)

Konzentrierte Lösungen von Bis-halogenmethyl-zink in Äther überführen Olefine unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten in Cyclopropanderivate, wie an einem größeren Versuchsmaterial dargetan wird; ein Zusatz von Zinkhalogenid beschleunigt die Reaktion. — Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden geeignet substituierte Äthylenderivate, vor allem V, mit Bis-halogenmethyl-zink umgesetzt. Aus dem Verlauf der Cyclopropanbildungsreaktion geht hervor, daß es sich um elektrophile Anlagerungen an die C=C-Bindung handelt, und daß eine der Dreiringbildung vorausgehende metallorganische Addition oder alternativ denkbare Halogenanion-Zinkmethylkation-Anlagerung mit den Befunden nicht in Einklang zu bringen ist. Weitere Abwandlungen und Beobachtungen werden am besten mit dem S. 2155 formulierten Prozeß erklärt, wonach das Cyclopropan stufenlos in einer gleitenden Umsetzung aller Reaktionspartner entsteht.

Ziel der Untersuchungen war es, das von G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH²⁾ modifizierte Verfahren der SIMMONS-SMITH-Reaktion³⁾ präparativ zu verbessern und den Chemismus der Cyclopropan-Entstehung aufzuklären.

Wie bereits mitgeteilt²⁾, wurden die aus Zinkhalogenid und Diazomethan in Äther⁴⁾ bereiteten und zwangsläufig in geringer Konzentration erhaltenen Bis-halogenmethyl-zink-Lösungen unmittelbar mit den Olefinen umgesetzt, wobei sich wegen der erforderlichen längeren Kochdauer z. B. die Norcaran-Bildung aus Cyclohexen nicht über 30% steigern ließ. Offenbar traten unter diesen Bedingungen Zersetzungsreaktionen ein, wie ein Kontrollansatz mit *Bis-jodmethyl-zink* (I) in Äther zeigte. Als man seine Lösung in Abwesenheit von Olefinen 20 Stdn. kochte, konnten gaschromatographisch 33% Äthylen, 18% Cyclopropan und 5% Propen nachgewiesen werden; Polymethylen war nicht entstanden⁵⁾. Der Reaktionsverlauf dürfte dem in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beim Jodmethylmagnesiumjodid formulierten analog sein:



¹⁾ III. Mittel.: G. WITTIG und F. WINGLER, Chem. Ber. 97, 2139 [1964], vorstehend.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 650, 1 [1961].

³⁾ H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]; 81, 4256 [1959].



















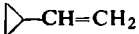

⁴⁾ Die Umsetzung des Cyclohexens in *Pentan* mit Methylzinkjodid und Diazomethan lieferte nur 25% Norcaran.

⁵⁾ G. WITTIG und F. WINGLER, Liebigs Ann. Chem. 656, 18 [1962].

Die Bildung von Propen weist auf das intermediäre Auftreten von II hin; Cyclopropan muß entweder unmittelbar aus II oder über Äthylen entstanden sein.

Bei *höherer Konzentration* der Bis-halogenmethyl-zink-Lösungen setzt die Reaktion mit dem Olefin bereits bei Raumtemperatur ein und kann durch 2- bis 5-stündiges Erwärmen auf 30–40° zu Ende geführt werden. Die folgende Tabelle informiert über die erzielten Ausbeuten, die durchweg die bei der SIMMONS-SMITH-Reaktion erhaltenen überstiegen.

Tab. 1. Cyclopropanbildung aus Olefinen mit Bis-jodmethyl-zink (I)

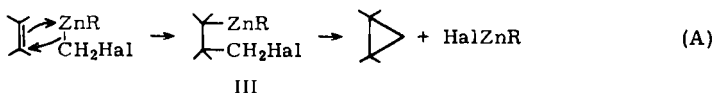
Olefin	Molverhältnis I:Olefin	Reaktionsprodukt	Sdp. 760	Ausb. in % ^{*)}
	1:2.7		168°	88
	1:2.4		116°	73 ⁵⁾
	1:2.2		81°	65
	1:1		45.5°	47
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1:0.75	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \triangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	72°	86
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ <i>cis/trans</i>	1:0.7	$\text{C}_2\text{H}_5-\triangle-\text{C}_2\text{H}_5$ <i>cis/trans</i>	<i>cis</i> 93.5° <i>trans</i> 86.5°	73 20
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1:0.7	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\triangle \end{array}$	89.5°	82
	1:3		115°	64
	1:3		143°	29
	1:4		74°	48
	1:4		103°	45
	1:2		123°	19
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1:4		40°	8
			76°	40

^{*)} Die hier angegebenen Ausbeuten sind auf den unterschüssig eingesetzten Partner bezogen und wurden in den Rohfraktionen gaschromatographisch bestimmt.

Um in den Chemismus der Cyclopropanbildung Einblick zu gewinnen, wurde zunächst die Möglichkeit ausgeschlossen, daß hierbei Carbene als kurzlebige Zwischen-

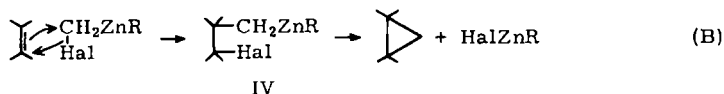
verbindungen eine Rolle spielen. Nach D. SEYFERTH und M. EISERT⁶⁾ vermag auch das im Vergleich zu I reaktionsträgere *Bis-brommethyl-quecksilber* Cyclohexen in guter Ausbeute zum Norcaran abzuwandeln, sofern man die benzolische Lösung lange genug kocht. Ganz anders dagegen verlief nach eigenen Versuchen die Reaktion des Bis-jodmethyl-quecksilbers bei der Photolyse seiner Lösung in Cyclohexen; im Gaschromatogramm waren außer Cyclohexen und 0.5% Norcaran 0.3% 1-Methylcyclohexen und insgesamt 0.7% 3- und 4-Methylcyclohexen nachzuweisen. Zum angenähert gleichen Verteilungsverhältnis der Kohlenwasserstoffe 1 : 0.6 : 1.4 gelangte man⁷⁾ bei der Photolyse des Diazomethans in ätherischem Cyclohexen. Diese Einschleppungsreaktionen bei der Photolyse zeigen auf, daß hier Methylene mitwirken⁸⁾. Hingegen spricht der glatte Verlauf der Dreiringbildung aus 1-Morpholino-1-phenyläthylen unterhalb der Zersetzungstemperatur von I (s. S. 2152) gegen eine der Dreiringbildung vorausgehende α -Eliminierung zum Carben⁹⁾.

Zur Interpretation der Cyclopropan-Entstehung aus Bis-halogenmethyl-zink wird man von der experimentell gesicherten Voraussetzung ausgehen müssen, daß unsubstituierte Olefine nur mit elektrophilen Partnern in Reaktion treten. In unserem Falle sind zunächst zwei Möglichkeiten der elektrophilen Anlagerung des Agens an die C=C-Bindung zu erwägen. Entweder greift das π -Elektronenpaar der Doppelbindung das Zink an, wobei unter Abwanderung des CH_2Hal -Anions III formiert wird (Schema A):



Dieser elektrophilen Addition würde die Abspaltung von HalZnR zum Dreiring folgen.

Oder der nucleophile Verdrängungsakt richtet sich primär gegen das Kohlenstoffatom der CH_2 -Gruppe unter Abwanderung des Halogens, dessen große anionische Beweglichkeit Substitutionen im Bis-halogenmethyl-zink mit Trimethylamin und schwächeren Basen²⁾ deutlich machen (Schema B):



Aus dem so entstehenden Addukt IV würde dann der Dreiring geschlossen werden.

Der der Cyclopropanbildung vorausgehende Anlagerungsprozeß zu IV könnte sich seinerseits in zwei Schritten über das zugehörige kurzlebige Carboniumion vollziehen. Zur Entscheidung dieser Alternative wurden einige konjugierte Diene mit I umgesetzt. Würde man neben einer 1.2- auch eine 1.4-Addition beobachten, wäre mit Sicherheit ein einstufiger Mechanismus der elektrophilen Addition von I an die C=C-Bindung

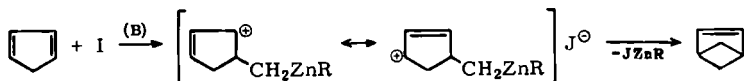
⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **86**, 121 [1964].

⁷⁾ Nach Befunden von K. R. KOPECKY, G. S. HAMMOND und P. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2397 [1961], die von uns bestätigt wurden.

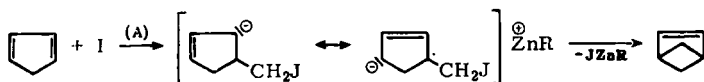
⁸⁾ Vgl. W. v. E. DOERING, R. G. BUTTERY, R. G. LAUGHLIN und N. CHAUDHURI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3224 [1956].

⁹⁾ Vgl. W. KIRMSE und B. v. WEDEL, Liebigs Ann. Chem. **666**, 1 [1963].

ausgeschlossen¹⁰); denn die Bildung von Bicyclo[2.1.1]hexen aus Cyclopentadien und I wäre nur mit dem folgenden Zweistufenprozeß vereinbar:



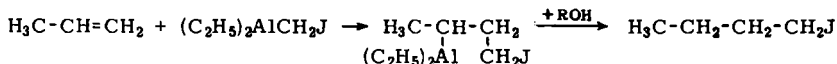
Tatsächlich jedoch konnten bei Umsetzungen mit Cyclopentadien, Cyclohexadien, Furan und Butadien nur die Verbindungen mit einem und zwei Cyclopropanringen (Tab. 1, S. 2147) als Produkte einer 1.2-Addition, aber keine Derivate einer 1.4-Addition isoliert oder gaschromatographisch nachgewiesen werden. Diese Befunde machen außerdem unwahrscheinlich, daß eine nach Schema A erfolgte Addition die Dreiringbildung einleitet, da das bei Einwirkung von I z. B. auf Cyclopentadien zu erwartende Addukt über die formulierte Allylmesomerie:



eine 1.4-Anlagerung nicht unterdrücken sollte.

Wie die höhere Ausbeute an *Bicyclopropyl* bei Umsetzung von I mit überschüssigem Butadien zeigt, wird die C=C-Gruppe des primär entstehenden Vinylcyclopropan schneller als die konjugierte des Butadiens überbrückt¹¹). Offensichtlich ist die Nucleophilie des Butadiens geringer als die einer isolierten C=C-Gruppierung. Bemerkenswerterweise lagert sich das durch Diazomethan-Photolyse erzeugte Methylen an die 1.4-Kohlenstoffatome des Butadiens unter Bildung von Cyclopenten an¹²).

Für eine metallorganische Addition der Halogenmetall-Verbindungen an olefinische Gruppen gemäß Schema A (S. 2148) soll nach H. HOBERG¹³) der Befund sprechen, daß *Jodmethyl-diäthyl-aluminium* mit Propen unterhalb von 0° bei vorzeitiger Alkoholyse etwa 0.1% n-Butyljodid (gaschromatographisch) lieferte:



Abgesehen davon, daß der im Sinne der MARKOWNIKOW-Regel sich vollziehende Anlagerungsvorgang bei aluminiumorganischen Verbindungen der bevorzugte ist¹⁴) und zum 2-Jodmethyl-propan führen sollte, erscheint die experimentelle Beweisführung nicht hinreichend.

¹⁰) K. MISLOW und H. M. HELLMANN, J. Amer. chem. Soc. 73, 244 [1951], zeigten, daß die 1.4-Anlagerung von Chlor an Butadien mehrstufig abläuft.

¹¹) *Dichlorcarben* hingegen lagert sich bevorzugt an eine der konjugierten C=C-Bindungen an; M. ORCHIN und E. C. HERRICK, J. org. Chemistry 24, 139 [1959].

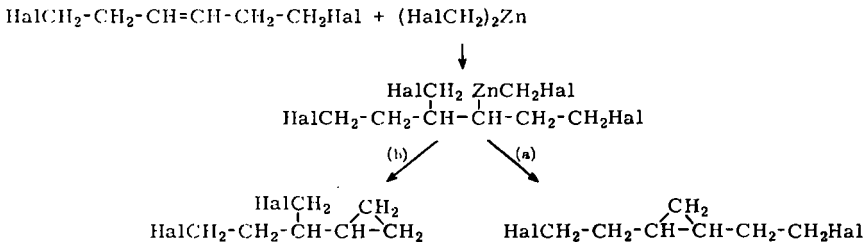
¹²) V. FRANZEN, Chem. Ber. 95, 571 [1962].

¹³) Liebigs Ann. Chem. 656, 1 und 15 [1962].

¹⁴) Der ebenfalls von H. HOBERG¹³) ohne Angabe der Ausbeuten gebrachte Befund, daß bei Umsetzung von Propen mit Chlormethyl-diäthyl-aluminium die Chlormethylgruppe ausschließlich an das sekundäre C-Atom angelagert wird, wäre ein Argument für eine der Dreiringbildung vorausgehende metallorganische Addition. Diese Reaktionsweise läßt sich aber nicht ohne weiteres auf die Umsetzung mit Bis-halogenmethyl-zink übertragen, da einerseits Aluminium stärker elektrophil als Zink fungiert und in dem von uns angewandten ätherischen Medium das Zink infolge Ätheratbildung in seiner elektrophilen Addition an olefinische Doppelbindungen gehemmt ist. Vgl. hierzu K. ZIEGLER und Mitarbeiter., Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954]; 629, 121 [1960].

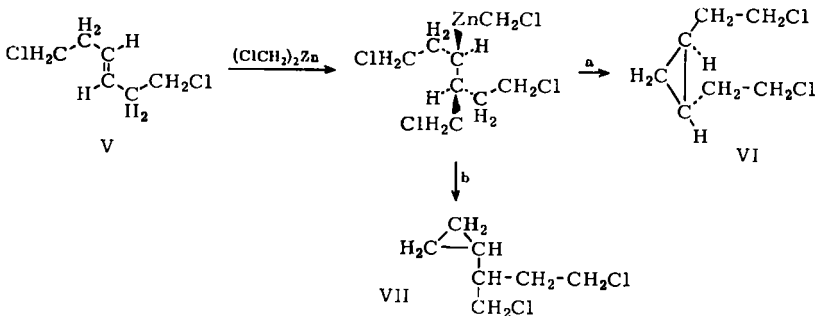
Da sich weiterhin Dimethylzink im Gegensatz zu Trialkylaluminium¹⁴⁾ auch unter robusten Bedingungen (12 Std. bei 120°) nicht an Cyclohexen anlagerte, erhebt sich erneut die Frage nach der Ursache der spezifischen Reaktivität der Halogenmethylzink-Verbindungen. Daß bei der Reaktion von Cyclohexen mit Bis-jodmethyl-zink (1) in Gegenwart von tert.-Butylalkohol wohl Norcaran, nicht aber Jodmethyl-cyclohexan nachzuweisen war, widerlegt nicht die metallorganische Addition von I an Cyclohexen gemäß Schema A, da bei den hier erforderlichen höheren Temperaturen vermutlich die Dreiringbildung rascher als die Alkoholyse des metallorganischen Adduktes ablaufen würde.

Daher suchten wir auf ganz anderer Basis eine Lösung des Problems. Setzt man 1.6-Dihalogen-hexen-(3)¹⁵⁾ mit Bis-halogenmethyl-zink um, so bieten sich einem primär entstehenden metallorganischen Anlagerungsprodukt zwei Möglichkeiten zum Cyclopropan-Ringschluß:



Wenngleich der Weg zum symmetrischen Cyclopropanderivat (a) bevorzugt ist, da ein disubstituierter Dreiring formiert wird – Anhäufungen von Alkylgruppen begünstigen Ringschlußreaktionen –, so sollte der Weg b zumindest in einer Nebenreaktion sichtbar werden.

Zunächst wurde die Umsetzung von *trans*-1.6-Dichlor-hexen-(3) (V) mit Bis-chlor-methyl-zink untersucht. V lieferte reines 1.2-Bis-[β -chlor-äthyl]-cyclopropan (VI) in 95-proz. Ausbeute; das Gaschromatogramm an drei verschiedenen Säulen zeigte die Einheitlichkeit von VI, das Kernresonanzspektrum seine Symmetrie:

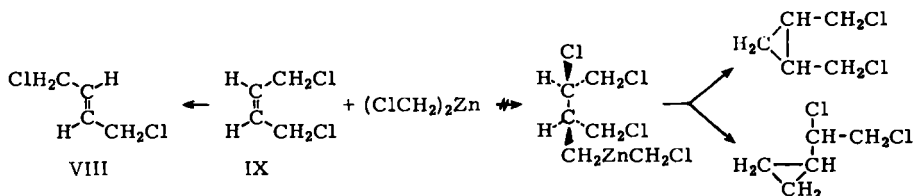


Um den Seitenringschluß zu begünstigen, wurde der Ansatz mit *trans*-1.6-Dijod-hexen-(3) (V, J statt Cl) mit seinem gegenüber Chlor beweglicheren Halogen und Chlormethylzinkchlorid wiederholt. Das Reaktionsgut behandelte man mit Natrium-

¹⁵⁾ Nach einem Vorschlag von Dr. M. SCHLOSSER, Heidelberg.

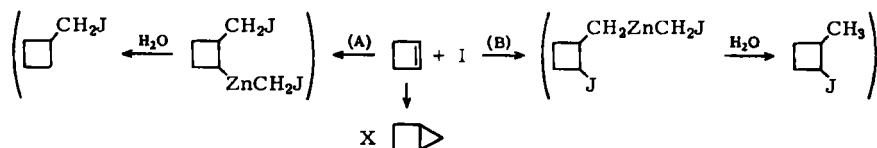
jodid in Aceton und anschließend mit Lithiumalanat¹⁶⁾. Das isolierte Kohlenwasserstoffgemisch zeigte im Gaschromatogramm keine Spitze mit der Retentionszeit des aus 3-Methyl-penten-(1) und I hergestellten sek.-Butyl-cyclopropan (VII, H statt Cl); es wurden 67% *trans*-1,2-Diäthyl-cyclopropan nachgewiesen. Dessen präparative Abtrennung von den anderen Kohlenwasserstoffen¹⁸⁾ lieferte die Verbindung VI (H statt Cl), die in allen physikalischen Daten mit dem auf anderem Wege bereiteten Vergleichspräparat³⁾ übereinstimmte.

Aus diesen Resultaten folgt, daß der Cyclopropan-Entstehung nicht eine metallorganische Addition gemäß Schema A vorausgeht. Im Hinblick auf die nachweislich sehr große Beweglichkeit des Halogenanions im Bis-halogenmethyl-zink und auf die Nucleophilie der olefinischen Gruppe war nun die näherliegende Alternativmöglichkeit zu prüfen, ob nach Schema B (S. 2148) im ersten Schritt IV gebildet wird. Bei der Umsetzung von *cis*-1,4-Dichlor-buten-(2) (IX) mit Bis-chlormethyl-zink konnten im bejahenden Falle zwei Cyclopropanderivate erwartet werden:



Eine klärende Antwort verhinderte u. a. eine Umlagerung von IX zum *trans*-Isomeren VIII (gaschromatographisch nachgewiesen). Dessen allylständige Chloratome erleichtern die nachfolgende Kondensation mit Bis-chlormethyl-zink zu V, das sich — laut Analyse, Gaschromatogramm und Kernresonanzspektrum — weiterhin zu VI abwandelte.

Von Interesse erschien in diesem Zusammenhang das Verhalten des *Cyclobutens*. Im Vergleich etwa zu Cyclohexen sollte die Vierringspannung die elektrophile Addition von I beschleunigen und die nachfolgende Dreiringbildung erschweren. Daher waren hier die Chancen besonders groß, nach der Hydrolyse Jodmethylcyclobutan (Schema A) oder 1-Jod-2-methyl-cyclobutan (Schema B) zu fassen:



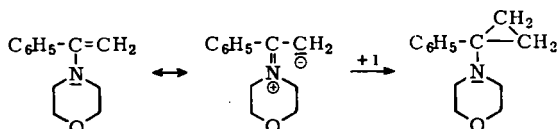
16) Die reduktive Enthalogenierung war notwendig, da der zu erwartende hohe Siedepunkt von VI (J statt Cl)¹⁷⁾ eine gaschromatographische Analyse nicht zuließ.

17) Das *cis*-Isomere wurde von E. VOGEL, K. H. OTT und U. GAJEK, Liebigs Ann. Chem. **644**, 183 [1961], beschrieben.

18) Im Gaschromatogramm wurden außer VI (H statt Cl) nur zu 1% das *cis*-Isomere und Hexen-(3) nachgewiesen.

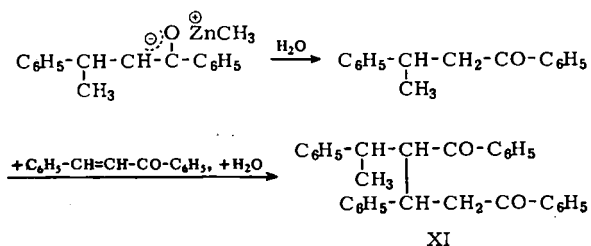
Tatsächlich jedoch erhielt man 47% reines *Bicyclopentan* (X), 14% eines Polymerisates (des Cyclobutens der Analyse nach) und außer Methyljodid keine jodhaltige Verbindung.

Die bereits unterhalb von 0° in 10 Minuten praktisch vollständig ablaufende Cyclopropanbildung aus *1-Morpholino-1-phenyl-äthylen* wird durch die elektrophile Anlagerung von I erleichtert.



Im Gegensatz zu der elektronenreichen C=C-Bindung des Ausgangsolefins verrät die auf Grund des induktiven Effektes der Sulfonylgruppe elektronenarme Doppelbindung des *Vinyl-phenyl-sulfons* keine Neigung, mit I in Reaktion zu treten.

Die gegenüber Dimethylzink gesteigerte elektrophile Reaktivität von Bis-halogenmethyl-zink bei den geschilderten Reaktionen lud dazu ein, das Verhalten beider Verbindungstypen gegenüber solchen Carbonylderivaten zu untersuchen, deren nucleophile Bereitschaft umgekehrt eine Anlagerung begünstigt. Mit *Benzalacetophenon* bildete Dimethylzink das zu erwartende Produkt einer *1,4-Addition*¹⁹⁾, das *β-Methyl-β-phenyl-propiofenon* (45%), und ein Folgeprodukt (8%) der mutmaßlichen Struktur XI²⁰⁾:



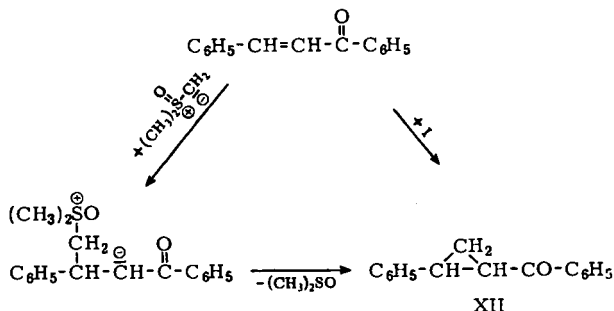
Bis-jodmethyl-zink lieferte bei seiner Umsetzung mit Benzalacetophenon – die vorübergehende Orangefärbung der ätherischen Lösung wies auf eine *1,4-Addition* hin – nur 5% des Cyclopropanderivates XII und Beiprodukte unbekannter Zusammensetzung. Mehr als die Hälfte des Ausgangsketons wurde zurückgewonnen, obwohl I verbraucht war. Die schwache Reaktivität von I gegenüber Benzalacetophenon spricht gegen eine metallorganische Synthese im Sinne einer MICHAEL-Addition, zumal nach E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY²¹⁾ Dimethylsulfoxoniummethylid das ungesättigte Keton in 95-proz. Ausbeute in XII umwandelt.

Hier fördert der nucleophile Charakter der Methylid-Gruppe die Dreiringbildung.

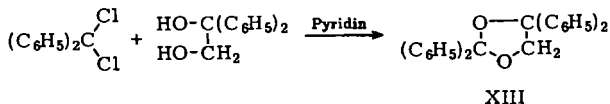
¹⁹⁾ Vgl. G. WITTIG und O. BUB, Liebigs Ann. Chem. **566**, 121 [1950]; A. LÜTTRINGHAUS und K. SCHOLTIS, ebenda **557**, 70 [1947]; H. GILMAN und R. H. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2048 [1941].

²⁰⁾ Vgl. E. P. KOHLER und W. D. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1073 [1933].

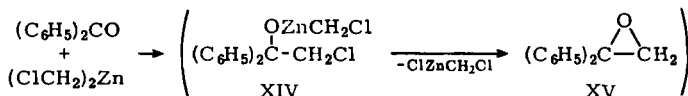
²¹⁾ Tetrahedron Letters [London] **1963**, 169; vgl. H. METZGER und K. SEELERT, Z. Naturforsch. **18b**, 335 [1963].



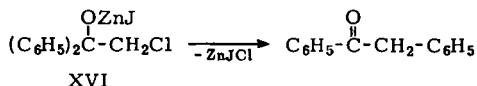
Aus demselben Grunde lassen sich Carbonylverbindungen wie *Benzophenon* mit Dimethylsulfoxonium-methylid glatt in die zugehörigen Äthylenoxyde überführen²²⁾. Demgegenüber nahm die Umsetzung von Benzophenon mit Bis-chlormethyl-zink²³⁾ einen ganz anderen Verlauf. Man isolierte außer dem Ausgangsketon eine bei 149,5° schmelzende Verbindung (15%), die der Analyse und Molgewichtsbestimmung nach formal einem Addukt von Benzophenon an Diphenylacetaldehyd entsprach. Die auf Grund des IR- und KMR-Spektrums angenehme Struktur des 2.2.4.4-Tetra-phenyl-1.3-dioxolans (XIII) konnte durch Synthese des Heterocyclus gesichert werden:



Der Weg zu XIII über die möglichen Zwischenverbindungen XIV oder XV:



ließ sich ausschließen. Nach dem Kochen einer ätherischen Lösung von Benzophenon mit dem aus Chlormethyl-diphenyl-carbinol und Methylzinkjodid bereiteten Carbinolat XVI konnte XIII im Dünnschichtchromatogramm nicht nachgewiesen werden. Stattdessen isolierte man *Desoxybenzoin* (31%)²⁴⁾ über sein Dinitrophenylhydrazon:



Eine ätherische Lösung von XV und Benzophenon lieferte beim Kochen mit Zinkchlorid ebenfalls nicht das Dioxolan XIII, sondern stattdessen 75% *Diphenylacetaldehyd* als Isomerisationsprodukt von XV.

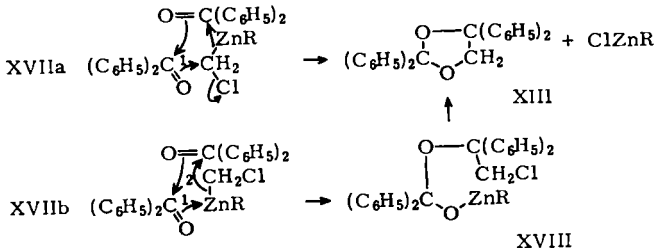
Zur Erklärung der Bildung von XIII erscheinen die folgenden beiden Formulierungsweisen einer Diskussion wert²⁵⁾:

22) E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 867 [1963].

23) Mit Dipropylzink reagiert Benzophenon sehr träge; H. GILMAN und K. E. MARPEL, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 133 [1936].

24) Ein Blindversuch zeigte, daß sich XVI unter diesen Bedingungen, auch in Abwesenheit von Benzophenon, zum Desoxybenzoin (40%) umlagerte.

25) Vgl. J. N. BRADLEY, G. W. COWELL und A. LEDWITH, J. chem. Soc. [London] **1964**, 353; **1963**, 3480.



Die Beobachtung, daß Benzophenon mit Bis-chlormethyl-zink in Äther erst nach etwa 20 Minuten unter Gasentwicklung und Selbsterwärmung reagierte, daß also die Umsetzung einer Inkubationszeit bedurfte, legt nahe, daß das allmählich entstehende Zinkchlorid dabei eine katalysierende Rolle übernimmt. Diese läßt sich zwanglos so deuten, daß sich Zinkchlorid vermöge seiner komplexbildenden Tendenz mit dem ohnehin beweglichen Chloranion des Bis-chlormethyl-zinks zum ZnCl_3 -Anion vereinigt und somit den nucleophilen Angriff des Carbonylsauerstoffs auf den Methylenkohlenstoff im Übergangskomplex XVIIa begünstigt (Pfeil 1). Die Alternative, daß der Carbonylsauerstoff primär das Metall (Pfeil 1 im Übergangskomplex XVIIb) angreift und über die Zwischenverbindung XVIII den Ring zu XIII schließt, verliert damit an Wahrscheinlichkeit, zumal ein durch Chloranion-Abspaltung begünstigter nucleophiler Angriff der $^{\ominus}\text{CH}_2$ -Gruppe auf den Carbonylkohlenstoff (Pfeil 2 in XVIIb) unverständlich bliebe.

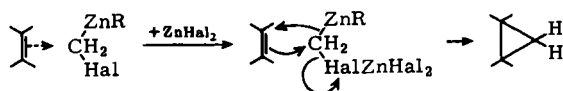
Auch die Überführung des Cyclohexens in Norcaran erfordert eine Inkubationszeit. Wurde z. B. eine konzentrierte ätherische Lösung von Bis-jodmethyl-zink und Cyclohexen auf Raumtemperatur gebracht, so beobachtete man erst nach etwa 5 Min. eine heftige Reaktion, wobei das Solvens ins Sieden geriet. Unterbrach man sie durch Abkühlen und erwärmte wiederum, so lief sie ohne Inkubationszeit weiter und klang nach 10 Min. ab. Die Beigabe von Zinkchlorid zu der früher verwendeten stark verdünnten Lösung von Bis-chlormethyl-zink und Cyclohexen in Äther erhöhte die Norcaran-Ausbeute beträchtlich, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tab. 2. Umsetzung einer 0.1 m Bis-chlormethyl-zink-Lösung mit einem 3fachen Überschuß an Cyclohexen bei 20°

Nach Min.	Norcaran-Ausb. in % (gaschromatographisch bestimmt)	
	ohne ZnCl_2	mit 4 Mol ZnCl_2 pro 1 Mol $(\text{ClCH}_2)_2\text{Zn}$
30	2.5	5
60	4.5	7
130	8	14.5
185		20
305	15	28

Da mit den gebrachten Befunden und Überlegungen der elektrophile Charakter der Einwirkung von Bis-halogenmethyl-zink auf olefinische Doppelbindungen gesichert ist und die einer Dreiringbildung vorausgehenden Anlagerungsstufen gemäß Schema A und B (S. 2148), wenn überhaupt, nur eine Nebenrolle spielen

können, bleibt als allen Tatsachen gerecht werdende Erklärungsbasis die bereits von SIMMONS-SMITH und WITTIG-SCHWARZENBACH vertretene Auffassung, die besonders die Zinkhalogenid-Katalyse verständlich macht:



Danach setzt die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff der C=C- π -Elektronen auf den Methylenkohlenstoff ein und wird durch Halogenanion-Eliminierung mittels Zinkhalogenids gefördert. Die von Elektronenübergängen begleiteten Knüpfungen und Lösungen von Bindungen zum Dreiring hin erfolgen stufenlos in einer gleitenden Umsetzung aller Reaktionspartner.

Die Untersuchungen werden fortgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A) Zur präparativen Ausgestaltung der Cyclopropanbildungsreaktion

Das verwendete *Bis-jodmethyl-zink* (I) wurde nach der bereits von G. WITTIG und F. WINGLER⁵⁾ gebrachten *Standardvorschrift* hergestellt, die auch die Cyclopropanbildung aus Olefinen und schließlich die Aufarbeitung beschreibt. Abweichungen davon sind vermerkt.

Bicyclo[6.1.0]nonan: Das bei Umsetzung von 82 mMol *Cycloocten* mit 30 mMol I entstandene Rohprodukt lieferte eine Frakt. vom Sdp.₇₆₀ 160–170° (8.0 g), die laut Gaschromatogramm aus 6.55 g *Bicyclononan* und 1.45 g *Cycloocten* bestand. Bei der Destillation an einer 10-cm-Drehbandkolonne (3000 U/Min. mit 8 theoret. Böden²⁶⁾) erhielt man 74% (bez. auf I) *Bicyclononan* vom Sdp.₇₆₀ 168°; n_D^{25} 1.4669.



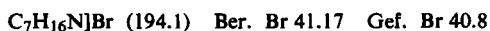
Bicyclo[3.1.0]hexan: Das Reaktionsprodukt aus 77 mMol *Cyclopenten* und 35 mMol I lieferte bei Destillation an der 10-cm-Drehbandkolonne eine Frakt. vom Sdp.₇₆₀ 48–81°, die laut Gaschromatogramm (R-Säule, Polypropylenglykol, 60°) 0.7 g *Bicyclohexan* enthielt, und eine 2. Frakt. vom Sdp.₇₆₀ 81°, die reines *Bicyclohexan* (3.04 g = 53% d. Th.) war; n_D^{25} 1.4360.



Bicyclo[2.1.0]pentan (X)

Zur Präparierung von *Cyclobuten* wurde nach S. KAARSEMAKER und J. COOPS²⁷⁾ *Cyclobutanon* hergestellt, das man gefahrlos in 80-proz. Ausbeute erhält, wenn man hochgereinigtes Keten bei –70° in nicht mehr als 250 ccm einer 1m Diazomethan-Lösung einleitet und sofort nach der Entfärbung aufarbeitet. Aus *Cyclobutanon* bereitete man nach J. D. ROBERTS und C. W. SAUER²⁸⁾ *Dimethyl-cyclobutyl-amin*. Über dessen Brommethylat wurde nach G. WITTIG und T. F. BURGER²⁹⁾ das *Cyclobuten* wie nachstehend gewonnen.

Trimethyl-cyclobutyl-ammoniumbromid: 0.22 Mol *Dimethyl-cyclobutyl-amin* wurden mit 0.30 Mol *Methylbromid* in 200 ccm absol. Äther 3 Tage bei 0° stehengelassen. Das auskristallisierte *Methobromid* wurde abgesaugt: 38 g (89% d. Th.).



²⁶⁾ Nähere Beschreibung mit Abbild. der Apparatur s. F. WINGLER, Dissertat., Univ. Heidelberg 1963, S. 65.

²⁷⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70, 1033 [1951].

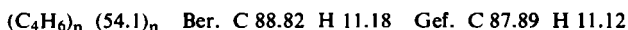
²⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

²⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960].

Cyclobuten: a) Zu einer Suspension von 48 mMol *Trimethyl-cyclobutyl-ammoniumbromid* in 20 ccm absol. Äther tropfte man bei -20° unter Stickstoff 50 mMol *Phenyllithium* in Äther und schüttelte die Mischung 3 Tage, wobei das Salz in Lösung ging. Nach Neutralisation mit 1 n HCl unter Eis/Kochsalz-Kühlung wusch man die Ätherphase bei -4° zweimal mit NaCl-Lösung (-10°) und trocknete über Natriumsulfat. Die anschließende Fraktionierung an der 10-cm-Drehbandkolonne erfolgte im Kälteraum bei -30° . Die Frakt. -2 bis $+34^{\circ}$ (2.97 g), aufgefangen in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Schlifffampulle, enthielt laut Gaschromatogramm außer Äther 1.25 g (48% d. Th.) *Cyclobuten*.

b) ²⁸⁾ 93 mMol *Trimethyl-cyclobutyl-ammoniumbromid* wurden mit 270 mMol frisch gefälltem *Silberoxyd* in 150 ccm Wasser geschüttelt. Nach Filtration wurde die Hydroxydlösung im Rotationsverdampfer eingeengt. Die konzentrierte Lösung tropfte man in einen auf 160° geheizten Kolben, leitete die entstehenden Gase im Stickstoffstrom durch 100 ccm 1 n HCl und kondensierte das bei 0° getrocknete *Cyclobuten* in einer Schlifffampulle bei -60° ; Ausb. 50% d. Th.³⁰⁾ Beide Präparate zeigten im Mischgaschromatogramm nur eine Bande (2-m-Silicagel-Säule, Retentionszeit 31.5 Min. bei 34°).

Bicyclo[2.1.0]pentan (X): 30 mMol *Cyclobuten* wurden in die auf -20° gekühlte konz. Lösung von *I* (32 mMol) getropft und das zugeschmolzene Reaktionsrohr (alle Operationen unter Stickstoff) auf 20° erwärmt; die Reaktion setzte nach 5 Min. unter ZnJ_2 -Abscheidung ein. Nach 12 Stdn. wurde der auf -10° gekühlte Rohrinhalt nach Zusatz von 20 ccm Methylcyclohexan mit eiskalter 1 n HCl neutralisiert. Aus der wäbr. Phase filtrierte man 0.25 g eines unschmelzbaren *Polymerisates* ab, das mit konz. Salzsäure ausgekocht und mit Äther behandelt wurde.



Die getrocknete organische Phase wurde an einer 30-cm-Drehbandkolonne bis zur Kolonnenkopftemperatur 35° bei einem Rücklauf von 50:1 (Abnahme 1 Tropfen/Min.) destilliert. Den Rückstand destillierte man an einer 10-cm-Drehbandkolonne (Rücklauf 60:1, Abnahme 0.5 g/2 Stdn.). Die 1. Frakt. vom Sdp. $34-40^{\circ}$ (1.8 g) enthielt laut Gaschromatogramm 0.13 g und die 2. Frakt. vom Sdp. $40-45.5^{\circ}$ (1.1 g) 0.85 g Bicyclopentan; Ausb. also 47%, bez. auf Cyclobuten.

Die 2. Frakt. wurde zusammen mit 0.01 ccm flüss. Trimethylamin eingeschmolzen, um das vorhandene *Methyljodid* als Trimethylammoniumjodid abzutrennen. Nach dem Zentrifugieren der bei 0° über Nacht aufbewahrten und auf -10° gekühlten Mischung wurde die klare Lösung zweimal präparativ gaschromatographisch an der Q-Säule (Apiezon-Hochvakuumfett) bei 40° gereinigt und das *Bicyclopentan* mit Magnesiumsulfat als Trockenmittel aufbewahrt. Reinausb. an der Verbindung vom Sdp. 45.5° , n_D^{20} 1.4220, 29%, bez. auf Cyclobuten. Wegen ihrer Flüchtigkeit wurde sie nicht analysiert. Sie stimmte im Siedepunkt, Brechungsindex und IR-Spektrum überein mit den Daten von R. CRIGEE und A. RIMMELIN³¹⁾; ihr KMR-Spektrum zeigte die von J. P. CHESIK³²⁾ angegebenen Signale.

1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopropan: 30 mMol isomerenfreies *Tetramethyläthylen* lieferte bei der Umsetzung mit 40 mMol *I* (Rückflußkühler auf -30° gehalten) und nach der Destillation an der 10-cm-Drehbandkolonne eine Frakt. vom Sdp. $50-70^{\circ}$ (0.29 g), die laut Gaschromatogramm 0.23 g Tetramethylcyclopropan enthielt, und eine 2. Frakt. vom Sdp. $70-72^{\circ}$ (2.3 g)

³⁰⁾ Inzwischen erschien eine Arbeit von M. HANACK und H. EGGENSBERGER (Chem. Ber. 96, 1346 [1963]), die *Cyclobuten* durch Hofmann-Abbau des Trimethyl-cyclobutyl-ammoniumhydroxydes in 70-proz. Ausbeute erhalten konnten.

³¹⁾ Chem. Ber. 90, 414 [1957].

³²⁾ J. Amer. chem. Soc. 84, 3250 [1962].

an gaschromatographisch reinem *Tetramethylcyclopropan*; Reinausb. 78%, bez. auf Tetramethyläthylen; n_D^{25} 1.3985³⁾.

C_7H_{14} (98.2) Ber. C 85.62 H 14.38 Gef. C 85.28 H 14.51

cis/trans-1.2-Diäthyl-cyclopropan

cis/trans-Hexen-(3): Zu einer Suspension von 0.2 Mol *n-Propyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (dargestellt aus *n-Propylbromid* und *Triphenylphosphin* in siedendem Benzol, Schmp. 232–234°) in 300 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren bei 0° innerhalb von 10 Min. 0.2 Mol *Butyllithium* in 160 ccm Äther, rührte noch 2 Stdn. bei 0° und tropfte zu der roten Lösung bei 0° innerhalb von 10 Min. 0.25 Mol *Propionaldehyd* in 100 ccm absol. Äther. Nach 10 Min. hydrolysierte man die Mischung, fügte noch 100 ccm Äther hinzu und destillierte aus der Ätherphase das Solvens nach Zusatz von 10 ccm *Methylcyclohexan* an einer 80-cm-Kolonnen ab. Der Rückstand wurde nach weiterer Zugabe von 10 ccm *Methylcyclohexan* an einer 30-cm-Drehbandkolonne bei einem Rücklauf von 30 : 1 fraktioniert. Von den erhaltenen 3 Fraktionen enthielt die zweite vom Sdp. 60–66° (1.43 g) 1.09 g und die dritte vom Sdp. 66–90° (13.2 g) 11.1 g *cis/trans-Hexen-(3)*; Rohausb. 74% d. Th. Aus der dritten Frakt. waren unter Zusatz von 3 ccm *Xylol* durch erneute Destillation an der 30-cm-Drehbandkolonne 9.2 g (56% d. Th.) an *cis/trans-Hexen* vom Sdp.₇₆₀ 67°, n_D^{25} 1.3920, rein erhältlich³³⁾.

cis/trans-1.2-Diäthyl-cyclopropan: Das aus 7.2 mMol *cis/trans-Hexen-(3)* und 10 mMol *I* entstandene Reaktionsprodukt wurde an einer 10-cm-Drehbandkolonne bis auf 1.7 g konzentriert. Das Gaschromatogramm (2-m-C-Säule (Silikonöl), 66°) zeigte 3 Verbindungen mit den Retentionszeiten 5.8, 10.5 und 13.8 Min. Bei der gaschromatographischen Trennung erhielt man *Hexen-(3)* vom Sdp. 67°, 20% *trans-1.2-Diäthyl-cyclopropan* vom Sdp. 86.5°, n_D^{25} 1.3940, und 73% *cis-1.2-Diäthyl-cyclopropan* vom Sdp. 93.5°, n_D^{25} 1.4025³⁾.

C_7H_{14} (98.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.34 H 14.71

sek.-Butyl-cyclopropan

*3-Methyl-penten-(1)*³⁴⁾: 0.24 Mol käufliches *3-Methyl-pentanol-(2)* rührte man in eine Suspension von 0.29 Mol *Natriumhydrid* in 200 ccm absol. Äther innerhalb von 10 Min. ein und kochte 4 Stdn. Unter Kühlen wurden nun vorsichtig 0.29 Mol *Schwefelkohlenstoff* in 30 Min. zugetropft und nach 10 Min. Kochen 0.29 Mol *Methyljodid* in 10 Min. Nach abschließendem 3stdg. Kochen tropfte man soviel Wasser hinzu, bis der Bodenkörper gelöst war, und befreite die Ätherphase vom Solvens. Die Destillation an einer 10-cm-Kolonnen (V2A-Spiralen) ergab das *Methylxanthogenat* vom Sdp._{0.4} 50–53°; Ausb. 32 g (71% d. Th.). — Zur Pyrolyse wurden 0.14 Mol *Xanthogenat* über eine 10-cm-Kolonnen (V2A-Spiralen) in eine auf –30° gekühlte Vorlage destilliert. Das Zersetzungsprodukt wurde nach Zusatz von 10 ccm *Methylcyclohexan* mit eiskalter konz. Kalilauge ausgeschüttelt und an der 30-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Die erste Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 50–54° (2.2 g) war laut Gaschromatogramm reines *3-Methyl-penten-(1)*, zu dem durch präparative Gaschromatographie der zweiten Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 54–68° (3.13 g) weitere 1.7 g hinzutreten; Reinausb. 34% d. Th. vom Sdp. 54°, n_D^{25} 1.3812³⁵⁾. — Die drei olefinischen Protonen absorbierten im KMR-Spektrum bei ca. 3.57 τ und 5 τ , das Methinproton bei ca. 8 τ , die beiden Methylenprotonen bei ca. 8.7 τ und die sechs Methylprotonen bei ca. 9.1 τ in einem Verhältnis 3 : 1 : 2 : 6.

sek.-Butyl-cyclopropan: Das aus 7.2 mMol *3-Methyl-penten-(1)* und 10 mMol *I* resultierende Produkt ergab bei der präparativ-gaschromatographischen Abtrennung *sek.-Butyl-cyclopropan* (82%, gaschromatographisch bestimmt) vom Sdp. 89.5°, n_D^{25} 1.4005, Retentionszeit

³³⁾ Vgl. K. N. CAMPBELL und L. T. EBY, J. Amer. chem. Soc. 63, 216 [1941].

³⁴⁾ Nach der TSCHUGAEFF-Methode, vgl. H. R. NACE, Org. Reactions 12, 57 [1962].

³⁵⁾ Vgl. C. E. BOORD und Mitarbb., Ind. Engng. Chem. 41, 615 [1949].

12.0 Min. (2-m-C-Säule, 66°). Das KMR-Spektrum zeigte Signale bei 8.4 bis 8.8 τ für die beiden Methylenprotonen, bei ca. 9.1 τ für die Methylprotonen und von 9.4 bis 10.1 τ für die Cyclopropanprotonen.

C_7H_{14} (98.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.33 H 14.44

*Norcaren und Tricyclo[5.1.0.0^{2.4}]octan*³⁶⁾: Nach Umsetzung von 75 mMol *Cyclohexadien* mit 25 mMol *I* erhielt man bei der Destillation an der 10-cm-Drehbandkolonne 3 Fraktionen, von denen die erste vom Sdp. 85–115° (2.2 g) laut Gaschromatogramm 1.32 g *Norcaren* enthielt, die zweite vom Sdp. 115–120° (1.5 g) schwach (1.4 %) durch *Norcaren* verunreinigtes *Norcaren* (1.47 g) war und die dritte vom Sdp. 120–145° (1.0 g) aus 0.21 g *Norcaren* und 0.79 g *Tricyclooctan* bestand. Zur Reingewinnung wurden die Fraktionen 1 und 2 unter Zusatz von 2 ccm Xylol an der 10-cm-Drehbandkolonne destilliert; Ausb. an *Norcaren* vom Sdp.₇₆₀ 115°, n_D^{25} 1.4775, 54 %, bez. auf I.

C_7H_{10} (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.42 H 10.72

Das gaschromatographisch gereinigte *Tricyclooctan* zeigte den Sdp.₇₆₀ 143°, n_D^{25} 1.4805.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.66 H 11.15

Im KMR-Spektrum absorbierte *Norcaren* bei ca. 9.3 und 8.8 τ (Cyclopropanprotonen), bei 8.1 τ (Methylenprotonen) und bei 3.9 bzw. 4.6 τ (olefinische Protonen) im Verhältnis 2 : 2 : 4 : 1 : 1. *Tricyclooctan* absorbierte von 8.6 bis 9.7 τ (Cyclopropanprotonen) und bei 8.3 τ (Methylenprotonen) im Verhältnis 8 : 4.

*Bicyclo[3.1.0]hexen-(2) und Tricyclo[4.1.0.0^{2.4}]heptan*³⁶⁾: Bei der Umsetzung von 144 mMol *Cyclopentadien* mit 35 mMol *I* wurde der Rückflußkühler auf –30° gehalten. Die bei Destillation an der 10-cm-Drehbandkolonne erhaltene 1. Frakt. vom Sdp. 42–80° (3.0 g) enthielt laut Gaschromatogramm 2.6 g *Bicyclohexen*, die 2. Frakt. vom Sdp. 80–100° (1.6 g) bestand aus 0.1 g *Bicyclohexen* und 1.5 g *Tricycloheptan* und die 3. Frakt. vom Sdp.₁₆ 63° (1.0 g) war reines *Dicyclopentadien*. Eine erneute Destillation der Frakt. 1 und 2 an der 10-cm-Drehbandkolonne unter Zusatz von 2 ccm Xylol lieferte 2.4 g (43 %) *Bicyclohexen* vom Sdp. 74°, n_D^{25} 1.4500, und 1.0 g (30 %) *Tricycloheptan*, Ausbeuten bez. auf I, vom Sdp. 103°, n_D^{25} 1.4581.

C_6H_8 (80.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.04 H 9.81

C_7H_{10} (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.28 H 10.91

Im KMR-Spektrum absorbierte *Bicyclohexen* bei 9.25, 10.25 und 8.35 τ (Cyclopropanprotonen), bei 7.7 τ (Methylenprotonen) und bei 4.0 bzw. 4.7 τ (olefinische Protonen) im Verhältnis 1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1. *Tricycloheptan* absorbierte von 8.4 bis 10.1 τ (Cyclopropanprotonen) und bei 8.05 τ (Methylenprotonen) im Verhältnis 8 : 2.

Hydrierung des Bicyclohexens: 1.2 mMol *Bicyclohexen* wurden in 10 ccm Methanol mit 70 mg Palladium/Tierkohle bis zum Stillstand der H_2 -Aufnahme (1.9 mMol) hydriert. Nach Filtration und Zusatz von 10 ccm Wasser wurde mit *n*-Pentan ausgeschüttelt und die organische Phase an der 30-cm-Drehbandkolonne auf 2 ccm konzentriert, die durch Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Verbindungen *Bicyclohexan* und *Cyclohexan* enthielten. Aus dem Verhältnis der Flächen der Banden wie 1 : 1.4 (3-m-R-Säule, 46°) berechnete sich die H_2 -Aufnahme zu 1.96 mMol. Das *Cyclohexan* konnte im analytischen Gaschromatographen in drei Portionen zu je 7 mg an der 3-m-R-Säule vom *Bicyclohexan* abgetrennt und in CCl_4 aufgefangen werden. Das IR-Spektrum war mit einem Vergleichsspektrum deckungsgleich.

³⁶⁾ W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, *Angew. Chem.* **75**, 27 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 115 [1963], erhielten dieselben Kohlenwasserstoffe aus *Cyclohexadien* bzw. *Cyclopentadien* mit CuBr-katalytisch zersetztem Diazomethan.

Da nach einem Kontrollversuch eine Probe von *Bicyclohexan* bei der analog durchgeführten Hydrierung unverändert zurückzugewinnen war, muß die Hydrierung von *Bicyclohexen* z. T. in 1.4-Position des „konjugierten Systems“ erfolgt sein³⁷⁾.

5-Oxa-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]/heptan: Die Umsetzung von 100 mMol *Furan* mit 50 mMol *I* lieferte das gaschromatographisch gereinigte Produkt vom Sdp.₇₆₀ 123°, n_D^{25} 1.4565, in 19-proz. Ausb.³⁸⁾.

C_6H_8O (96.1) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.13 H 8.29

Vinylcyclopropan und *Bicyclopropyl*: Nach Zutropfen von 88 mMol konz. *I*-Lösung zu 370 mMol *Butadien* bei -10° unter Stickstoff erwärmte man das verschlossene Rohr auf 20° und mäßigte die nach 5 Min. einsetzende heftige Reaktion durch Kühlen in Aceton/Trockeneis. Am anderen Morgen wurde die auf -10° gekühlte Mischung mit 1 *n* HCl neutralisiert und die Ätherphase vom Solvens durch Destillation an der 30-cm-Drehbandkolonne bis zur Kolonnenkopftemperatur 36° bei einem Rücklauf von 60:1 befreit. Der Rückstand (kein Cyclopenten im Gaschromatogramm) lieferte an der 10-cm-Drehbandkolonne nach Zusatz von 2 ccm Methylcyclohexan 2 Frakt. vom Sdp. $36-40^\circ$ (1.45 g) und vom Sdp. $40-76^\circ$ (0.7 g), die 0.99 g *Vinylcyclopropan* enthielten. Die 2. Frakt. enthielt 0.14 g *Bicyclopropyl*, während die 3. Frakt. vom Sdp. 76° (2.7 g) reines *Bicyclopropyl* war, n_D^{25} 1.4225³⁹⁾.

C_6H_{10} (82.2) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.60 H 11.89

Durch dreimalige Gaschromatographie der 1. Frakt. an der Q-Säule erhielt man reines *Vinylcyclopropan* vom Sdp._{40°} n_D^{25} 1.4110³⁹⁾.

C_5H_8 (68.1) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.16 H 12.27

B) Versuche zum Chemismus der Cyclopropanbildung

Photolyse von Diazomethan und Bis-jodmethyl-quecksilber in Gegenwart von Cyclohexen

Diazomethan: Eine Lösung von 30 mMol *Diazomethan* und 30 ccm *Cyclohexen* in 30 ccm absol. Äther wurde unter Stickstoff im Quarzkolben bis zur Entfärbung (ca. 3 Stdn.) mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Nach Konzentrierung an einer 30-cm-Drehbandkolonne auf 2 g zeigte das Gaschromatogramm an einer 3-m-R-Säule bei 95° neben der Bande für *Cyclohexen* noch drei weitere, die durch Vergleich der Retentionszeiten und durch Mischchromatogramme dem 3- bzw. 4-Methyl-cyclohexen (8.8 Min.), dem 1-Methyl-cyclohexen (12.3 Min.) und dem *Norcaran* (14.3 Min.) zugeordnet werden konnten. Eine Trennung der beiden isomeren 3- und 4-Methyl-cyclohexene (Ausb. 3.8%) gelang nicht; die Ausb. an 1-Methyl-cyclohexen betrug 0.78% und an *Norcaran* 3.8%.

Das für Vergleichszwecke eingesetzte 1-Methyl-cyclohexen war von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz, geliefert. Die Mischung der 3- und 4-Methyl-cyclohexene wurde nach J. B. SENDERENS⁴⁰⁾ aus 1-Methyl-cyclohexanol-(3) hergestellt; sie destillierte an der Drehbandkolonne bei $103-104^\circ$.

Bis-jodmethyl-quecksilber: Aus 11 mMol Quecksilberjodid und 25 mMol *Diazomethan* in 25 ccm absol. Dioxan bereitetes *Bis-jodmethyl-quecksilber*²⁾ wurde in einem Quarzkolben i. Ölpumpenvak. vom Dioxan befreit und nach Zusatz von 20 ccm *Cyclohexen* (unter Stick-

37) Vgl. R. W. KIERSTEAD, R. P. LINSTAD und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1952, 3610.

38) Vgl. E. MÜLLER, H. KESSLER, H. FRICKE und H. SUHR, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1047.

39) C. G. OVERBERGER und G. W. HALEK, J. org. Chemistry 28, 867 [1963].

40) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 154, 1169 [1912].

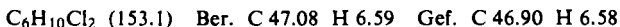
stoff) 2 Tage unter Rühren photolysiert. Man mußte die Position der Lampe mehrfach wechseln, da sich an der Kolbenwand ein schwarzer Belag bildete. Nach Filtration ⁴¹⁾ destillierte man die Lösung bei 12 Torr in eine auf -60° gekühlte Vorlage, deren Inhalt an der 30-cm-Drehbandkolonne auf 1.05 g konzentriert und wie oben gaschromatographisch untersucht wurde. Durch Vergleich der Retentionszeiten konnten ebenfalls 3- und 4-Methyl-cyclohexen (0.66%), 1-Methyl-cyclohexen (0.3%) und Norcaran (0.5%) nachgewiesen werden.

Cyclohexen und Bis-jodmethyl-zink (I) in Gegenwart von tert.-Butylalkohol: Zu 50 mMol einer konz. Lösung von I in 35 ccm Äther fügte man bei -10° 100 mMol tert.-Butylalkohol und erwärmte nach Zugabe von 100 mMol Cyclohexen die Mischung auf 20° . Tags darauf wurde sie wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation an der 30-cm-Drehbandkolonne gingen neben Äther, Methyljodid und tert.-Butylalkohol 0.9 g (9.4%) Norcaran über (gaschromatographisch nachgewiesen). Es hinterließ kein Destillationsrückstand.

Zur Kontrolle wurden 5 mMol einer Lösung von I in Äther bei -10° mit 10 mMol tert.-Butylalkohol — aber in Abwesenheit von Cyclohexen — umgesetzt, innerhalb von 10 Min. auf 20° erwärmt und sofort mit absol. Äther auf 21 ccm verdünnt. Die Jodtitration eines aliquoten Teiles ergab, daß etwa 1.5 mMol an I inzwischen alkoholysiert waren.

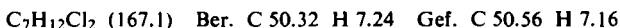
trans-1.2-Bis-(β -chlor-äthyl)-cyclopropan (VI)

Zur Synthese von *trans-1.6-Dichlor-hexen-(3)* (V) ging man vom bekannten *Dihydro-muconsäure-dimethylester* vom Sdp.₁₃ 121° ⁴²⁾ aus, der aus Dihydromuconsäure und Diazomethan bereitet war und *trans*-Konfiguration (IR-Spektrum mit starker Bande bei 970/cm) besitzt. Zu seiner Reduktion wurden 145 mMol *Dimethylester* zu einer Suspension von 10 g *Lithiumalanat* in 400 ccm Äther bei 0° getropft. Nach 2stdg. Kochen zersetzte man vorsichtig mit Wasser, fügte 200 ccm gesätt. Seignettesalz-Lösung hinzu und extrahierte die abgetrennte wäbr. Phase 3 Tage mit Äther. Die vereinigten Ätherphasen lieferten 75% d. Th. *Hexen-(3)-diol-(1.6)* vom Sdp._{0.6} 107° , n_D^{25} 1.4740. — 50 mMol davon tropfte man unter Kühlen und Rühren zu 15 g frisch über Leinöl dest. *Thionylchlorid*, gab nach 2 Stdn. einige Tropfen Pyridin hinzu und erwärmte die Mischung 3 Stdn. auf 60° . Die Aufarbeitung nach Behandlung mit Wasser lieferte 92% *1.6-Dichlor-hexen-(3)* vom Sdp.₁₃ 80° , n_D^{25} 1.4745.



Nach dem IR-Spektrum (starke Bande bei 970/cm) lag V in der *trans*-Konfiguration vor. Das KMR-Spektrum stimmte ebenfalls mit der Struktur V überein.

Umsetzung zum Cyclopropan: Zu einer wie üblich auf $1/5$ ihres Vol. eingeengten Lösung von 30 mMol *Bis-chlormethyl-zink* in ursprünglich 110 ccm absol. Äther tropfte man bei -10° 20 mMol *trans-1.6-Dichlor-hexen-(3)* (V), rührte die Mischung bei 15° (wobei sich zwei Phasen bildeten), engte nach 12 Stdn. auf die Hälfte des Vol. ein und erwärmte 2 Stdn. auf 40° . Nach Zusatz von 25 ccm Äther hydrolysierte man, neutralisierte mit 1*n* HCl und schüttelte viermal mit je 50 ccm Wasser aus. Nach Verjagen des Solvens aus der Ätherphase an einer 10-cm-Kolonne (Glasperlenfüllung) enthielt der Rückstand (3.6 g) laut Gaschromatogramm 3.15 g (94%) *trans-1.2-Bis-(β -chlor-äthyl)-cyclopropan* (VI), das bei der Destillation 2.88 g (86%) vom Sdp.₁₃ 94° , n_D^{25} 1.4780, lieferte.



Das Gaschromatogramm an einer 3-m-R-, 2-m-K-(Polyäthylenglykol) und 2-m-Q-Säule zeigte, daß die Fraktion einheitlich VI war; Retentionszeit an der 3-m-R-Säule bei 184° : 17.6 Min. In Übereinstimmung mit der symmetrischen Cyclopropan-Struktur VI steht das

⁴¹⁾ Vorsicht, da Bis-jodmethyl-quecksilber die Haut unter Blasenbildung stark angreift und die entstehenden flüchtigen Quecksilberverbindungen äußerst giftig sind.

⁴²⁾ H. MEYER, Mh. Chem. 22, 799 [1901].

KMR-Spektrum; die vier Chlormethylprotonen absorbieren bei 6.45 τ , die vier Methylenprotonen bei 8.3 τ und die vier Cyclopropanprotonen zwischen 9 und 9.8 τ im Verhältnis 4 : 4 : 4.

trans-1.2-Bis-[\beta-jod-äthyl]-cyclopropan

Zur Synthese des *trans-1.6-Dijod-hexen-(3)* wurde eine Lösung von 34 mMol *Hexen-(3)-diol-(1.6)* in 10 ccm Pyridin innerhalb 1 Stde. bei -5° in eine bei -10° hergestellte Lösung von 69 mMol *p-Toluolsulfochlorid* in 40 ccm trockenem Pyridin eingerührt und die Mischung nach Auftauen auf Raumtemperatur auf 50 g Eis gegossen. Das bei Zugabe von 20 ccm Eiswasser sich abscheidende *Hexendiol-bis-tosylat* wurde auf Ton abgepreßt; Schmp. $79-80^\circ$; Ausb. 46% d. Th. — 6.6 g davon wurden mit 10 g *Natriumjodid* in absol. Aceton 5 Stdn. gekocht. Nach Filtration und Abziehen des Acetons i. Vak. behandelte man den in Äther aufgenommenen Rückstand mit Natriumthiosulfat-Lösung und engte die Ätherphase ein, wonach das auskristallisierte *trans-1.6-Dijod-hexen-(3)* aus Petroläther (40°) durch Abkühlen auf -60° gereinigt wurde; Schmp. 32° ; Ausb. 95% d. Th. Die Verbindung war luft- und lichtempfindlich.

$C_6H_{10}J_2$ (336.0) Ber. C 21.45 H 3.00 Gef. C 21.88 H 3.05

Die Bande bei 970/cm im IR-Spektrum sprach für die *trans*-Konfiguration des Olefins.

Umsetzung zum Cyclopropan: In eine bis zum Verschwinden der Trübung eingeeengte und auf -10° gekühlte Lösung von 70 mMol *Chlormethylzinkchlorid* in ursprünglich 140 ccm Äther tropfte man 30 mMol *trans-1.6-Dijod-hexen-(3)* in 10 ccm absol. Äther; über Nacht (Raumtemperatur) schied sich Zinkchlorid aus. Nach Einengen auf die Hälfte des Vol. erwärmte man die Lösung 3 Stdn. auf 40° , zersetzte sie mit 12 mMol verd. Salzsäure und schüttelte nach Zusatz von 50 ccm Äther mit Wasser solange aus, bis keine Halogenionen mehr nachzuweisen waren. Im Waschwasser wurden durch Titration mit KJO_3 nach R. LANG⁴³⁾ 5.3 mMol *Jodionen* nachgewiesen, die auf partiellen Jod-Chlor-Austausch im Dijodhexen zurückzuführen sind. — Das vom Äther unter Stickstoff und Lichtausschluß befreite Öl wurde in 15 ccm Aceton unter Stickstoff mit 1 g *Natriumjodid* 6 Stdn. gekocht und der nach Filtration und Verjagen des Acetons in 20 ccm Äther aufgenommene Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt. Da das verbleibende Öl der Ätherphase (7.8 g) nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde es in 20 ccm absol. Äther unter Stickstoff in eine Suspension von 80 mMol *Lithiumalanat*⁴⁴⁾ in 50 ccm Äther bei -10° im Laufe von 30 Min. eingerührt und 2 Stdn. gekocht. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser über einen Tropftrichter mit Druckausgleich zu der auf -10° gekühlten Lösung (wobei der Rückflußkühler auf -40° gehalten wurde) säuerte man mit verd. Salzsäure an und wusch neutral. Der Äther wurde an der 30-cm-Drehbandkolonne abdestilliert und der Rückstand (2.5 g) gaschromatographisch an der 2-m-C-Säule untersucht. Die drei Banden konnten durch Vergleich der Retentionszeiten dem *Hexen-(3)* (5.8 Min., 66°), dem *trans-1.2-Diäthyl-cyclopropan* (10.5 Min., 66° , Ausb. 67%) und dem *cis-1.2-Diäthyl-cyclopropan* (13.8 Min., 66° , Ausb. 0.9%) zugeordnet werden. Die Bande mit der Retentionszeit des sek.-Butyl-cyclopropans (12.0 Min., 66°) trat erst bei Zusatz dieses Kohlenwasserstoffs auf. Die präparative Trennung lieferte 1.2 g *trans-1.2-Diäthyl-cyclopropan* vom Sdp. 86.5° , n_D^{25} 1.3940.

C_7H_{14} (98.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.25 H 14.28

Das IR- und KMR-Spektrum waren mit denen des aus *Hexen-(3)* und I präparierten *trans-1.2-Diäthyl-cyclopropans* deckungsgleich.

⁴³⁾ Z. anorg. allg. Chem. **144**, 75 [1925].

⁴⁴⁾ Zur Dehalogenierung von Alkylhalogeniden s. J. E. JOHNSON, R. H. BLIZZARD und H. W. CARHART, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3664 [1948].

Zur Umsetzung von *cis*-1.4-Dichlor-buten-(2) (IX): Zu 0.18 Mol *Bis*-chlormethyl-zink in 130 ccm Äther ließ man unter Rühren bei -10° 0.11 Mol IX vom Sdp.₁₃ 43° , n_D^{25} 1.4888,⁴⁵⁾ tropfen, konzentrierte nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur auf ca. 60 ccm und erwärmte 5 Stdn. auf 40° . Nach Zusatz von 50 ccm Methylenchlorid wurde wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt lieferte bei der Destillation über eine 1-m-Kolonne (Glasspiralenfüllung) bei 13 Torr vier Frakt. vom Sdp. $38-48^{\circ}$ (4.3 g), $48-70^{\circ}$ (4.3 g), $72-82^{\circ}$ (1.1 g) und $84-100^{\circ}$ (2.9 g). In der 1. Frakt. ließ sich gaschromatographisch *trans*-1.4-Dichlor-buten-(2) (VIII) nachweisen. Aus der 4. Frakt., die sich als ein Gemisch von vier Verbindungen erwies, konnten durch zweimalige präparative Gaschromatographie (an der Q- und K-Säule) 9% (bez. auf 1.2-Dichlor-buten-(2)) 1.2-*trans*-*Bis*-[β -chlor-äthyl]-cyclopropan (VI) vom Sdp.₇₆₀ 215° , n_D^{25} 1.4780, abgetrennt werden, das mit dem oben erhaltenen Präparat im IR- und KMR-Spektrum deckungsgleich war.

$C_7H_{12}Cl_2$ (167.1) Ber. C 50.32 H 7.24 Gef. C 50.33 H 7.02

1-Morpholino-1-phenyl-cyclopropan: Zu 45 mMol einer konz., auf -10° gekühlten Lösung von I gab man 32 mMol frisch dest. 1-Morpholino-1-phenyl-äthylen⁴⁶⁾ und erwärmte die Mischung nach 10 Min. auf 20° (Abscheidung von ZnJ_2). Nach 1 Stde. hydrolysierte man, saugte den Niederschlag sofort ab und befreite die Ätherphase i. Vak. vom Solvens. Rohausb. an Cyclopropanderivat⁴⁷⁾ vom Schmp. $51-54^{\circ}$ 78%, bez. auf eingesetztes Olefin. Schmp. $54-56^{\circ}$ (aus Dimethylformamid/Wasser).

$C_{13}H_{17}NO$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89 Gef. C 77.03 H 8.56 N 7.07

Benzalacetophenon und *Dimethylzink*: Lösungen von 15 mMol *Benzalacetophenon* in 30 ccm absol. Äther und von 15.1 mMol *Dimethylzink* in 11 ccm Petroläther wurden nach ihrer Vereinigung 24 Stdn. gekocht. Nach Hydrolyse und Neutralisation mit 1*n* HCl wurde die mit 10 g Aluminiumoxyd (Brockmann) versetzte, getrocknete Ätherphase vom Solvens befreit und der Rückstand über 400 g Aluminiumoxyd stufenlos chromatographiert. Beim Übergang vom Cyclohexan zum Benzol wurden 45% (bez. auf Acetophenon) β -Methyl- β -phenyl-propiofenon vom Schmp. $70-71^{\circ}$ eluiert; Schmp. 73.5° aus Ligroin (Mischprobe mit Vergleichspräparat⁴⁸⁾).

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19 Gef. C 85.46 H 7.10

Benzol/Methylenchlorid eluierte 0.24 g der Verbindung XI vom Schmp. $120-122^{\circ}$ (aus Ligroin 122°).

$C_{31}H_{28}O_2$ (432.6) Ber. C 86.08 H 6.53 Gef. C 86.32 H 6.69

Das IR-Spektrum zeigte zwei Carbonylbanden bei 1660 und 1672/cm und die erwartete Bande für die CH_3 -Gruppe bei 1375/cm.

Benzalacetophenon und *Bis*-jodmethyl-zink: Zu 60 mMol konz., klarer Lösung von I fügte man bei -10° 100 mMol *Benzalacetophenon* in 50 ccm absol. Äther und zog danach ca. 30 ccm Äther i. Vak. ab. Beim Erwärmen auf 20° trat eine orange Färbung auf, die nach 2 Tagen verblaßte. Nun erwärmte man die Mischung 5 Stdn. auf 40° , wonach sie nicht mehr mit Jod reagierte. Nach Hydrolyse und Neutralisation kristallisierten aus dem Rückstand der Ätherphase 9 g *Benzalacetophenon* aus (Schmp. 57° aus Ligroin; Mischprobe), von dem

⁴⁵⁾ L. H. AMUNDSEN, R. H. MAYER, L. S. PITTS und L. A. MALENTACCHI, J. Amer. chem. Soc. 73, 2118 [1951].

⁴⁶⁾ S. HÜNIG, K. HÜBNER und E. BENZING, Chem. Ber. 95, 931 [1962].

⁴⁷⁾ Die Konstitution der Verbindung wurde von E. WISKOTT, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1963, bewiesen.

⁴⁸⁾ E. P. KOHLER, Amer. chem. J. 38, 511 [1907].

abgesaugt wurde. Durch zweimalige Chromatographie an Silicagel (4 × 40 cm-Säule) wurden beim stufenlosen Übergang von Cyclohexan zu Benzol außer 1.1 g eines unaufgeklärten Öles (1. Frakt.) und 5 g Benzalacetophenon (3. Frakt.) 1.12 g *1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopropan* (XII) (2. Frakt.) vom Schmp. 43° eluiert. Der Misch-Schmp. der bei 44.5–45° (aus Petroläther) schmelzenden Verbindung mit einem Vergleichspräparat⁴⁹⁾ blieb ohne Depression. Reinausb. 3.8%, bez. auf Benzalacetophenon.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.61 H 6.17

Benzophenon und Bis-chlormethyl-zink

2.2.4.4-Tetraphenyl-1.3-dioxolan (XIII): Zu 46 mMol *Bis-chlormethyl-zink* in 30 ccm Äther fügte man bei –10° 50 mMol *Benzophenon* in 30 ccm absol. Äther, engte die Mischung bei 12 Torr auf das ursprüngliche Vol. (30 ccm) ein und erwärmte sie auf 20°, wobei sie eine intensiv gelbe Farbe annahm. Nach ca. 20 Min. setzte die Reaktion unter Erwärmung, Gasentwicklung und Zinkchlorid-Abscheidung ein. Am anderen Morgen wurde unter Zusatz von 50 ccm Äther und 9 ccm 1*n* HCl mit Wasser behandelt, die getrocknete Ätherphase unter Zugabe von 20 g Silicagel i. Vak. vom Solvens befreit, und aus dem Silicagel-Rückstand wurden auf einer Silicagel-Säule (3.5 × 40 cm) mit Petroläther (40–60°) 70 mg eines unaufgeklärten Öles eluiert. Bei der anschließenden stufenlosen Chromatographie eluierten Cyclohexan/Benzol nacheinander 1.4 g XIII⁵⁰⁾ vom Schmp. 143–145°, 2 g eines nicht näher untersuchten Öles und 3.5 g Benzophenon (Mischprobe). XIII schmolz aus Ligroin bei 149.5°; Reinausb. 11.6%, bez. auf eingesetztes Benzophenon.

$C_{27}H_{22}O_2$ (378.5) Ber. C 85.68 H 5.86 Gef. C 85.66 H 5.75

Mol.-Gew. 372 (Osmometer)

Das IR-Spektrum zeigte ein für die cyclische Gruppierung C–O–C–O–C charakteristisches Dublett⁵¹⁾ bei 1070/cm und 1080/cm. Im KMR-Spektrum betrug das Verhältnis der aromatischen (2.4 bis 3.2 τ) zu den aliphatischen (5.0 τ) Protonen 2:2.

Zum Konstitutionsbeweis wurde eine Lösung von 0.3 mMol XIII in 2 ccm Eisessig mit 1 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* unter Stickstoff 10 Min. auf 100° erhitzt und nach Zusatz von 10 ccm Wasser ausgeäthert. Das vom Solvens befreite Öl wurde in 2 ccm Äthanol mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin umgesetzt, wobei man 50 mg (51%) *Diphenylacetaldehyd*-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 147–148° (aus Äthanol, Mischprobe) erhielt. Aus dem Filtrat isolierte man nach Zugabe weiterer Dinitrophenylhydrazin-Lösung 53% *Benzophenon*-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 238° (aus Essigester, Mischprobe).

Vergleichspräparat: 5 mMol *1.1-Diphenyl-äthylenglykol* vom Schmp. 121° wurden in 3 ccm trockenem Pyridin mit 20 mMol *Benzophenondichlorid* 1 Stde. auf 80° erwärmt. Das nach Zusatz von 10 ccm Äther und nach Behandeln mit Wasser aus der Ätherphase gewonnene Öl lieferte beim stufenlosen Chromatographieren an Silicagel mit Cyclohexan/Benzol 31 mg XIII, das nach Umkristallisieren aus Ligroin im Gemisch mit dem obigen Produkt bei 148 bis 149° ohne Depression schmolz.

Benzophenon und Chlormethyl-diphenyl-jodzink-carbinolat (XVI): Zu einer Lösung von 10 mMol *Benzophenon* und 10 mMol *Chlormethyl-diphenyl-carbinol*⁵²⁾ in 20 ccm absol.

⁴⁹⁾ R. J. MOHRBACHER und N. H. CROMWELL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 401 [1957]; nach Chromatographie des Vergleichspräparates über Aluminiumoxyd schmolz es (übereinstimmend mit der Originalverbindung) um 12° höher als von den Autoren angegeben.

⁵⁰⁾ Bei Einwirkung von 4 Mol Benzophenon auf 1 Mol *Bis-chlormethyl-zink* stieg die Ausbeute an XIII auf 20%, bez. auf *Bis-chlormethyl-zink*.

⁵¹⁾ H. TSCHAMLER und R. LEUTNER, Mh. Chem. **83**, 1502 [1952].

⁵²⁾ A. KLAGES und J. KESSLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1753 [1906].

Äther tropfte man eine Lösung von 10 mMol *Methylzinkjodid*⁵³⁾ in Toluol, wobei Methan entwich. Nach 3stdg. Kochen neutralisierte man die Mischung mit 1*n* HCl und dampfte die Ätherphase i. Vak. ein. Der Rückstand (im Dünnschichtchromatogramm keine Flecken mit dem R_F -Wert von XIII) wurde an Silicagel (3×30 cm-Säule) stufenlos mit Cyclohexan/Benzol chromatographiert, wobei nacheinander 0.57 g Benzophenon und 3.1 g eines Öles eluiert wurden. Das Öl lieferte mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin *Desoxybenzoin*-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 198–199° (aus Essigester/Äthanol, Mischprobe); Ausb. 31% d. Th.

In einem zweiten Ansatz wurde die Lösung von 1 mMol *Chlormethyl-diphenyl-carbinol* und 1 mMol *Methylzinkjodid* – in Abwesenheit von Benzophenon – in 5 ccm absol. Äther 3 Stdn. gekocht und wie oben aufgearbeitet. Ausb. an *Desoxybenzoin*-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 197–198° 40% d. Th.; Schmp. 200–202° nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Äthanol (Mischprobe).

Benzophenon und 1.1-Diphenyl-äthylendioxyd (XV) in Gegenwart von Zinkchlorid: Zu der auf 30° erwärmten Lösung von 0.5 mMol *Benzophenon* und 0.5 mMol *Zinkchlorid* in 2 ccm absol. Äther fügte man 0.5 mMol *XV*⁵²⁾ in 1 ccm Äther und erhitze die Mischung 3 Stdn. auf 40°. In dem bei der Aufarbeitung anfallenden Gemisch wurden *Diphenylacetaldehyd* und *Benzophenon* durch fraktionierte Fällung ihrer 2.4-Dinitro-phenylhydrazone vom Schmp. 148° (Ausb. 75% d. Th.) bzw. 238–239° (Ausb. 50% d. Th.) nachgewiesen; nicht dagegen XIII im Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktes.

⁵³⁾ W. SCHLENK in Methoden der organ. Chemie (Houben), Bd. 4, S. 898, Georg Thieme Verlag, Leipzig 1924.