

Kurt Geibel und Hansjoachim Mäder

Die Bamford-Stevens-Reaktion der Bis-tosylhydrazone einiger Dicarboxylverbindungen^{1,2)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 15. Dezember 1969)



Bei der alkalisch-thermischen Zersetzung der Bis-tosylhydrazone von Dimethylmalondialdehyd und 3,3-Dimethyl-pentandion-(2,4) entstehen in kleinen Mengen die Cyclopropenderivate **7** und **13**, während bei der Spaltung von Hexandion-(2,5)- und Fumardialdehyd-bis-tosylhydrazon die β -C-H-Einschiebung der gebildeten Carbene vorherrscht.

The Bamford-Stevens-Reaction of Bis-tosylhydrazones from some Dicarboxyl Compounds^{1,2)}

The alkaline-thermal decomposition of dimethylmalonaldehyde bis-tosylhydrazone and 3,3-dimethylpentane-2,4-dione bis-tosylhydrazone resulted in the formation of small amounts of the cyclopropene derivatives **7** and **13**, whereas the bis-tosylhydrazones of hexane-2,5-dione and fumaraldehyde gave β -C-H-insertion products of the intermediately formed carbenes.



Die Bamford-Stevens-Reaktion³⁾ in protonenfreien Lösungsmitteln mit großem Basenüberschuß⁴⁾ führt zu Alkylcarbenen bzw. deren Folgeprodukten.

Von 1,2-Dicarboxyl-bis-hydrazonen⁵⁾ bzw. -bis-tosylhydrazonen³⁾ war bekannt, daß sie beim Versuch, aus ihnen Bis-diazoverbindungen freizusetzen, vorwiegend zu substituierten 1-Amino-1,2,3-triazolen (**3**) reagieren.

Wird das aus Glyoxal erhaltene Bis-tosylhydrazon **1a** in eine 160° heiße Lösung von Natriummethylat in absol. Diglyme eingetragen, bildet sich neben wenig Acetylen und Acetaldehyd-dimethylacetal, dessen Entstehung unklar ist aber evtl. über einen kationischen Mechanismus verlaufen sein könnte, vorwiegend **3a**. Bei Anwesenheit von α -Methyl-styrol konnten dabei keine Cyclopropanderivate gefunden werden.

Auch bei der Spaltung des aus Hexandion-(3,4) erhaltenen Tosylhydrazons **1b** in Anwesenheit von Kupferpulver, das Stickstoffabspaltung aus Diazoverbindungen zu katalysieren vermag⁶⁾, entsteht nur **3b**. Die Triazolbildung verläuft in allen Fällen schneller als die Stickstoffabspaltung aus **2**.

1) Teil der Diplomarb. H. Mäder, Univ. Erlangen-Nürnberg 1967.

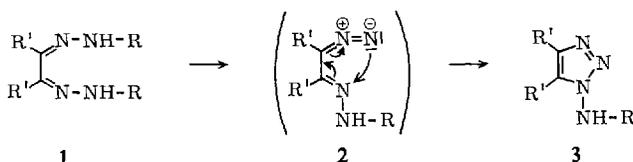
2) Vorgetragen am 4. 4. 1968 bei der Chemiedozententagung Hamburg.

3) W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4735.

4) R. H. Shapiro, J. H. Duncan und J. C. Clopton, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1442 (1967); vgl. W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.

5) G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. **94**, 2360 (1961).

6) G. D. Buckley, L. H. Cross und N. H. Ray, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2714.



a: $R' = H$, $R = p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$

b: $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $R = p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$

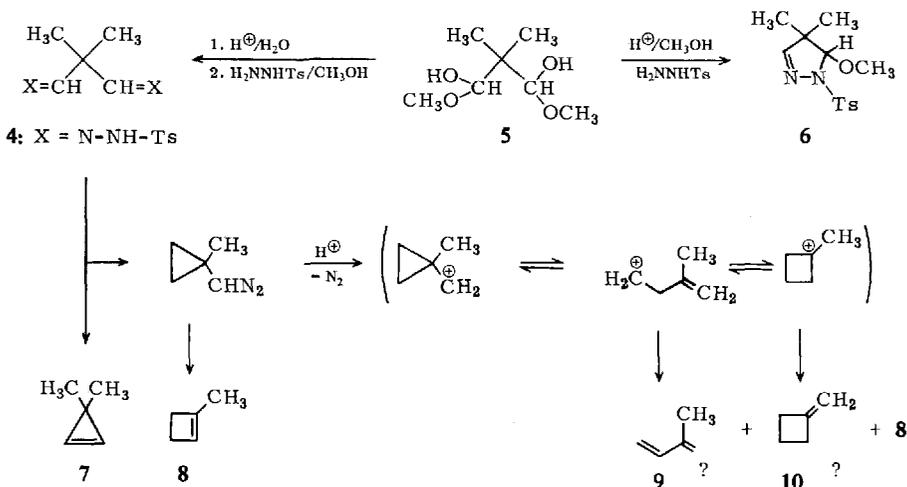
1.3-Dicarbonylverbindungen

Gleichzeitig mit unseren Untersuchungen waren Arbeiten über gleiche und ähnliche Verbindungen von *Kirmse* und *Bücking*⁷⁾ sowie von *Bartlett* und *Stevens*⁸⁾ im Gange.

Die üblichen 1.3-Dicarbonylverbindungen lassen sich mit substituierten Hydrazinen nicht zu den entsprechenden Hydrazonen umsetzen, sondern ergeben Pyrazol-derivate. Für die vorliegenden Untersuchungen benutzten wir daher die an der aktiven Methylengruppe bis-methylierten Verbindungen **5** und **11**.

Bei der Darstellung des Dimethylmalondialdehyd-bis-tosylhydrazons (**4**) aus **5**⁹⁾ fanden wir beim Arbeiten in saurer methanol. Lösung in Übereinstimmung mit *Kirmse* und *Bücking*⁷⁾ das Pyrazolinderivat **6**. Dagegen erhielten wir **4**, nachdem **5** kurze Zeit mit verd. Salzsäure erhitzt und mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin in wäßriger methanolischer Lösung umgesetzt wurde.

Als Hauptprodukt der Spaltung von **4** in siedendem Diglyme fanden wir 1.1-Dimethyl-cyclopropen (**7**) und 1-Methyl-cyclobuten-(1) (**8**) im Verhältnis 6 : 5, deren Struktur durch IR- und NMR-Spektren gesichert ist.



⁷⁾ *W. Kirmse* und *H.-W. Bücking*, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 31 (1968).

⁸⁾ *R. K. Bartlett* und *T. S. Stevens*, *J. chem. Soc. [London]* **1967**, 1964.

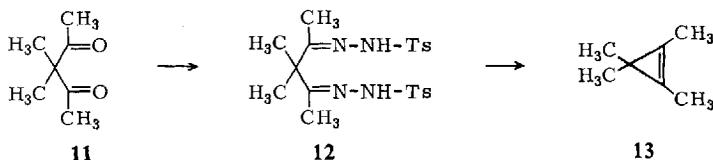
⁹⁾ Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von Dimethylmalondialdehyd-bis-methylhalbacetal **5**.

Wir nehmen an, daß die Spaltung von **4** (und auch von **12**) an beiden Tosylhydrazongruppen nahezu gleichzeitig erfolgt und sich die entstandenen Carbene intramolekular dimerisieren. Dennoch muß wegen der Bildung von **8** gleichzeitig auch ein stufenweiser Zerfall von **4** stattgefunden haben.

Im NMR-Spektrum einer dritten Fraktion der gaschromatographischen Trennung sind neben **8** noch Signale anderer, in geringer Menge vorhandener Substanzen enthalten, die die Anwesenheit von **9** und **10** wahrscheinlich machen und auf einen teilweisen kationischen Verlauf (evtl. über ein Homoallyl-Kation) in der 2. Stufe der Spaltung hindeuten¹⁰⁾.

Diese Ergebnisse stehen nur teilweise im Einklang mit denjenigen von *Kirmse* und *Bücking*⁷⁾, die lediglich einen stufenweisen Zerfall von **4** fanden, wobei neben **8** noch Isopren (**9**), 1.1-Dimethyl-allylen und *trans*-Pentadien-(1.3) entstanden waren. Auf Grund der Bildung von **9**, 1.1-Dimethyl-allylen und *trans*-Pentadien-(1.3) kann angenommen werden, daß bei ihnen die Spaltungsreaktion sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe wenigstens teilweise über einen kationischen Mechanismus verlief (vgl. l. c.⁷⁾, dort Seite 34).

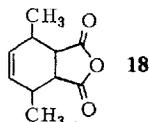
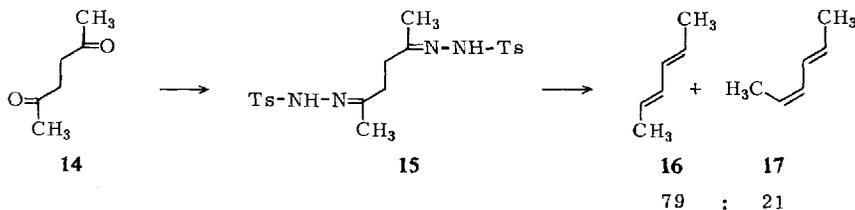
3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)¹¹⁾ (**11**) gibt in saurer methanol. Lösung das Bis-tosylhydrazon **12**. Dessen alkalisch-thermische Zersetzung in Tetraglyme liefert neben zwei nicht identifizierten Verbindungen 2–3% Tetramethylcyclopropan (**13**), das durch sein IR- und NMR-Spektrum charakterisiert wurde.



1.4-Dicarbonylverbindungen

Das aus Hexandion-(2.5) (**14**) erhaltliche Bis-tosylhydrazon **15** ließ sich nicht umkristallisieren und konnte nur als Rohprodukt weiterverarbeitet werden. Die Struktur ist jedoch durch das NMR-Spektrum gesichert.

Die gaschromatographische Trennung seiner Zersetzungsprodukte lieferte zwei Fraktionen im Verhältnis 79 : 21, bei denen es sich nach den IR- und NMR-Spektren um *trans.trans*-Hexadien-(2.4) (**16**) und *cis.trans*-Hexadien-(2.4) (**17**) handelte. Zum

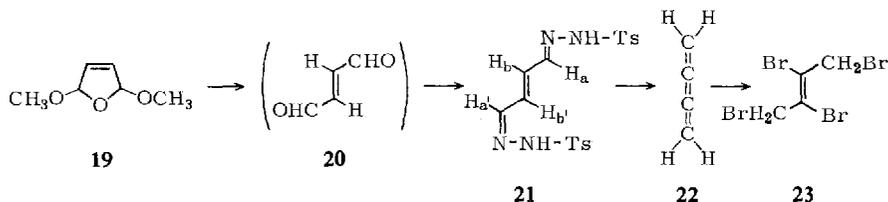


¹⁰⁾ J. Shabtai und E. Gil-Av, J. org. Chemistry **28**, 2893 (1963).

¹¹⁾ J. J. Bloomfield, J. org. Chemistry **26**, 4112 (1961).

gleichen Ergebnis gelangten auch *Bartlett* und *Stevens*⁸⁾, die das bei der Zersetzung von **15** in Äthylenglykol erhaltene Isomerenmisch von **16** und **17** allerdings sofort mit Maleinsäureanhydrid zum Addukt **18** umsetzten.

Fumardialdehyd (**20**) läßt sich aus 2.5-Dimethoxy-2.5-dihydro-furan (**19**)¹²⁾ mit verd. Salzsäure freisetzen und gibt das nicht umkristallisierbare Bis-tosylhydrazon **21**. Bei dessen alkalisch-thermischer Spaltung entsteht das thermolabile Butatrien (**22**), das mit einem kräftigen Stickstoffstrom laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muß. Nach Bromierung¹³⁾ bei 0° erhält man 1.2.3.4-Tetrabrom-buten-(2) (**23**), dessen Schmelzpunkt und NMR-Spektrum mit einem authentischen Präparat¹⁴⁾ übereinstimmt.



Beschreibung der Versuche¹⁵⁾

Glyoxal-bis-p-toluolsulfonylhydrazon (1a): Man löst 25 g (0.19 Mol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in ca. 300 ccm 40° warmem Methanol und gibt 9.5 ccm 40proz. wäßrige Glyoxal-Lösung (0.08 Mol) zu. Man versetzt unter Rühren mit 2 ccm *Eisessig*, läßt 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt ausgefallenes **1a** ab und wäscht mit eiskaltem Methanol nach. Ausb. 25 g (72%) farblose Kristalle. Zur Analyse wurde dreimal aus Pyridin/Äthanol (1:1) umkristallisiert und 20 Stdn. i. Vak. bei 80° getrocknet; Schmp. 144° (Zers.).

IR: 3200, 1650, 1620, 1340, 1160, 815/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (394.5) Ber. C 48.71 H 4.60 N 14.20 Gef. C 49.08 H 4.77 N 14.06

Hexandion-(3.4)-bis-p-toluolsulfonylhydrazon (1b): 55.8 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin werden unter leichtem Erwärmen in 400 ccm Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2 ccm konz. *Salzsäure* tropft man unter Rühren langsam 16 g *Hexandion-(3.4)*¹⁶⁾ zu, wobei sich **1b** abscheidet, läßt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit kaltem Methanol nach. Ausb. 38 g (77%) farblose Kristalle. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (1:1) Schmp. 181° (Zers.).

IR: 3200, 1600, 1340, 925, 817/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (450.6) Ber. C 53.30 H 5.81 N 12.43 Gef. C 53.69 H 5.82 N 12.10

5-Methoxy-1-p-toluolsulfonyl-4.4-dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (6): Wie vorstehend aus *Dimethylmalondialdehyd-bis-methylhalbacetal (5)*⁹⁾ mit *p*-Toluolsulfonylhydrazin als farblose Kristalle vom Schmp. 108° (aus Methanol) (Lit.⁷⁾: 108°).

¹²⁾ *D. L. Hufford, D. S. Tarbell und T. R. Koszalka, J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3014 (1952).

¹³⁾ *W. M. Schubert, T. H. Liddicoet und W. A. Lanka, J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1929 (1954).

¹⁴⁾ *A. Valette, Ann. Chimie* **1948**, 644.

¹⁵⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit JEOL JNM-C-60H- und JNM-4H-100-Spektrometern der Firma Japan Electron Optics Laboratory Co. Ltd. aufgenommen.

¹⁶⁾ *J. Wegmann und H. Dahn, Helv. chim. Acta* **29**, 101 (1946).

IR: 1350, 1175, 1050, 820/cm.

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS): C_6H_4 τ 2.15–2.80 ppm (m, 4H), 3-H 3.22 (s, 1H), 5-H 5.31 (s, 1H), CH_3O 6.55 (s, 3H), Tosyl- CH_3 7.64 (s, 3H), CH_3 8.90 und 9.28 (je s, 3H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (282.3) Ber. C 55.31 H 6.43 N 9.92 Gef. C 55.66 H 6.28 N 10.20

Dimethylmalondialdehyd-bis-p-toluolsulfonylhydrazon (**4**): 16.2 g **5**⁹⁾ werden mit 32 ccm Wasser und 0.5 ccm konz. *Salzsäure* unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach kurzer Zeit scheiden sich Öltröpfchen aus, die sich im Gegensatz zu **5** am Boden sammeln. Man versetzt mit so viel Methanol, bis sich das meiste gelöst hat, und gießt dann zu 45 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* in 120 ccm Methanol. Unter Rühren wird rasch auf dem Wasserbad erhitzt und gerade so viel Wasser zugegeben, daß in der Hitze kein milchiger Niederschlag auftritt. Man erhitzt noch 10 Min., läßt erkalten, saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie mit wenig Methanol. Aus Pyridin/Äthanol (1:1) oder einem Propanol/Butanol-Gemisch 25.2 g (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 170° (Lit.⁷⁾: 170°). Die Ausbeuten verschiedener Ansätze liegen zwischen 45 und 73%.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (436.5) Ber. C 52.28 H 5.54 N 12.83 Gef. C 52.32 H 5.34 N 12.60

3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)-bis-p-toluolsulfonylhydrazon (**12**): Die Lösung von 27 g *p-Toluolsulfonylhydrazin*, 2 ccm konz. *Salzsäure*, 9 g *3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)*¹¹⁾ (**11**) und 200 ccm Methanol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird **12** abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus Isoamylalkohol umkristallisiert. Ausb. 27 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 167° (Zers.).

NMR (100 MHz, CD_3NO_2 , TMS): C_6H_4 τ 2.2–2.7 ppm (m, 8H), Tosyl- CH_3 7.58 (s, 6H), $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ 8.51 (s, 6H), $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 8.87 (s, 6H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (464.6) Ber. C 54.29 H 6.07 N 12.06 Gef. C 54.42 H 6.12 N 12.4

Hexandion-(2.5)-bis-p-toluolsulfonylhydrazon (**15**): 70 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* werden bei ca. 40° in 500 ccm Methanol gelöst, mit 2 ccm konz. *Salzsäure* versetzt und dazu 20 g *Hexandion-(2.5)* (**14**) gegeben. Nach 3 Stdn. wird ausgefallenes **15** abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 80 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 167° (Zers.) (Lit.⁸⁾: 177–178°).

NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , TMS): C_6H_4 τ 2.2–2.7 ppm (m, 8H), $-\text{CH}_2-$ 6.60 (s, 4H), Tosyl- CH_3 7.62 (s, 6H), $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ 8.27 (s, 6H).

Fumardialdehyd-bis-p-toluolsulfonylhydrazon (**21**): 11.7 g *2.5-Dimethoxy-2.5-dihydro-furan* (**19**)¹²⁾ werden in 100 ccm kochendes Wasser gegossen, das 1 ccm konz. *Salzsäure* enthält. Die entstandene Lösung von *Fumardialdehyd* (**20**) wird nun auf 20° abgekühlt und langsam unter Rühren zu einer 35° warmen Lösung von 35 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* in 250 ccm Methanol getropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Ist die Lösung heißer als 40°, zersetzt sich die Reaktionsmischung unter Schwarzfärbung. Man rührt noch 30 Min., saugt das ausgefallene **21** ab und wäscht mehrmals mit Methanol nach. Durch Lösen in 50proz. wäßrigem Methanol, das Kaliumhydroxid enthält, und Ausfällen mit 2n HCl kann es gereinigt werden. Ausb. 31 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 177° (Zers.).

NMR (100 MHz, DMSO-d_6 , TMS): C_6H_4 τ 2.25–2.65 und $-\text{N}=\text{CH}-$ 2.34 ppm (m, 10H), $-\text{CH}=\text{CH}-$ 3.48 (d-d, 2H) ($J_{a,b} = 7$, $J_{a,b'} = 2.5$ Hz), Tosyl- CH_3 7.62 (s, 6H).

Spaltung der Tosylhydrazone

In einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter mit Druckausgleich befinden sich absol. Diglyme bzw. Tetraglyme und *Natriummethylat*. Der Rückflußkühler ist mit zwei hintereinandergeschalteten Kühlfällen verbunden, die je nach Grad

der Flüchtigkeit der abzufangenden Produkte mit Aceton/Trockeneis oder flüss. Stickstoff gekühlt werden. Die letzte Kühlfalle trägt ein Quecksilberventil, das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindert und das bei Verwendung von Tetraglyme an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen werden kann. Bei Verwendung von Diglyme wird der Rückflußkühler mit Wasser von 50° gespeist. Bei Zersetzungen in Tetraglyme werden die Kühlfallen direkt an den Zweihalskolben angeschlossen. Über den Tropftrichter kann in die Apparatur Stickstoff eingeleitet werden, der die Reaktionsprodukte rasch in die Kühlfalle befördert. Die Spaltungen werden im allgemeinen bei Ölbadtemperaturen von 160–180° durchgeführt, wobei Suspensionen der *Bis-tosylhydrazone* unter Rühren (Magnetrührer) in die bereits heiße Lösung von Natriummethylat in dem entsprechenden Lösungsmittel getropft werden. Nach beendeter Zugabe wird noch 1/2–1 Stde. bei 160° gehalten.

Spaltung von 1a: In zwei Ansätzen werden insgesamt 40 g **1a** in 250 ccm Diglyme zu 21 g Natriummethylat in 250 ccm Diglyme und 50 g α -Methylstyrol getropft.

Zum Nachweis des *Acetylens* werden zusätzlich zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen an die Kühlfallen angeschlossen, von denen die erste eine ammoniakalische *Kupfer(I)-salz-Lösung*¹⁷⁾ und die zweite eine 5proz. äthanol. *Silbernitrat-Lösung* enthält. Während der Spaltung scheiden sich rotes *Kupfer(I)-acetylid* und farbloses *Silber(I)-acetylid* ab.

Das aus dem Kühlfalleninhalt isolierte *Acetaldehyd-dimethylacetal* (2–3%) wird gaschromatographisch gereinigt; 6-m-Säule, 30% Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 75°, Helium.

NMR (100 MHz, CCl₄, TMS): τ 5.52 ppm (q, 1H), 6.80 (s, 6H), 8.77 (d, 3H).

Die basische Reaktionsmischung wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und mit n-Hexan mehrmals extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird α -Methylstyrol unverändert und quantitativ zurückerhalten. Die wäßrige Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich *1-p-Toluolsulfonylamino-1.2.3-triazol (3a)* abscheidet; aus Methanol 18 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 154°.

NMR (100 MHz, Aceton-d₆, TMS): —CH=CH— τ 2.05 und 2.32 ppm (je d, 1H), C₆H₄ 2.35–2.70 (m, 4H), Tosyl-CH₃ 7.60 (s, 3H).

C₉H₁₀N₄O₂S (238.3) Ber. C 45.36 H 4.23 N 23.52 Gef. C 45.15 H 4.28 N 23.71

Spaltung von 1b: 30 g **1b** in 200 ccm Diglyme und 13.5 g Natriummethylat in 150 ccm Diglyme, dem 5 g Kupferkatalysator¹⁸⁾ zugesetzt sind, ergeben nach der Aufarbeitung der wäßrigen Phase, wie bei der Zersetzung von **1a** beschrieben, ein braunes Öl. Es wird in Methanol an basischem Aluminiumoxid (Aktivität I) chromatographiert und liefert aus wenig Äthanol 17 g (87%) farblose Kristalle von *1-p-Toluolsulfonylamino-4.5-diäthyl-1.2.3-triazol (3b)*, Schmp. 149°.

NMR (100 MHz, Aceton-d₆, TMS): C₆H₄ τ 2.3–2.7 ppm (m, 4H), Äthyl-CH₂— 7.18 und 7.32 (je q, 2H), Tosyl-CH₃ 7.55 (s, 3H), Äthyl-CH₃ 8.80 (t, 6H).

C₁₃H₁₈N₄O₂S (294.4) Ber. C 53.04 H 6.16 N 19.02 Gef. C 54.10 H 6.34 N 18.78

Spaltung von 4: 22 g **4** in 100 ccm Diglyme und 11 g Natriummethylat in 150 ccm Diglyme ergeben wie oben ein Destillat, das mit der gleichen Menge Eiswasser versetzt und unterhalb 10° mit wenig Benzol ausgeschüttelt wird. Die gekühlte Benzollösung wird bei 24° an einer 6-m-Säule mit 20% Glycerin-bis-[β -cyan-äthyläther] auf Chromosorb W mit Helium gaschromatographiert. **7** und **8** entstehen im Verhältnis 6 : 5.

¹⁷⁾ E. Pietsch und A. Kotowski, *Angew. Chem.* **44**, 309 (1931).

¹⁸⁾ E. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli, *Helv. chim. Acta* **12**, 23 (1929).

1. *1,1-Dimethyl-cyclopropen* (**7**):

IR (CCl₄): 1629, 1453, 1368, 1276, 1012/cm (Lit.¹⁹): 1632/cm).

NMR (60 MHz, CCl₄, TMS): Olefin-Protonen τ 2.73 ppm (m, 2H), CH₃ 8.86 (t, 6H) [Lit.²⁰: τ 2.68 (s) und 8.85 ppm (t) ($J = 0.7$ Hz)].

2. *1-Methyl-cyclobuten-(1)* (**8**)¹⁰:

IR (CCl₄): 1637, 1439, 1372, 1279, 1190, 1172, 857/cm.

NMR (60 MHz, CCl₄, TMS): Olefin-Proton τ 4.44 ppm (m, 1H), $-\text{CH}_2-$ 7.68 (m, 4H), CH₃ 8.35 (m, 3H).

3. Eine weitere Fraktion enthält neben **8** ein Gemisch mehrerer nicht aufgeklärter Substanzen. NMR: τ 4.0 ppm, 5.06, 5.40 (Quintett), 7.2–7.5, 8.16.

Spaltung von 12: 23 g **12** in 150 ccm Tetraglyme und 11 g *Natriummethylat* in 200 ccm Tetraglyme ergeben nach der gaschromatographischen Reinigung ca. 2–3% *Tetramethyl-cyclopropen* (**13**) (6-m-Säule, 30% Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 75°, Helium).

IR (CCl₄): 1872, 1365, 1180, 1082/cm (Lit.²¹): 1865/cm).

NMR (100 MHz, CCl₄, TMS): je ein Singulett bei τ 8.10 und 8.96 ppm mit den relativen Intensitäten 1:1 (Lit.²¹): τ 8.25 und 9.13 ppm).

Spaltung von 15: 45 g **15** in 250 ccm Tetraglyme und 31.5 g *Natriummethylat* in 200 ccm Tetraglyme ergeben nach der gaschromatographischen Trennung des Kühlfalleninhalts wie vorstehend in 19proz. Ausb. *trans.trans-* und *cis.trans-Hexadien-(2,4)* (**16**, **17**) im Verhältnis 79:21.

IR²² (CCl₄): **16**: 1645, 1448, 992/cm.

17: 1660, 1450, 985, 948, 820, 705/cm.

NMR (100 MHz, CCl₄, TMS):

16: 3-H, 4-H τ 4.1 ppm (m, 2H), 2-H, 5-H 4.6 (m, 2H), CH₃ 8.30 (d, 6H).

17: 3-H, 4-H τ 3.6–4.3 ppm (m, 2H), 2-H, 5-H 4.3–4.9 (m, 2H), CH₃ 8.25 (t = 2d, 6H).

Spaltung von 21: 21 g **21** in 150 ccm Diglyme und 11 g *Natriummethylat* in 200 ccm Diglyme werden während der Zersetzung mit einem kräftigen Stickstoffstrom durchsetzt. Zum Nachweis von *Butatrien* (**22**) wird der Kühlfalleninhalt in 250 ccm stickstoffgesättigtem Tetrachlorkohlenstoff von 0° gelöst und während 24 Stdn. unter Rühren und Luftausschluß mit einer Mischung von 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff und einigen Tropfen *Brom* stehengelassen¹³. Nach Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Nebenprodukte bei 2 Torr werden nach Umkristallisieren aus Äthanol 500 mg (3%) Kristalle vom Schmp. 71° erhalten, die mit authent. *1,2,3,4-Tetrabrom-buten-(2)* (**23**)¹⁴ keine Schmelzpunktsdepression zeigen und deren NMR-Spektren übereinstimmen.

NMR (60 MHz und 100 MHz, CDCl₃, TMS): $-\text{CH}_2\text{Br}$ τ 5.55 ppm (s).

¹⁹ G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **85**, 99 (1963).

²⁰ G. L. Closs, L. E. Closs und W. Böhl, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 (1963).

²¹ G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1003 (1961).

²² Vgl. L. K. Montgomery, K. Schueller und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **86**, 627 (1964).