

141. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

8. Mitteilung [1]

Seitenkettenreaktionen des Hexa-(*n*-propyl)-benzols

von H. Hopff und A. Gati

(9. VI. 65)

Hexaäthylbenzol lässt sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung glatt zum Hexa-(α -bromäthyl)-benzol bromieren [2]. Die Bromierung des Hexa-(*n*-propyl)-benzols (I) unter analogen Bedingungen verlief wesentlich langsamer. Nach Aufnahme von 6 Mol. Brom auf 1 Mol. Hexa-(*n*-propyl)-benzol (I) konnte nur ein dunkelbraunes Harz gefasst werden, dessen UV.-Spektrum den typischen Verlauf eines α -Benzylbromids zeigte [3]. Ein starkes Signal im NMR.-Spektrum des Produktes bei $\delta = 2,6$ ppm deutete jedoch auf die Anwesenheit von α -Methylenprotonen hin. Demnach hat sich das Halogen – im Gegensatz zum Hexaäthylbenzol – nicht nur ausschliesslich an die α -Stellung der Seitenkette angelagert.

Da bei der photochemischen Halogenierung von Monoalkylbenzolen mit zunehmender Intensität des eingestrahltten Lichtes der Anteil der α -Substitutionsprodukte steigt [4], wurden bei weiteren Versuchen Lichtquellen von insgesamt 1500 W Leistung verwendet. So gelang es, neben dem beschriebenen Harz eine schneeweisse, in Petroläther schwer lösliche kristalline Verbindung $C_{24}H_{36}Br_6$ (II) zu isolieren. Ihr UV.-Spektrum (Fig. 1) zeigt eine starke Analogie zum Spektrum von Hexa-(α -bromäthyl)-benzol [2]. Im IR.-Spektrum (Fig. 2) erscheint bei 3070 cm^{-1} die beim Hexa-isopropylbenzol [5], bei den Hexa-(α -halogenäthyl)-benzolen [2] und beim Hexa-dichlormethylbenzol [6] ebenfalls auftretende, dem sterisch stark gehinderten α -ständigen, tertiären Wasserstoffatom zuzuordnende Bande. Das Fehlen der Aromatenschwingung bei 1485 cm^{-1} ist bei den analogen Derivaten des Hexaäthylbenzols ebenfalls schon beobachtet worden [2].

Das NMR.-Spektrum des Produktes erbringt den eindeutigen Beweis der sechsfachen α -Substitution. In diesem erscheinen im integralen Verhältnis 3:2:1 bei $\delta = 1,2$ ppm das Triplett der Methylgruppen und bei 2,0 und 6,0 ppm zwei unaufgelöste Multiplette, welche von den α - bzw. β -ständigen, offensichtlich sterisch stark gehinderten und deshalb nicht äquivalenten Wasserstoffatomen herrühren.

Das Kalottenmodell der Verbindung zeigt sehr dichte Packung, bei der die freie Drehbarkeit der Seitenketten aufgehoben ist. Der starken sterischen Hinderung ist wahrscheinlich auch die Trägheit der Bromierung sowie die unter Vergilbung erfolgende Bromwasserstoffabspaltung beim Stehen zuzuschreiben.

Die Frage, ob es sich bei dem Körper um ein einziges Konformationsisomeres oder um ein Gemisch mehrerer handelt, kann anhand der Ergebnisse nicht entschieden werden.

Die Dehalogenierung des Hexa-(α -brom-*n*-propyl)-benzols (II) mit Magnesium und Methanol führte zu einem Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{36}$ (III). In polaren Lösungs-

mitteln wie Aceton, Alkohol und Essigester zeigte die Lösung der Substanz durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die für das Doppelbindungssystem des Hexamethylencyclohexans (Radialen) charakteristische unbeständige Rotviolett-färbung [7] [8]. Ebenso deuteten die rasche Vergilbung an der Luft sowie die tiefgelbe Färbung mit Tetranitromethan auf den ungesättigten Charakter der Verbindung hin. Das UV.-Spektrum (Fig. 1) zeigt Ähnlichkeit mit dem von Hexaäthylidencyclohexan [7]. Das wenig charakteristische IR.-Spektrum (Fig. 3) lässt immerhin das von den konjugierten Doppelbindungen herrührende Dublett bei $1625/1645\text{ cm}^{-1}$ erkennen. Dagegen liefert das Kernresonanzspektrum (Fig. 4) einen eindeutigen Beweis für die angenommene Konstitution III.

Die in diesem Spektrum auftretenden zwei Triplette bei $\delta = 1,1$ und $5,1$ ppm rühren von Methylprotonen bzw. von der Gruppierung $=\text{CH}-$ her. Das Quintuplett bei $2,2$ ppm stammt von Methylenprotonen; die symmetrische Aufspaltung deutet auf die gleich grosse Kopplungskonstante der Methyl- bzw. Vinyl-Protonen hin. Diesem Spektrum wird die Struktur des Hexapropylidencyclohexans (III) gerecht. Ebenfalls steht die Hyperfeinstruktur des ESR.-Spektrums des bei der Alkalimetall-Reduktion entstehenden Radikal-Anions des Kohlenwasserstoffs III mit der Struktur des Hexapropylidencyclohexans vollkommen im Einklang [9].

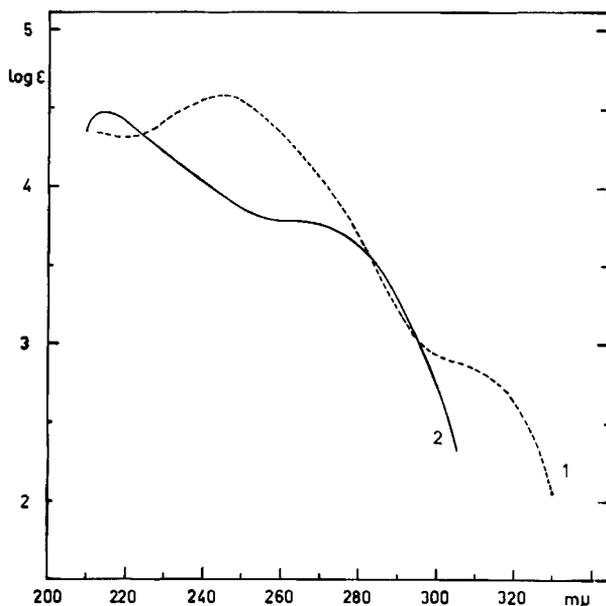


Fig. 1. UV.-Spektren von: 1) Hexa-(α -brom-*n*-propyl)-benzol (II) in Cyclohexan; 2) Hexapropylidencyclohexan (III) in Feinsprit

Das Doppelbindungssystem des Hexapropylidencyclohexans (III) zeigte die vom Hexaäthylidencyclohexan bekannte Tendenz, sich leicht zu aromatisieren [7]. So ergab die selektive Hydrierung mit Palladiumoxid unter Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff praktisch quantitativ Hexa-(*n*-propyl)-benzol (I). Ebenfalls lagerte der Koh-

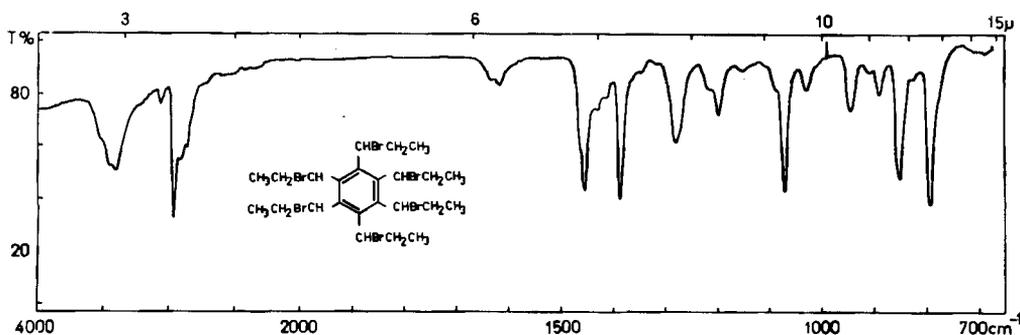


Fig. 2. IR.-Spektrum von Hexa-(α -brom-n-propyl)-benzol (II) in KBr

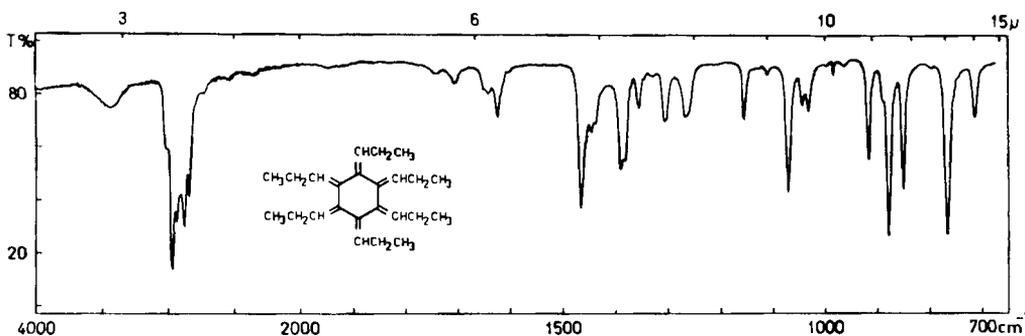
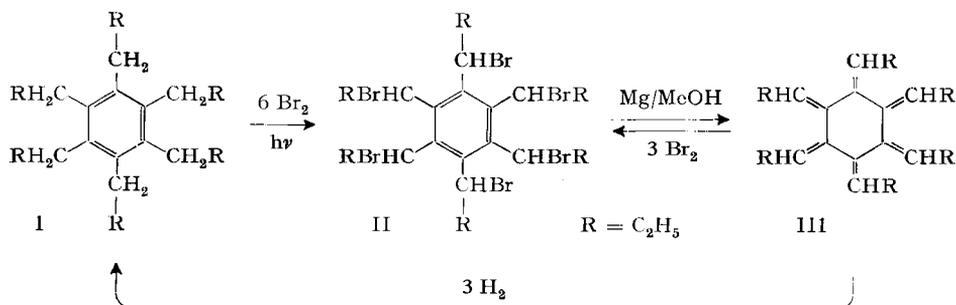


Fig. 3. IR.-Spektrum des Hexapropylydicyclohexans (III) in KBr

lenwasserstoff unter Entstehung von Hexa-(α -brom-n-propyl)-benzol (II) 3 Mol. Brom an.



HOPFF & KORMANY [10] [11] zeigten, dass Hexaäthylidicyclohexan mit dienophilen Reagenzien unter Bildung von linear gebauten Diaddukten reagiert. Die analogen Additionsreaktionen des Hexapropylydicyclohexans (III) erforderten höhere Temperaturen. So reagierte III mit Maleinsäureanhydrid erst in siedendem Xylol unter Entstehung eines Diadduktes IV, welches durch seinen Tetramethylester V charakterisiert wurde. Aus tiefer siedenden Lösungsmitteln wurden nur die unveränderten Ausgangsmaterialien erhalten.

Die Reaktion des Hexapropylidencyclohexans (III) mit Tetracyanäthylen in siedendem Tetrahydrofuran lieferte in 68,4% Ausbeute einen Körper, dem auf Grund seiner analytischen Daten überraschenderweise die Formel eines Monoadduktes VI zukommt. Für die vorgeschlagene Struktur spricht eindeutig das NMR.-Spektrum des Produktes (Fig. 5).

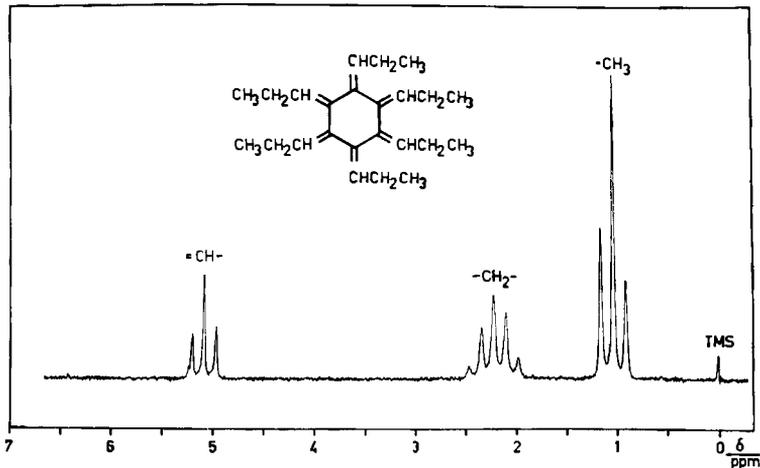


Fig. 4. NMR.-Spektrum von Hexapropylidencyclohexan (III) in CCl_4
Referenz: Tetramethylsilan (TMS)

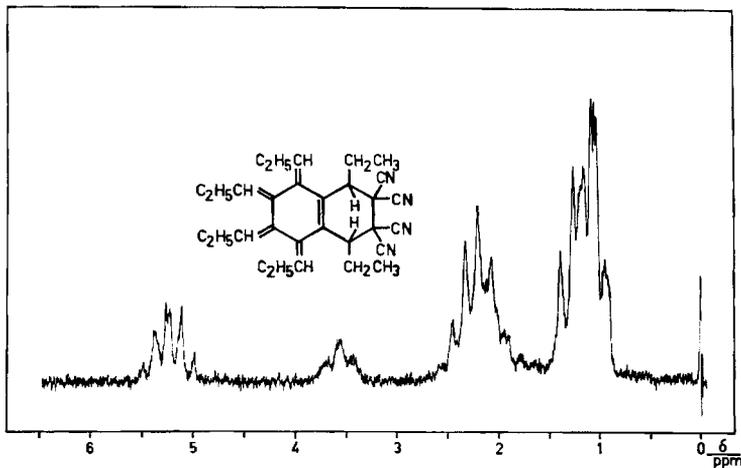


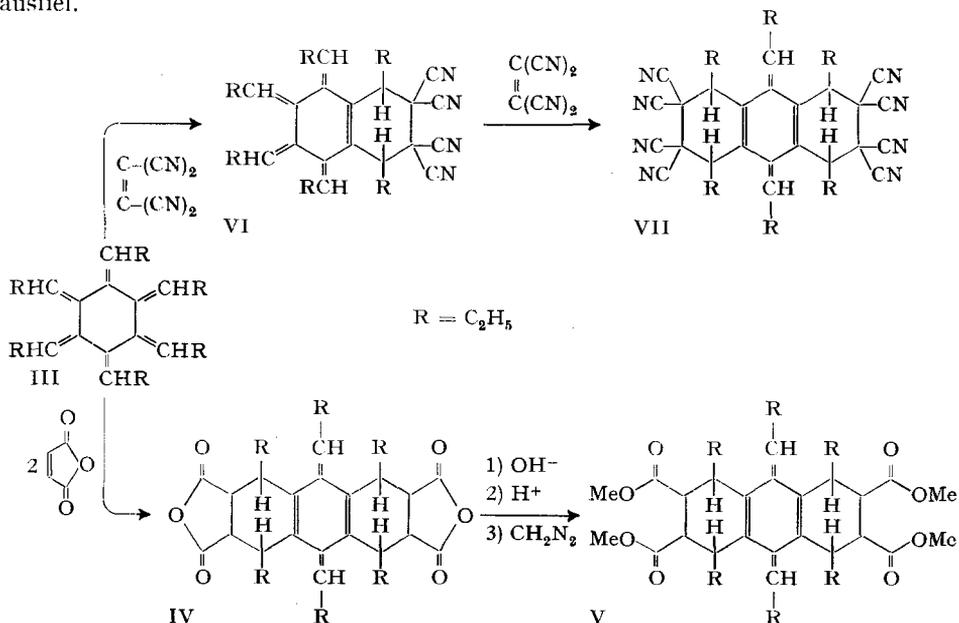
Fig. 5. NMR.-Spektrum des Monoadduktes VI aus Hexapropylidencyclohexan und Tetracyanäthylen
in CDBr_3 bei 60°

Referenz: Tetramethylsilan

In diesem erscheinen alle Signale des Hexapropylidencyclohexans (Fig. 4), die jetzt wegen der verlorenen Symmetrie der Molekel weiter aufgespalten sind. Zusätzlich tritt ein Triplet bei $\delta = 3,6$ ppm auf, welches von den zwei tertiären Wasserstoff-

atomen in β -Stellung zu den Nitrilgruppen stammt. Die Entstehung dieses Monoadduktes sowie die geringere Reaktionsfähigkeit des Hexapropylidencyclohexans gegenüber dem Hexäthylidencyclohexan in Dienadditionen kann nur auf die stärkere sterische Hinderung des ersteren zurückgeführt werden. Die gegenseitige Abstossung der Seitenketten vermag offenbar die Molekel in eine ausgeprägte Sesselform zu zwingen [8], wodurch aber die für eine DIELS-ALDER'sche Reaktion günstige koplanare Einstellung der benachbarten Doppelbindungen verhindert wird.

Das Monoaddukt VI reagierte in siedendem Xylol in 25,8% Ausbeute mit einem weiteren Mol Tetracyanäthylen, wobei ein schneeweisses kristallines Diaddukt VII ausfiel.



Wegen der Schwerlöslichkeit der Diadditionsprodukte konnten keine NMR.-Spektren aufgenommen werden. Für deren Strukturaufklärung wurde die von HOPFF & KORMANY [11] beschriebene gleichzeitige Dehydrierung und Decarboxylierung herangezogen. Die durch Hydrolyse des Maleinsäureanhydrid-Diadduktes IV hergestellte rohe Tetracarbonsäure wurde mit Natronkalk und Chloranil bei 500° dehydriert. Aus dem durch Extraktion des Dehydrierungsproduktes erhaltenen gelben Öl konnte Anthracen isoliert werden. Demnach ist die lineare Struktur des Diadduktes IV erwiesen. Aus Gründen der Analogie ist anzunehmen, dass dem Tetracyanäthylen-Diaddukt VII eine ähnliche Struktur zukommt.

Experimenteller Teil

(Die Smp. sind unkorrigiert)

*Hexa-(α -brom-*n*-propyl)-benzol (II).* 38,1 g (0,115 Mol) Hexa-(*n*-propyl)-benzol wurden in 380 ml siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter energischem Rühren und Belichten mit einer 1500-W-Chlorierungslampe innerhalb von 5 Std. mit 37,8 ml (1,39 Mol) Brom in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die sich anfangs schnell entfärbende Lösung wurde gegen Ende der Reaktion

dunkelbraun. Während der Reaktion entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff, der am Schluss aus der noch warmen Lösung durch Durchblasen von Luft grösstenteils entfernt wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 94 g einer gelben, klebrigen Kristallmasse, die dreimal in je 100 ml Petroläther suspendiert und durch Zentrifugieren abgetrennt wurde, wobei 48,8 g (52,7% d.Th.) weisses Pulver zurückblieben. Zur Analyse wurde aus Methylenchlorid-Äthanol sechsmal umkristallisiert: Schneeweisse Plättchen, Zers. ab 195°. UV.-Spektrum in Cyclohexan: Max. bei 245 nm ($\log \epsilon = 4,60$) (vgl. Fig. 1).

$C_{24}H_{36}Br_6$	Ber. C 35,85	H 4,51	Br 59,64%	Mol.-Gew. 804,0
	Gef. „ 35,84	„ 4,19	„ 59,55%	„ „ 768,7 ¹⁾

Aus dem dekantierten Petroläther konnte nur ein vollständig verharztes dunkelbraunes Material gewonnen werden.

Hexapropylidencyclohexan (III). 48,8 g (60,7 mMol) rohes Hexa-(α -brom-*n*-propyl)-benzol wurden in 1700 ml trockenem Benzol in der Siedehitze gelöst; dann wurden 86,5 g (3,56 Mol) Magnesiumspäne und 300 mg Jod und schliesslich durch den Rückflusskühler 200 ml abs. Methanol zugegeben. Die Farbe des Jods verschwand beim Kochen rasch, und nach $\frac{1}{2}$ Std. kam eine selbständig verlaufende Reaktion in Gang, wobei sich Wasserstoff entwickelte und das Magnesium sichtlich angegriffen wurde. Nach Entfernung der Heizung wurden nun innerhalb 2–3 Std. weitere 700 ml Methanol so zugegeben, dass die heftig werdende Reaktion nicht ausser Kontrolle geriet. Nach Abflauen der Reaktion wurde der graue Brei noch 1 Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht und anschliessend auf 2 l Wasser gegossen. Das ausgefallene Magnesiumhydroxid wurde durch Zugabe von 510 ml konz. Salzsäure gelöst, die Benzolschicht abgetrennt und der wässrige Teil nochmals mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte lieferten nach Neutralwaschen, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum einige ml eines hellgelben Öles, das mit 20 ml Äthanol-*n*-Propanol 3:1 aufgeköcht und langsam abgekühlt wurde, worauf gelbliche Nadeln auskristallisierten. Einmalige Umkristallisation aus Äthanol lieferte 5,9 g (29,9%) schneeweisse Nadeln. Zur Analyse und für die Aufnahme der Spektren wurde im Hochvakuum bei 50–55° sublimiert: Prismen, Smp. 86,5–87°. UV.-Spektrum in Cyclohexan: Schulter bei 263 nm ($\log \epsilon = 3,78$) (vgl. Fig. 1).

$C_{24}H_{36}$	Ber. C 88,82	H 11,18%	Mol.-Gew. 324,6
	Gef. „ 88,76	„ 11,38%	„ „ 311 ²⁾

Reaktionen des Hexapropylidencyclohexans. – 1) *Katalytische Hydrierung*. 59,5 mg (0,183 mMol) Hexapropylidencyclohexan wurden in 10 ml Cyclohexan und 10 ml abs. Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig und 103 mg Palladiumoxid (FLUKA) bei Zimmertemperatur hydriert. Der Katalysator wurde zunächst im Lösungsmittel vorhydriert, dann wurde die Substanz mittels einer Kippvorrichtung zugegeben. Die Hydrierung war nach 1 Std. beendet (Wasserstoffverbrauch 12,5 ml bei Normalbedingungen: Doppelbindungszahl = 3,04). Eine analoge Bestimmung mit 85,9 mg Substanz lieferte eine Doppelbindungszahl von 3,03. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wurden 86 mg (98,3%) Hexa-(*n*-propyl)-benzol vom Smp. 102–102,5° erhalten.

2) *Anlagerung von Brom an III*. – a) *Titration nach POLGAR & JUNGnickel* [12]. 23,4 mg (0,0721 mMol); 25,9 mg (0,0798 mMol) Hexapropylidencyclohexan wurden mit 20 ml einer frisch titrierten 0,049*N* Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff 3 Min. im geschlossenen ERLENMEYER-Kolben im Eisbad umgesetzt. Dann wurde nach Zusatz von KJ mit 0,1*N* Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert: verbraucht 5,51; 2,45 ml. Aufgenommene Menge Brom: 2,97; 3,03 Mol pro Mol Kohlenwasserstoff. Um allfälligen, bei der Reaktion gebildeten Bromwasserstoff zu bestimmen, wurde nach beendeter Titration rasch etwas Kaliumjodatlösung zugegeben, was aber keine Jodausscheidung bewirkte.

b) *Direkte Titration von III mit Brom*. Zu einer Lösung von 147,9 mg (0,0456 mMol) Hexapropylidencyclohexan in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden unter ständigem Umschütteln 2,78 ml einer 0,983*N* Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff langsam getropft (3,0 Mol Brom pro Mol Kohlenwasserstoff). Die anfangs rasche Entfärbung des Broms wurde später träge; am Schluss blieb eine gelbgrüne Färbung bestehen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben

¹⁾ Bestimmung thermoelektrisch in CH_2Cl_2 .

²⁾ Nach RAST in Campher bestimmt.

348 mg (95,1%) eines grauen kristallinen Körpers. Zweimalige Umkristallisation aus Alkohol-Methylenchlorid lieferte 120 mg schneeweisser Platten, die als Hexa-(α -brom-*n*-propyl)-benzol durch Misch-Smp. und IR.-Spektrum identifiziert wurden.

3) *DIELS-ALDER'sche Additionen.* – a) *Monoaddukt VI aus Tetracyanäthylen und Hexapropylidencyclohexan.* 1,03 g (3,18 mMol) Hexapropylidencyclohexan wurden mit 1,23 g (9,62 mMol) Tetracyanäthylen in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran 1 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei die klare Lösung allmählich braun wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieb eine teilweise kristalline, dunkelbraune Masse, die nach Aktivkohlebehandlung aus Alkohol 983 mg (68,4%) schneeweisser Nadelchen vom Smp. 126–127° lieferte. Aus der Mutterlauge konnten weitere 90 mg desselben Produktes neben unverändertem Tetracyanäthylen erhalten werden. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum getrocknet: Smp. 127°. IR.-Spektrum in KBr: Banden bei 2950 (*s*), 2860 (*s*), 2240 (*w*), 1640 (*w*), 1620 (*w*), 1465 (*s*), 1385 (*m*), 1305 (*m*), 1070 (*m*), 1005 (*w*), 875 (*m*), 800 (*m*), 760 (*m*) cm^{-1} .

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4$ Ber. C 79,60 H 8,02 N 12,38% Mol.-Gew. 452,7
Gef. „ 79,45 „ 8,03 „ 12,31% „ „ 468,5³⁾

b) *Diaddukt VII von Tetracyanäthylen und Hexapropylidencyclohexan.* 600 mg (1,33 mMol) Hexapropylidencyclohexan-Tetracyanäthylen-Monoaddukt (VI) wurden mit 700 mg (5,46 mMol) Tetracyanäthylen in 15 ml *p*-Xylol 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Die anfänglich farblose Lösung wurde bald braun, und es schieden sich winzige Nadelchen aus. Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum verblieben 1,1 g einer braunen öligen Masse, die mit Äthanol aufgekocht und dann kalt filtriert wurde. Im Rückstand befanden sich 310 mg weisser Stäbchen, die in Äthanol, Benzol und Dimethylformamid schwer löslich waren. Zur Analyse wurde zweimal aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert und 6 Tage bei 60° im Hochvakuum getrocknet. 200 mg (25,9%) Stäbchen, Zers. ab 310°. IR.-Spektrum in KBr: charakteristische Banden bei 2970 (*s*), 2260 (*w*), 1705 (*w*), 1465 (*s*), 1390 (*m*), 1345 (*w*), 1280–1290 (Dublett, *w*), 1090 (*m*), 935 (*m*), 860 (*m*), 785 (*m*) cm^{-1} .

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_8$ (580,7) Ber. C 74,45 H 6,25 N 19,30% Gef. C 74,59 H 6,53 N 19,19%

Die analoge Herstellung aus 1,03 g (3,18 mMol) Hexapropylidencyclohexan und 1,85 g (14,4 mMol) Tetracyanäthylen ergab 0,43 g (32,5%) Rohausbeute an VII.

c) *Tetramethylester V des Maleinsäure-Hexapropylidencyclohexan-Diadduktes.* Darstellung in Xylol: 700 mg (2,16 mMol) Hexapropylidencyclohexan wurden mit 1 g (10,2 mMol) Maleinsäureanhydrid in 15 ml *p*-Xylol 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Die klare gelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der trübe viskose Rückstand wurde direkt verestert, indem seine mit Bortrifluorid gesättigte methanolische Lösung 2 Tage unter Rückfluss gekocht und dann im Vakuum bis zur Hälfte eingedampft wurde. Die ausgefallenen weissen Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol gewaschen, viermal aus Tetrahydrofuran umkristallisiert und 4 Tage im Hochvakuum getrocknet: 680 mg (51,4%) schneeweisse Plättchen vom Smp. 218,5–219,5°. IR.-Spektrum in KBr: charakteristische Banden bei 1735 (*s*), 1470, 1450, 1440 (Triplett, *s*), 1350 (*m*), 1320 (*m*), 1250 (*s*), 1205 (*s*), 1080 (*m*), 1025 (*m*), 975 (*m*), 855 (*m*), 765 (*m*) cm^{-1} .

$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_8$ Ber. C 70,55 H 8,55% Mol.-Gew. 612,8
Gef. „ 70,32 „ 8,64% „ „ 596,1³⁾

Darstellung in Benzol: 0,35 g (1,08 mMol) Hexapropylidencyclohexan und 0,6 g (6,12 mMol) Maleinsäureanhydrid wurden 5 Std. in 20 ml Benzol unter Rückfluss gekocht. Das nach Abdampfen des Benzols resultierende Harz wurde 1 Std. mit 20 ml 5-proz. wässriger Natronlauge gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die erhaltene Lösung mit Salzsäure auf pH 2 angesäuert und die ausgefallene rohe Säure abfiltriert und getrocknet: 0,85 g weisses Pulver. Dieses in Äther unlösliche Produkt wurde in 500 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuss von ätherischem Diazomethan versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung mit Äther verdünnt und mit Wasser gewaschen, die organische Schicht getrocknet und eingedampft, worauf der hellgelbe Rückstand in dünnen Plättchen kristallisierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran wurden 0,42 g (63,5%) weisse Plättchen vom Smp. 218–219° erhalten, die mit dem in Xylol dargestellten Produkt identisch waren.

d) *Dehydrierung und Decarboxylierung des Maleinsäure-Diadditionsproduktes IV.* 2,18 g (3,91 mMol) des rohen in Xylol dargestellten Hexapropylidencyclohexan-Maleinsäureanhydrid-Di-

³⁾ Thermoelektrisch in Essigester bestimmt.

addukt IV (siehe oben) wurden mit 3,86 g (15,7 mMol) Chloranil und 15,7 g Natronkalk gründlich gemischt und anschliessend mit 10 ml Äthanol verrieben (Wärmeentwicklung). Das Gemisch wurde unter Stickstoffatmosphäre zuerst $\frac{1}{2}$ Std. bei 310–315° gehalten (Dehydrierung) und dann 2 Std. bei 490–500° decarboxyliert. Das pechschwarze Gemisch wurde über Nacht in einer SOXHLET-Apparatur mit Benzol extrahiert. Der hellbraune, äusserst stark blau fluoreszierende Extrakt lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels neben einem braunen Öl kleine Täfelchen, die zweimal aus Äthanol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 130° sublimiert wurden: 20 mg Anthracen in schneeweissen, im UV.-Licht blau fluoreszierenden Plättchen vom Smp. 211,5–212,5° (im abgeschmolzenen Rohr), Misch-Smp. mit authentischem Anthracen ebenso.

Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn W. MANSER ausgeführt. Die IR.-Spektren verdanken wir der Mitarbeit von Frau H. BÜHLMANN und Fr. H. HAMEL. Die Kernresonanzspektren wurden von Fr. Y. LEWKOWICZ in unserem Kernresonanzlaboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. W. KOCH aufgenommen. Für die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen sind wir der Spezialabteilung des organisch-chemischen Laboratoriums der ETH unter der Leitung von Herrn PD. Dr. W. SIMON zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

Light-activated bromination of hexa-*n*-propyl-benzene gives hexa-(α -bromo-*n*-propyl)-benzene, which can be dehalogenated to a new hydrocarbon, hexapropylidene-cyclohexane.

Condensed with maleic acid anhydride, hexapropylidene-cyclohexane yielded in a diene-type addition reaction the corresponding diadduct with a linear structure. In the analogous reaction with tetracyano-ethylene, the monoadduct and the linear diadduct could be prepared.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 7. Mitt.: H. HOPFF & A. GATI, *Helv.* **48**, 625 (1965).
- [2] 2. Mitt.: H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **44**, 19 (1961).
- [3] H. MOHLER & J. POLYA, *Helv.* **19**, 1229 (1936); H. MOHLER & J. SORGE, *Helv.* **23**, 102, 108 (1940).
- [4] H. GOLDWHITE, *J. chem. Educat.* **37**, 295 (1960).
- [5] 6. Mitt.: H. HOPFF & A. GATI, *Helv.* **48**, 509 (1965).
- [6] W. IMHOF, Diss. ETH. Zürich, Prom. Nr. 3507, S. 22.
- [7] 3. Mitt.: H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **44**, 380 (1961).
- [8] E. WELTIN, F. GERSON, J. N. MURRELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 1400 (1961).
- [9] F. GERSON, *Helv.* **47**, 1941 (1964).
- [10] 4. Mitt.: H. HOPFF & G. KORMANY, *Helv.* **46**, 2533 (1963).
- [11] 5. Mitt.: H. HOPFF & G. KORMANY, *Helv.* **48**, 437 (1965).
- [12] A. POLGAR & J. L. JUNGNIKEL, *Org. Analysis*, vol. 3, p. 234, New York 1956.