

HANNS-HELGE STECHL

Reaktionen von Tri- und Tetramethyl-cyclopropen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 4. Mai 1964)

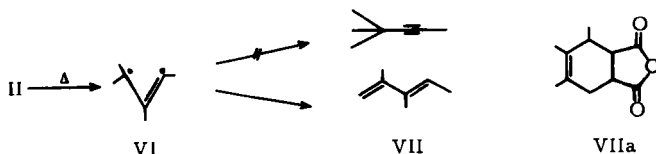
Tetramethyl-cyclopropen läßt sich thermisch zu 1.2.3-Trimethyl-butadien-(1.3) isomerisieren. 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen wird durch Belichtung zu 1.2.2.4.5.5- und 1.2.2.5.5.6-Hexamethyl-tricyclo[3.1.0.0^{4,6}]hexan dimerisiert. Tri- und Tetramethyl-cyclopropen lassen sich unter katalytischem Einfluß von Cu^I- oder Cu^{II}-Ionen in das *trans*-2.3.6.7-Tetramethyl-octatrien-(2.4.6) bzw. in das *cis*- und *trans*-2.3.4.5.6.7-Hexamethyl-octatrien überführen. Es wird versucht, den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Zum Vergleich mit den Eigenschaften von *cis*- und *trans*-Tetramethyl-cyclobuten¹⁾ (I) interessierte das Verhalten der niederen Ringhomologen Tetramethyl-cyclopropen (II) und 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen (III).

II wurde von L. E. CLOSS und G. L. CLOSS²⁾ durch Methylierung von III gewonnen. Einfacher erwies sich ein der Darstellung von III analoger Weg: Methylmesityloxyd³⁾ (IV) wurde in sein Tosylhydrazon übergeführt und dieses in „Diglyme“ mit Alkali zersetzt. Das Carben V dürfte dabei als Zwischenstufe auftreten.



Thermolyse: I erleidet bei 150–200° eine Valenzisomerisierung zu stereoisomeren Tetramethyl-butadienen¹⁾. Während sich das unsubstituierte Cyclopropen oberhalb von 425° zu Methylacetylen umlagert⁴⁾, verwandelt sich II unter ähnlichen Bedingungen mit 60-proz. Ausb. in 1.2.3-Trimethyl-butadien-(1.3) (VII). Das möglicherweise auftretende Diradikal VI stabilisiert sich also nicht durch Wanderung einer Methylgruppe zu Methyl-tert.-butyl-acetylen, sondern durch Verschiebung eines H-Atoms.



Die Konstitution von VII folgt aus dem Übereinstimmen der Eigenschaften mit Literaturdaten⁵⁾ sowie aus dem NMR-Spektrum des Maleinsäureanhydrid-Adduktes

¹⁾ R. CRIGEE und K. NOLL, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **83**, 1003 [1961].

³⁾ L. K. EVANS und A. E. GILLAM, J. chem. Soc. [London] **1941**, 815.

⁴⁾ K. B. WIBERG und W. J. BARTLEY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6375 [1960].

⁵⁾ I. N. NAZAROV und M. V. MAVROV, Zhur. Obshchei Khim. **29**, 1158 [1959], C. A. **54**, 4353 [1960].

VIIa, das bei $\tau = 7.96, 6.75, 7.60, 8.77$ und 8.28 Signale im Flächenverhältnis $1:2:2:3:6$ zeigt.

Ozonolyse: Während *cis*- und *trans*-I leicht in beständige monomere Ozonide übergehen, entstehen aus II nur undefinierte polymere Peroxyde. Offenbar ist die Ringspannung eines monomeren II-Ozonids, das ein Trioxa-bicyclo[2.1.1]hexan wäre, zu groß. Ozonisiert man bei Gegenwart von Tetracyanäthylen⁶⁾, so erhält man in guter Ausbeute Dimethyl-acetylaceton. Trimethyl-cyclopropen verhält sich entsprechend.

Reaktion mit OsO₄: Auch hier wirkt sich die hohe Spannung des Cyclopropen-systems aus. Es war auch bei Gegenwart von Pyridin nicht möglich, ein normales OsO₄-Addukt zu fassen. Vielmehr erfolgte selbst unter mildesten Bedingungen sofort ein Zerfall in OsO₂ und Dimethyl-acetylaceton. Cyclopropandiole konnten daher nicht gewonnen werden; auch eine Hydroxylierung mit Persäuren erwies sich als undurchführbar.

Belichtung: Bei Belichtung von Trimethyl-cyclopropen (III) in Gegenwart von Benzophenon erfolgt Photodimerisierung. In 15-proz. Ausb. konnte ein nicht trennbares 4:1-Gemisch der Kohlenwasserstoffe VIII und IX erhalten werden. Der Konstitutionsbeweis gründet sich auf die spektralen Daten sowie auf das Ergebnis der Thermolyse⁷⁾.

Das IR-Spektrum ist dem des Bicyclo[2.1.0]pentans⁸⁾ ähnlich. So zeigen beide Verbindungen im Bereich von 910–920/cm eine starke Bande, die wahrscheinlich dem Vierring zuzuordnen ist. Das Signal bei 1065/cm läßt einen Dreiring mutmaßen; doch ist dieses wenig charakteristisch, da Cyclopropanbanden in ihrer Lage stark von den Substituenten beeinflusst werden⁹⁾. Das NMR-Spektrum zeigt bei 8.99 τ (brückenständige Protonen), 9.12 τ (brückenständige Methylgruppen) sowie bei 8.80 und 8.89 τ (geminale Methylgruppen) je ein Singulett im Flächenverhältnis $2:6:6:6$. Die Signale von IX liegen etwas nach höheren Feldstärken verschoben ($\tau = 9.02, 9.12, 8.82, 8.91$).

Da in der *syn*-Lage die Methylgruppen in den Stellungen 2 und 5 sich gegenseitig zu stark behindern würden, kommt für die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe VIII und IX wohl nur die *anti*-Konfiguration in Frage.

Im Gegensatz zu Quadricyclen¹⁰⁾ nimmt das Isomerengemisch nur ein Mol Wasserstoff auf. Offenbar ist das durch partielle Hydrierung entstehende Bicyclo-hexan-system schon derart gespannt, daß sich dessen Dreiring unter Normalbedingungen nicht mehr durch Hydrierung öffnen läßt. Dieser Befund steht im Einklang mit Beobachtungen von L. SKATTEBØL¹¹⁾, der den Dreiring im 1-Methyl-bicyclo[3.1.0]-hexan nicht durch Hydrierung öffnen konnte.

⁶⁾ R. CRIEGEE und P. GÜNTHER, Chem. Ber. **96**, 1564 [1963].

⁷⁾ H.-H. STECHL, Angew. Chem. **75**, 1176 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 743 [1963]. Das Maximum bei $\lambda = 216 \text{ m}\mu$ hat sich bei einer nochmaligen Überprüfung in einem anderen Gerät als Irrtum erwiesen. Die beiden Kohlenwasserstoffe VIII und IX zeigen lediglich eine hohe Endabsorption.

⁸⁾ R. CRIEGEE und A. RIMMELIN, Chem. Ber. **90**, 414 [1957].

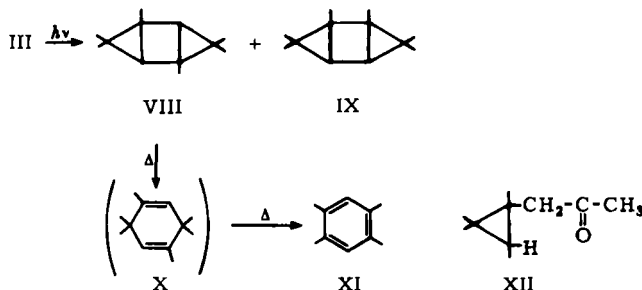
⁹⁾ H. WEITKAMP, U. HASSERODT und F. KORTE, Chem. Ber. **95**, 2280 [1962].

¹⁰⁾ W. G. DAUBEN und R. L. CARGILL, Tetrahedron [London] **15**, 197 [1961].

¹¹⁾ Chem. and Ind. **1962**, 2146.

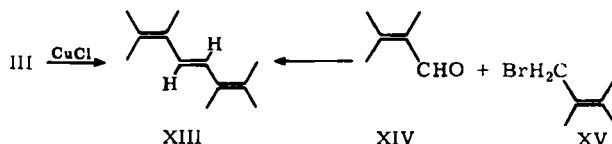
Der Tricyclus reagiert mit Osmiumtetroxyd in Gegenwart von Pyridin unter Bedingungen, unter welchen Olefine angegriffen werden, nicht; in konzentrierteren Lösungen wird das Agens zu $\text{OsO}_3 \cdot 2 \text{Pyr}$ reduziert; Oxydationsprodukte des Tricyclus ließen sich nicht isolieren. Analog läßt sich diese Reduktion mit dem Bicyclo[2.1.0]pentan durchführen.

Die thermische Zersetzung erfolgt bei 390° und ergibt mit 40-proz. Ausb. Durool (XI). Wahrscheinlich ist das Cyclohexadienderivat X Zwischenprodukt.



Tetramethyl-cyclopropen (II) läßt sich, vielleicht aus sterischen Gründen, unter gleichen Bedingungen nicht dimerisieren. Die Belichtung in Aceton führt zu einer nach Eukalyptus riechenden Flüssigkeit, die im IR-Spektrum eine starke Ketobande bei 1700 und ein schwächeres Signal bei 1095/cm (wahrscheinlich Dreiringsschwingung) zeigt. Dieser Befund und die Analyse lassen ein Additionsprodukt XII möglich erscheinen. In äther. Lösung oder in Substanz wird der Sensibilisator Benzophenon rasch zu Benzpinakon desaktiviert.

Reaktion mit Cu^I -Ionen: Da die C-H-Bindung in Trimethyl-cyclopropen (III) 44% s-Charakter besitzt¹²⁾ und also derjenigen im Acetylen ähnelt, sollte eine oxydative Dimerisierung zu einem methylierten Bi-cyclopropenyl möglich sein. An Stelle dieser Reaktion erfolgte jedoch eine Dimerisierung ohne Verlust der sauren H-Atome. Der mit 60-proz. Ausbeute erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ vom Schmp. 47° erwies sich als das noch unbekannte 2.3.6.7-Tetramethyl-octatrien-(2.4.6) (XIII). Die Struktur wurde durch das UV-Maximum bei $282 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.75$), für Triene typische Seitenabsorptionsbanden bei 272 (4.67) und $292 \text{ m}\mu$ (4.65) und das NMR-Spektrum (Vinylprotonen bei 3.38, Methylprotonen als breite Bande bei 8.21τ , Verhältnis 1 : 9) nahegelegt und durch WITTIG-Synthese aus Trimethylacrolein (XIV) und 1-Brom-2.3-dimethyl-buten-(2) (XV) bestätigt:



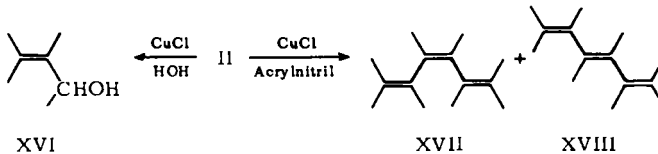
Die auch im unsubstituierten Hexatrien beobachteten und offenbar für das Bindungssystem charakteristischen Banden¹³⁾, nämlich bei 1630 und 1790/cm, treten auch

¹²⁾ G. L. CLOSS, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 152.

¹³⁾ G. F. WOODS und L. H. SCHWARTZMAN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3394 [1948].

im IR-Spektrum von XIII auf. Das starke Signal bei 950/cm, charakteristisch für *trans*-ständige Vinylprotonen, läßt auf die *trans*-Konfiguration schließen.

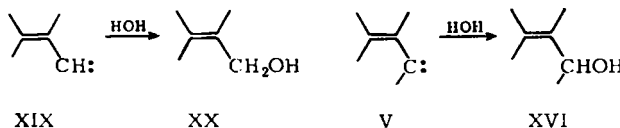
Unter denselben Bedingungen ließ sich die Tetramethylverbindung II nicht dimerisieren, vielmehr entstand dabei lediglich der sekundäre Alkohol XVI. Aktiviert man aber das Kupfer(I)-chlorid durch Zugabe von Acrylnitril¹⁴⁾ und setzt dann II hinzu, so erfolgt eine stark exotherme Reaktion. Der gewonnene Kohlenwasserstoff C₁₄H₂₄ ist gaschromatographisch nicht einheitlich und besitzt nicht die charakteristischen Eigenschaften eines gewöhnlichen aliphatischen Triens. So verhält er sich gegenüber Luft und katalytisch erregtem Wasserstoff völlig indifferent und zeigt weder im IR- noch im UV-Spektrum (212 m μ (log ϵ = 3.92)) die erwarteten Signale. Im NMR-Spektrum treten aber die Signale ausschließlich bei τ = 8.25 (vinylständige Methylgruppen) auf. Diesem Befund entsprechend kann das Kohlenwasserstoffgemisch nur aus dem *cis*- und *trans*-2.3.4.5.6.7-Hexamethyl-octatrien-(2.4.6) (XVII und XVIII) bestehen.



Weiterhin konnte durch Bestimmung der Molekularrefraktion¹⁵⁾ (n_D^{20} 1.4718, d_4^{20} 0.8102, $MR_{\text{per.}}$ 65.42, $MR_{\text{gef.}}$ 65.92) und durch Ozonabbau, der zu Aceton und Diacetyl führte, die Konstitution der Kohlenwasserstoffe gestützt werden.

Das flüssige Isomerengemisch ließ sich gaschromatographisch nicht vollständig auftrennen. Es gelang jedoch, ein Isomeres vom Schmp. 17° rein zu erhalten, dem auf Grund seiner spektralen Daten wohl die *trans*-Form zuzuschreiben ist¹⁶⁾.

Da bei der katalytischen Dimerisierung von Tri- und Tetramethyl-cyclopropen sich zwei C₆- bzw. C₇-Einheiten unter Ausbildung einer Doppelbindung vereinigen, ist das intermediäre Auftreten eines carbenartigen Zwischenprodukts anzunehmen. Untermuert wird diese Vorstellung durch die Bildung der beiden Alkohole XVI und XX, die als Nebenprodukte bei der katalytischen Dimerisierung in wäbr. Medium anfallen.

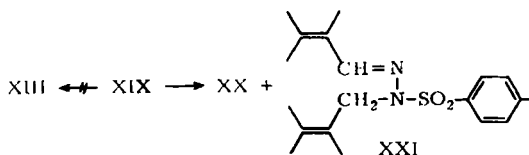


Zur Prüfung des angenommenen Mechanismus wurde Trimethylacrolein-tosylhydrazon in wäbr. Medium alkalisch zersetzt. Hierbei entstand jedoch nicht der erwartete Kohlenwasserstoff XIII, vielmehr konnte neben einer geringen Menge an Alkohol XX eine kristalline Substanz vom Schmp. 104° erhalten werden, deren spektrale Daten und Analyse die Konstitution XXI nahelegen.

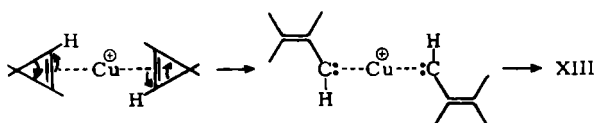
¹⁴⁾ G. N. SCHRAUZER und S. EICHLER, Chem. Ber. **95**, 260 [1962].

¹⁵⁾ Wegen der sterischen Konjugationsbehinderung wurde die Exaltation nicht berücksichtigt.

¹⁶⁾ In konz. Lösung zeigt das Isomerengemisch eine schwache Doppelbindungsbande bei 1630/cm, während diese bei der reinen Form fehlt. Das UV-Spektrum der einheitlichen Verbindung liegt um 2 m μ nach längeren Wellen verschoben.



Die Bildung von XXI läßt sich mit der Addition des Carbens XIX an das Anion eines noch nicht zersetzten Moleküls Tosylhydrazon mit nachfolgender Protonierung erklären. Versuche in Gegenwart von Cu^{I} - oder Cu^{II} -Salzen ergaben den gleichen Befund. Somit liegt für den Mechanismus der Dimerisierung die Vermutung nahe, daß das Cu-Ion primär einen lockeren π -Komplex mit zwei Molekülen Cyclopropen eingeht, wonach beide Dreiringe geöffnet werden. Das äußerst instabile Zwischenprodukt stabilisiert sich dann, vielleicht über einen Dicarben-Kupferkomplex, zu dem energieärmeren Trien.



Großen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. R. CRIEGEE für seine wertvolle Unterstützung. Weiterhin danke ich herzlich Herrn Dr. A. BRUNE für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG und den FARBERWERKEN HOECHST AG für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tosylhydrazon des Methylmesityloxyds: 112 g *Methylmesityloxyd* (IV)³⁾ (1.00 Mol) wurden innerhalb von 15 Min. zu einer Lösung von 186 g *Tosylhydrazid* (1.00 Mol) in 250 ccm Methanol gegeben, wobei Spuren von konz. Salzsäure die Umsetzung katalysierten. Schon während der Reaktion schied sich Kristalle ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 150 ccm Methanol konnte das *Tosylhydrazon* analysenrein erhalten werden. Schmp. 132° (Zers.), Ausb. 220 g (79% d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (280.3) Ber. C 59.98 H 7.19 N 9.99 Gef. C 59.97 H 7.35 N 9.80

Tetramethyl-cyclopropen (II): Die Zersetzung des vorstehenden Tosylhydrazons wurde analog der Darstellungsmethode von Trimethyl-cyclopropen durchgeführt¹⁷⁾. In einem mit Destillationsaufsatz und Tropftrichter versehenen 1-l-Dreihalskolben wurde eine Suspension von 56 g *Natriummethylat* (1.3 Mol) in 200 ccm Diäthylenglykol-dimethyläther vorgelegt. Unter Rühren wurde der Kolbeninhalt auf 159° erwärmt. Im Tropftrichter wurde eine Aufschlämmung von 140 g *Tosylhydrazon* (0.50 Mol) durch lebhaftes Turbinieren in Suspension gehalten. Es wurde nun ein solches Vak. angelegt, daß das Lösungsmittel gerade noch nicht überdestillierte. Das Tosylhydrazon ließ man nun in sehr kleinen Portionen auf das suspendierte Natriummethylat tropfen. Das gebildete *Cyclopropen* II und das gleichzeitig frei werdende Methanol destillierten über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen in eine auf -78° gekühlte Vorlage. Das Kondensat wurde mit Eiswasser geschüttelt, um Methanol und mitgerissenes Lösungsmittel zu entfernen. Sdp.₇₆₀ 67–68°, n_{D}^{20} 1.4035 (Lit.²⁾: Sdp.₇₅₅ 67°, n_{D}^{20} 1.4021), Ausb. 21 g (22% d. Th.).

Thermische Isomerisierung von II zu 1.2.3-Trimethyl-butadien-(1.3) (VII)⁵⁾: Ein senkrecht stehendes, mit Glaskugeln (4 mm) gefülltes Schlifffpyrolyserohr wurde am oberen Ende mit

17) G. L. CLOSS, L. E. CLOSS und W. A. BÖLL, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 [1963].

einem Anschützaufsatz versehen. Durch die eine Öffnung wurde Reinststickstoff zugeführt, die andere war mit einer Gummikappe verschlossen. Der Ofen wurde auf 490° geheizt und die Substanz langsam (1 Tropfen/20 Sek.) durch den Gummiverschluß eingespritzt. Der Stickstoffstrom war so eingestellt, daß die Verweilzeit 45 Sek. betrug. Bei einem Ansatz von 3.0 g *II* (31 mMol) konnten 2.5 g an pyrolysiertem Produkt erhalten werden (83% d. Th.). Durch gaschromatographische Trennung bei 65° (20% Apiezon auf Kieselgur) konnte das *Dien VII* rein erhalten werden. Die Ausb. lag um 60%. Sdp.₇₆₀ 108°, n_D^{20} 1.4621 (Lit.⁵): Sdp.₇₄₀ 106.8 bis 107°, n_D^{20} 1.4624).

Maleinsäureanhydrid-Addukt VIIa: 0.96 g *Trimethyl-butadien VII* (10 mMol) wurden mit 0.98 g *Maleinsäureanhydrid* (10 mMol) in 15 ccm Äther 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Abkühlen auf -15° fielen derbe Kristalle an, die aus Äther/Petroläther 1:1 umkristallisiert wurden. Ausb. 1.8 g (90%), Schmp. 87°.

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.55, 67.8 H 7.47, 7.5

Ozonisierung von II und III: 1.92 g *Tetramethyl-cyclopropen* (20.0 mMol) wurden in 30 ccm absol. olefinfreiem Pentan gelöst und bei -78° ozonisiert. Die *Ozon*-Aufnahme erfolgte quantitativ. Das ausgefallene schmierige Produkt wurde unter vermindertem Druck bei 20° vom Lösungsmittel befreit. Bei dem Versuch, das bei Raumtemperatur als hochviskoses Öl vorliegende Produkt i. Hochvak. zu destillieren, trat bei 45° eine heftige Verpuffung ein. Das Ozonisierungsprodukt von *III* reagierte ähnlich.

Ozonisierung bei Gegenwart von Tetracyanäthylen: 2.4 g *II* (25 mMol) und 3.2 g TCNE (25 mMol) wurden in 50 ccm Essigsäure-methylester gelöst und bei -60° ozonisiert. Nach erfolgter quantitat. *Ozon*-Aufnahme wurde vom entstandenen TCNEO abdestilliert, und das *Dimethyl-acetylaceton* konnte durch Destillation und anschließende gaschromatographische Abtrennung (20% Apiezon auf Kieselgur bei 160°) vom Lösungsmittel rein erhalten werden. Ausb. 2.8 g (87% d. Th.). Schmp. des *Bis*-[2.4-dinitro-phenylhydrazons] 145°¹⁸.

Umsetzung von II mit OsO₄: 0.096 g *II* (1.0 mMol) und 0.158 g Pyridin (2.0 mMol) wurden in 20 ccm absol. Äther aufgenommen und rasch zu einer Lösung von 0.256 g *OsO₄* (1.0 mMol) in 25 ccm Äther zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich augenblicklich tiefschwarz. Nach 1 Stde. schied sich ein schwarzes Pulver ab, das als OsO₂ identifiziert wurde. Im Filtrat konnte das *Dimethyl-acetylaceton* als *Bis*-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] nachgewiesen werden. Schmp. 145°¹⁸.

Photochemische Dimerisierung von III zu 1.2.2.4.5.5- (VIII) und 1.2.2.5.5.6-Hexamethyl-tricyclo[3.1.0.0^{4.6}]hexan (IX): Eine Lösung von 8.2 g *III* (0.10 Mol) in 60 ccm Aceton wurde mit reinem Stickstoff entgast und in Gegenwart von 200 mg Benzophenon als Sensibilisator 48 Stdn. bei 16° belichtet (Philips Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W/L). Nach Entfernen des Acetons ging das dimere Isomerenmisch zu etwa 15% = 1.2 g über. Die Ausbb. ließen sich durch längere Belichtungszeiten steigern (Ausb. nach 96 Stdn. 2.0 g). Sdp.₁₇ 66°.

C₁₂H₂₀ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.47 H 12.49

Mikrohydrierung von VIII und IX: 106.9 mg Isomerenmisch wurden mit 16 mg PtO₂ in 15 ccm Eisessig hydriert (24.5°/759 Torr). Verbrauch an Wasserstoff: 17.1 ccm = 1.07 Mol.

Reduktion von OsO₄ zu OsO₃·2 Pyr: 0.256 g *OsO₄* (1.0 mMol) und 0.158 g *Pyridin* wurden in 5 ccm Äther gelöst und anschließend mit einer Lösung von 0.156 g (1.0 mMol) Isomerenmisch *VIII/IX* vereinigt. Nach etwa 10 Min. entstand eine olivfarbene Trübung, die zu-

¹⁸) M. F. ANSELL, W. J. HICKINBOTTOM und A. A. HYATT, J. chem. Soc. [London] 1955, 1592.

sehends intensiver wurde. Nach 24 Stdn. wurde auf 0° abgekühlt und der kristalline Niederschlag abfiltriert. Die Ausb. ist nahezu quantitativ. Das IR-Spektrum und die chemischen Eigenschaften sind mit denen einer authent. Probe identisch¹⁹⁾.

Thermische Isomerisierung der tricyclischen Kohlenwasserstoffe VIII und IX: Eine mit 1.0 g des *Dimerengemisches* gefüllte Glasampulle wurde im Autoklaven (50 ccm) auf 390° erhitzt. Der Autoklav war mit 30 ccm Diglyme beschickt, um die Druckdifferenz möglichst klein zu halten. Trotzdem explodierte die Ampulle bei 370–390°, und das Manometer zeigte einen Druckzuwachs um 150 at. Nach dem Erkalten wurde das Diglyme in Wasser aufgenommen, wobei sich ein Öl an der Oberfläche abschied. Die abgetrennte Schicht wurde in Methanol gelöst und auf –78° abgekühlt. Dabei schieden sich Blättchen ab, die auf einer Nutsche gesammelt wurden. Durch Sublimation bei 40°/100 Torr konnte die Substanz völlig rein erhalten werden (Kühlfingertemperatur: –50°). Das auf diesem Weg erhaltene *Durol* (X), Schmp. 79–80°, zeigte mit einer authent. Probe keine Schmp.-Depression.

Belichtung von II in Aceton: 9.6 g II (0.10 Mol), in 60 ccm *Aceton* gelöst, wurden in Gegenwart von 200 mg *Benzophenon* 48 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnten 1.4 g *I.2.2.3-Tetramethyl-1-acetonyl-cyclopropan* (XII) bei 71°/15 Torr überdestilliert werden. n_D^{20} 1.4528.

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.33 H 11.76

Belichtung von II in Äther: 9.6 g II (0.10 Mol) wurden in 70 ccm Äther in Gegenwart von 200 mg *Benzophenon* belichtet. Schon nach 2 Stdn. war der Sensibilisator quantitativ in *Benzpinakon* übergegangen. Schmp. 186° (Zers.).

Katalytische Dimerisierung von Trimethyl-cyclopropen (III) zu 2.3.6.7-Tetramethyl-octatrien-(2.4.6) (XIII): 4.1 g III (50 mMol) wurden in 5 ccm *Methanol* gelöst und mit 4.0 g Cu^I -chlorid und 12 g *Ammoniumchlorid* in 60 ccm *Wasser* unter Sauerstoffausschluß geschüttelt. Nach 3 Min. wurde das gebildete *Trien XIII* mit 50 ccm Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels konnten aus dem Rückstand einige Tropfen einer öligen Flüssigkeit überdestilliert werden, die in allen Eigenschaften mit dem schon beschriebenen *Alkohol XX* übereinstimmten²⁰⁾. Die Ausbeuten schwankten zwischen 2 und 10% d. Th. Der schmierige Rückstand wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert, wobei vom bereits autoxydierten *Trien* abfiltriert wurde. Ausb. 2.5 g (60% d. Th.), Schmp. 47°.

$C_{12}H_{20}$ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.41 H 12.07

Umsetzung von I-Brom-2.3-dimethyl-buten-(2) (XV)²¹⁾ mit Triphenylphosphin: 52 g *Triphenylphosphin* (0.20 Mol) wurden in 60 ccm *Benzol* gelöst und mit 49 g *Dimethylbutadien-hydrobromid* (0.30 Mol) vereinigt. Die Lösung wurde 12 Stdn. stehengelassen und anschließend noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und mit *Benzol* gewaschen. Zur weiteren Verwendung wurde das Pulver fein verrieben und i. Hochvak. über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 185°.

$C_{24}H_{26}BrP$ (425.3) Ber. Br 18.79 Gef. Br 18.27

Umsetzung des Phosphoniumsalzes mit Trimethylacrolein (XIV)²²⁾: 8.5 g des vorstehenden *Phosphoniumbromids* (0.020 Mol) wurden in 50 ccm absol. Äther suspendiert und mit 1.6 g *Phenyllithium* (0.020 Mol) in 35 ccm Äther versetzt. Es trat sofort eine tiefrote Farbe auf, und das Salz verschwand zusehends. Nach 30 Min. wurde dem Ylid eine Lösung von 2.5 g *Tri-*

¹⁹⁾ R. CRIEGEE, B. MARCHAND und H. WANNOWIUS, *Liebigs Ann. Chem.* **550**, 99 [1942].

²⁰⁾ W. J. HICKINBOTTOM, D. R. HOGG, D. PETERS und D. G. M. WOOD, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 4400.

²¹⁾ L. CLAISEN, *J. prakt. Chem.* **105**, 65 [1922].

²²⁾ E. A. BRAUDE und E. A. EVANS, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 3334.

methylacrolein (0.025 Mol) in 10 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Um die Reaktion möglichst quantitativ verlaufen zu lassen, wurde der Kolbeninhalt unter Stickstoff in ein Bombenrohr gebracht, das dann 2 Stdn. bei 65° belassen wurde. Vom Triphenylphosphinoxyd wurde abfiltriert und der überschüss. Aldehyd durch Schütteln mit einer gesätt. Lösung von Natriumhydrogensulfit entfernt. Die äther. Lösung wurde mehrmals mit wenig verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid und Einengen auf die Hälfte fiel beim Abkühlen auf -78° das *trans*-2.3.6.7-Tetramethyl-octatrien-(2.4.6) (XIII) aus. Das noch etwas schmierige Produkt wurde unter Luftausschluß in Äther aufgenommen und durch Filtrieren vom autoxydierten Trien befreit. Ausb. 2.7 g (81% d. Th.), Schmp. 47°. Das IR-Spektrum ist deckungsgleich mit dem des oben beschriebenen Produktes.

Katalytische Dimerisierung von II zu cis- und trans-2.3.4.5.6.7-Hexamethyl-octatrien-(2.4.6) (XVII und XVIII): Unter magnetischem Rühren wurden 4.8 g II (0.050 Mol) langsam zu 0.50 g *Cu*^I-chlorid gegeben, das mit 5 Tropfen frisch dest. Acrylnitril angefeuchtet war. Die Reaktion setzte nach 5 Min. recht stürmisch ein, und noch nicht umgesetztes II siedete lebhaft unter Rückfluß. Nach Filtration vom Katalysator wurde die ölige Flüssigkeit über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 4.2 g (87% d. Th.). Das reine *trans*-Isomere wurde durch Gaschromatographie (20% Apiezon auf Kieselgur bei 195°) gewonnen. Schmp. 17°.

C₁₄H₂₄ (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.14 H 12.88

Im wäbr. Medium ließ sich das Olefin nicht katalytisch dimerisieren. In mäßigen Ausb. wurde lediglich der *Alkohol XVI* aufgefunden. 9.6 g II (0.10 Mol) wurden in 15 ccm Methanol gelöst und mit 50 ccm einer ammoniakal. *Cu*^I-chlorid-Lösung geschüttelt (4 g *Cu*^I-chlorid, 12 g Ammoniumchlorid und 60 ccm Wasser). Nach 2 Stdn. wurde die Emulsion 1 Stde. unter Rühren auf 50–55° erwärmt. Der organische Anteil wurde mit 100 ccm Äther extrahiert und anschließend destilliert. Bei 65–68°/25 Torr ging eine stark nach Pfefferminz riechende Flüssigkeit über, die in allen Eigenschaften mit dem Reduktionsprodukt von Methylmesityloxyd mit LiAlH₄ übereinstimmte²³⁾. Ausb. 1.8 g (16% d. Th.).

Ozonisierung von XVII und XVIII: In Essigester wurde eine Mischung aus dem permethylierten *Triengemisch* und Tetracyanäthylen (Molverhältnis 1:3) bei -78° ozonisiert. Die Aufnahme von *Ozon* erfolgte quantit. unter Aufhellung der anfangs tiefroten Lösung nach Hellgelb. Nachdem sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt hatte, konnte der charakteristische Geruch nach *Diacetyl* wahrgenommen werden. Eine Probe der gelben Lösung wurde mit Nickelchlorid und Hydroxylamin in acetatgepufferter Lösung geschüttelt. Aus der intensiv roten Lösung kristallisierte nach längerem Stehenlassen der Nickelkomplex des *Dimethylglyoxims* aus. Das erwartete *Aceton* konnte im Lösungsmittel gaschromatographisch (Polyglykol auf Kieselgur bei 50°) durch Vergleich der Retentionszeiten mit einer authent. Probe identifiziert werden.

Zersetzung des Natriumsalzes des Trimethyl-acrolein-tosylhydrazons: 72 g *Tosylhydrazon*¹⁷⁾ (0.27 Mol) wurden mit einer Lösung von 11.9 g *Natriumhydroxyd* (0.29 Mol) in 100 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nach Eintragen der Lösung in einen Autoklaven wurde 5 Min. auf 160° erhitzt. Dabei zeigte das Manometer einen Druckanstieg um 80 at. Anschließend wurde die wäbr. Lösung mit 200 ccm Äther extrahiert, und nach Einengen des Lösungsmittels auf das halbe Vol. konnte beim Abkühlen auf -78° die Verbindung XXI zur Kristallisation gebracht werden. Ausb. 11 g (26% d. Th.).

C₁₉H₂₈N₂O₂S (348.5) Ber. C 65.48 H 8.09 N 8.04 O 9.18 S 9.18
Gef. C 66.0 H 8.2 N 8.0 O 8.4 S 9.2

²³⁾ M. B. GREEN und W. J. HICKINBOTTOM, J. chem. Soc. [London] 1957, 3262.