

DIÄTHINYLCARBENE UND 2,4-PENTADIINYLIDENE

H. HAUPTMANN

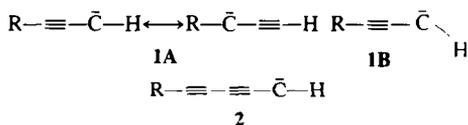
Chemisches Institut der Universität Regensburg, Germany

(Received in Germany 29 July 1975; Received in the UK for publication 2 January 1976)

Abstract—Pyrolysis of the lithium salts of diethynylketone tosylhydrazones **6** in the presence of olefins leads in a non stereospecific reaction to the cyclopropane derivatives **8**, **9** and **12**. Formation of the triplet diethynylcarbene **3A** as intermediate is discussed.

Pyrolysis of **6** without trapping results in mixtures of the dimerization products **13** and **14**. The "dimers" derive as well from the diethynylcarbene **3B** (formation of tetraethynylethylenes) and the 2,4-pentadiinylidenes **3C** and **3D** (C_1 - and C_3 -reactivity) as from combination of both carbenes.

Die ersten Äthynylcarbene **1** wurden von P. S. Skell durch Photolyse von Diazopropinen dargestellt und eingehend auf ihre Reaktivität und ihren Spinzustand hin untersucht.¹ Danach liegen die Äthynylcarbene im Grundzustand als Triplettcarbene **1A** linearer Struktur vor und reagieren mit Olefinen sowohl am C_1 - wie auch am C_3 -Atom, während die zunächst entstehenden gewinkelten Singulettcarbene **1B** stereospezifisch Addukte am C_1 -Atom geben.



Wietere Untersuchungen zeigten, dass auch die homologen 2,4-Pentadiinylidene **2** als Triplettcarbene linearer Struktur mit delokalisiertem π -Elektronengerüst auftreten.

Die Darstellung von Carbenen **3** mit einem primär am C_3 -Atom erzeugten Carbenkohlenstoff und die Fragen nach Spinzustand und in welchem Ausmass welche der möglichen Strukturen die Reaktivität von **3** bestimmen—gewinkeltes (**3A**) oder lineares (**3B**) Diäthynylcarben mit seinen mesomeren Formen der 2,4-Pentadiinylidene **3C** und **3D**—, sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

*Bamford-Stevens-Reaktion der Diäthynylketontosylhydrazon-Lithiumsalze **6** in Gegenwart von Styrol und 1,1-Diphenyläthylen*

Zur Darstellung der Carbene **3** wurde die Pyrolyse der lithiierten Tosylhydrazone **6** herangezogen (Bamford-Stevens-Reaktion).² Die dazu benötigten Tosylhydrazone **5** können leicht aus den Diäthynylketonen **4** und Tosylhydrazin gewonnen werden.

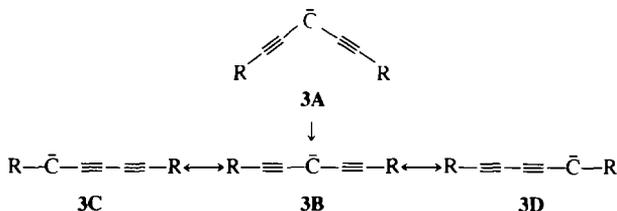
Zur Umsetzung mit Olefinen werden die in Substanz isolierten Lithiumsalze **6** in der 10-fachen Menge an Olefin suspendiert und thermolysiert. Während sich **6a** und **6b** in

Lösung erst ab 130°C zersetzen, beobachtet man bei Zugabe von Olefin (aber auch von Lösungsmitteln wie Benzol) zu **6c** bei 0°C eine spontane Zersetzung unter Stickstoffentwicklung. Sicherlich ist die ausserordentliche Thermolabilität von **6c** im Vergleich zu **6a** und **6b** auf den induktiven Effekt der Phenylgruppen zurückzuführen. Mit Styrol als Olefin lässt sich im Produktgemisch das Cyclopropanderivat **8c** ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen, jedoch nicht rein isolieren. Als Hauptprodukt entsteht das Pyrazolderivat **10c**.

Die Pyrolyse von **6a** und **6b** in Gegenwart von Styrol oder 1,1-Diphenyläthylen bei 140–150°C liefert die Cyclopropanderivate **8** und **9** (vgl. Tabelle). Bei der Umsetzung von **6d** mit Olefinen liess sich kein Cyclopropanderivat fassen. Es konnte lediglich das Pyrazol **10d** nachgewiesen werden.

Als reaktive Zwischenstufen der Cyclopropanbildung lassen sich sowohl die Diäthynyldiazomethane **7** als auch die daraus durch Stickstoffabspaltung entstehenden Diäthynylcarbene **3A** (bzw. **3B**) diskutieren.³ Einen Beweis für das Auftreten "freier" Carbene bringen die unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführten Versuche zur Dimerisierung von **3** (siehe unten). Trotzdem lässt sich eine Beteiligung von **7** bei der Darstellung von **8** und **9** (Stickstoffabspaltung aus den 1-Pyrazolinzwischenstufen **11**) nicht ausschliessen. Selbst die schon bei 0°C erfolgende Umsetzung von **6c** mit Styrol zu **8c** kann eine labile 1-Pyrazolinzwischenstufe einschliessen. Versuche aus der Literatur wie die bei Raumtemperatur unter spontaner Stickstoffentwicklung ablaufende Cyclopropanbildung aus Diphenyldiazomethan und Olefinen, wobei unter geeigneten Reaktionsbedingungen Pyrazolinderivate gefasst werden konnten, legen diesen Schluss nahe.⁴

Derivate, die Rückschlüsse auf eine C_1 - bzw. C_3 -Reaktivität von **3** geben könnten (Abfangprodukte der mesomeren 2,4-Pentadiinyliden-Strukturen **3C** und **3D**), wurden nicht gefunden. Als Nebenprodukte von **8** und **9** treten stets die Pyrazole **10** auf. Schon aus der Literatur



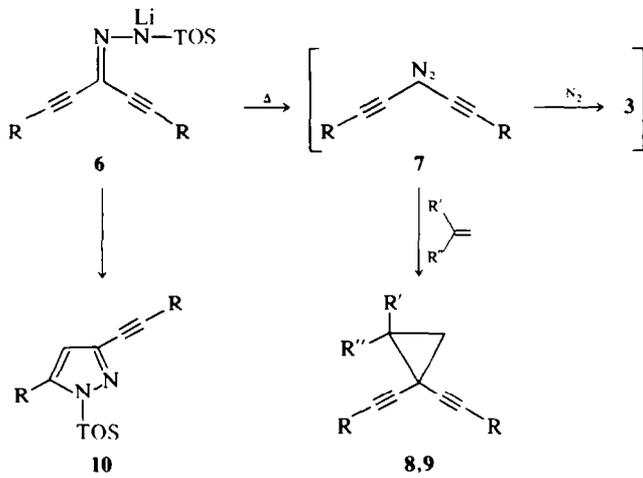
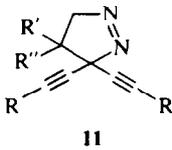


Tabelle 1. Cyclopropanderivate 8 und 9

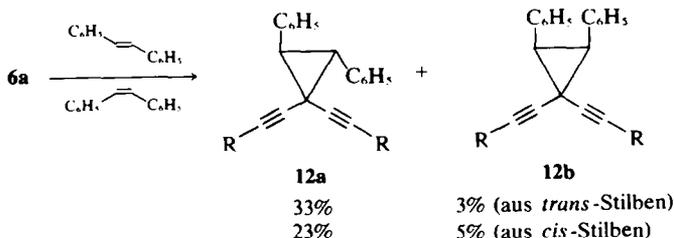
Verb.	Olefin	Carben	R	R'	R''
8a	Styrol	3a	(CH ₃) ₃ C	H	C ₆ H ₅
9a	1,1-Diphenyl- äthylen	3a	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
8b	Styrol	3b	(CH ₃) ₃ Si	H	C ₆ H ₅
9b	1,1-Diphenyl- äthylen	3b	(CH ₃) ₃ Si	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
8c	Styrol	3c	(CH ₃) ₃ C	H	C ₆ H ₅

ist bekannt, dass Äthynylketone und Hydrazin zu Pyrazol-derivaten reagieren, bzw. dass Diäthynylketon-hydrazone leicht zu Pyrazolinderivaten isomerisieren.⁵ Dementsprechend lassen sich auch die Hydrazone beim Erwärmen in Lösung quantitativ zu 10 umwandeln.



Pyrolyse von 6a in Gegenwart von *cis*- und *trans*-Stilben

Nach den von P. S. Skell formulierten Kriterien über das Verhalten von Singulett- und Triplett-Carbenen addieren sich Singulett-Carbene stereospezifisch an Olefine, Triplett-Carbene nicht stereospezifisch.⁶ Am Beispiel der Pyrolyse von 6a in Gegenwart von *cis*- bzw. *trans*-Stilben wurde die Stereochemie der Cyclopropanbildung untersucht. Man erhält nach Abdestillieren des überschüssigen Stilbens, das bei der Reaktion keine Umlagerung erfahren hat, in beiden Fällen als Hauptprodukt das Cyclopropanderivat 12a mit *trans*-ständigen Phenylresten.



Weiterhin lassen sich Fraktionen abtrennen, deren ¹H-NMR-Spektren mit Signalen bei δ = 1.07 (s, *tert.* Butyl-H), 1.27 (s, *tert.* Butyl-H) und 2.88 (s, Cyclo-propyl-H) ppm für das Vorliegen des *cis*-Isomeren 12b sprechen (ca. 3% aus *trans*-Stilben und 5% aus *cis*-Stilben, NMR-spektroskopisch). Eine Reinisolierung von 12b ist nicht gelungen. Ebenso wenig konnten Addukte an C₁- bzw. C₅-Atom gefasst werden.

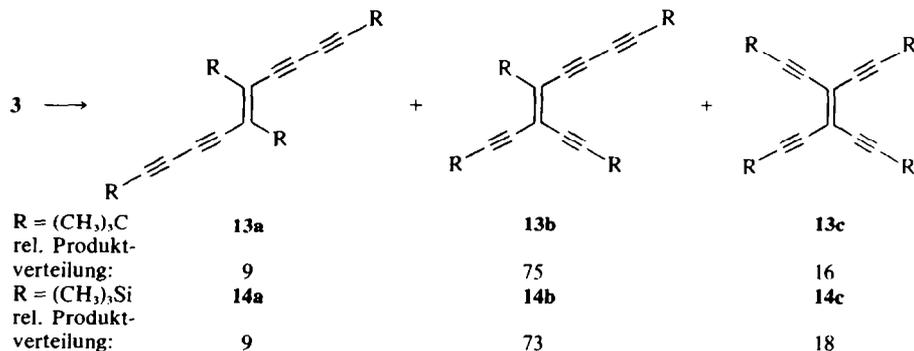
Diese Versuche zeigen eindeutig, dass 6a (und damit sicherlich auch 6b und 6c) mit Olefinen in einer nicht stereospezifischen Reaktion die Cyclopropanderivate 12 (aber auch 8 und 9) gibt, woraus nach den Kriterien von Skell auf den Triplettzustand der an der Reaktion beteiligten Carbene geschlossen werden kann.⁷

Dimerisierung der Diäthynylcarbene und 2,4-Pentadiinylidene

Wird die Bamford-Stevens-Reaktion in Abwesenheit von Carben-Akzeptoren durchgeführt (Pyrolyse von 6a und 6b in *o*-Dichlorbenzol bei 150–160°C), so entstehen Isomerengemische der "Dimeren" 13 und 14, die sich durch Dünnschichtchromatographie auftrennen lassen. Folgeprodukte der Carbene mit dem Lösungsmittel werden nicht beobachtet.

Das Phenylderivat 6c zeigt gegenüber 6a und 6b ein anderes Reaktionsverhalten. Zwar beobachtet man bei Zugabe von Benzol zu 6c (0°C) Zersetzung unter Stickstoffentwicklung; es liess sich jedoch kein Dimerisierungsprodukt isolieren. In 48% Ausbeute konnte das Pyrazol 10c gefasst werden.

Die Bildung von 13 und 14 lässt sich durch Kombination der Pentadiinyliden-Strukturen 3B, 3C und 3D, sowie der Reaktion von 3B mit 3C und (bzw.) 3D erklären. Wegen des hohen Produktanteils der 2,4-Pentadiinylidene von über 40% sollte der Alternativmechanismus einer Reaktion zwischen 7 und 3C (bzw. 3D) nur eine untergeordnete Rolle spielen.



Im Gegensatz zur Dimerisierung von **3**, wo in hohem Masse C₁- bzw. C₃-Reaktivität beobachtet wird, d.h. Produkte entstehen, die sich von den zu **3B** mesomeren Formen **3C** und **3D** ableiten, findet man bei der Darstellung der Cyclopropane **8**, **9** und **12** ausschliesslich C₃-Reaktivität. Diese unterschiedlichen Reaktionsweisen lassen sich nicht durch sterische Faktoren erklären, da gerade die Dimerisierung von **3** zu Produkten mit sterisch anspruchsvollen benachbarten Gruppen führt (vgl. z.B. **13a** und **14a**: Schmelzpunkt und ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindungen deuten darauf hin, dass sogar geringe Anteile an *cis*-Isomeren vorhanden sind). Vielmehr zeigt sich darin die verschiedene Natur der an den Reaktionen beteiligten Carbene. Es ist plausibel, anzunehmen, dass die Diäthynylcarbene zunächst als gewinkelte Moleküle **3A** entstehen und mit Olefinen am C₃-Atom (nicht stereospezifisch) zu Cyclopropanderivaten reagieren. Bei Abwesenheit von Carbenabfänger "haben die gewinkelten Carbene Zeit", sich in Carbene linearer Struktur **3B** umzulagern, deren mesomere Strukturen **3C** und **3D** (2,4-Pentadiinylidene) mit produktbestimmend sind.

Bei der Dimerisierung der Carbene **3** entstehen die Tetraäthynyläthylene **13c** und **14c** nur in geringer Ausbeute mit Schwierigkeiten in der Aufarbeitung. Da weiterhin die Wahl der Substituenten beschränkt ist (phenyl- bzw. methylsubstituierte Tetraäthynyläthylene liessen sich nach dieser Methode nicht darstellen), liegt hier kein günstiger Zugang zu dieser Verbindungsklasse vor.⁸

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, TMS als interner Standard; UV-Spektren: Beckmann DB-GT; Massenspektren: Varian MAT CH5, bei 70 eV. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Zur präparativen Schichtchromatographie (PSC) sowie zu analytischen DC wurde Kieselgel F-254 (E. Merck) verwendet.

1,5-Diphenyl- bzw. Dialkyl - penta - 1,4 - diin - 3 - one (**4**) (Diäthynylketone). Die Diäthynylketone **4** wurden durch Oxidation der entsprechenden Diäthynylcarbinole mit aktivem Braunstein auf Aktivkohle⁹ dargestellt. Ausbeuten: 85–90%. **4a**¹⁰ (R = (CH₃)₂C), **4c**¹¹ (C₆H₅) und **4d**¹² (R = CH₃) sind in der Literatur beschrieben. Eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diäthynylcarbinole wurde von E. Müller angegeben.¹³ 1,5 - Bis(trimethylsilyl)penta - 1,4 - diin - 3 - ol, die Vorstufe zu **4b** erhält man in 75% Ausb.; Kp = 76°C (Ölpumpenvak.); Fp = 30–32°C; NMR (CCl₄): δ = 0.17 (s, 18 H), 2.57 (s, 1 H), 4.96 (s, 1 H); C₁₁H₂₀O_{Si₂} (Gef. C, 58.91; H, 8.59; Ber. C, 58.86; H, 8.98). **4b**, Ausbeute 89%; Kp = 55°C (Ölpumpenvak.); Fp = 51°C; NMR (CCl₄): δ = 0.57 (s) ppm. C₁₁H₁₈O_{Si₂} (Gef. C, 59.84; H, 8.09; Ber. C, 59.40; H, 8.16).

1,5-Dialkyl- bzw. Diphenyl - penta - 1,4 - diin - 3 - on - p - toluolsulfonylhydrazone (Tosylhydrazone) **5a**, **5b**, **5c** und **5d** (allgem. Vorschrift). 10 mmol (1.89 g) Tosylhydrazin werden in der Wärme in 2.5 ml Eisessig gelöst und mit 10 mmol

Diäthynylketon **4** versetzt. Nach 5 min. Reaktion bei 100°C unter gutem Rühren werden 10 ml Eiswasser zugegeben und mit 15 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird 4 mal mit Eiswasser gewaschen und rasch getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen die Tosylhydrazone **5** als Öle an, woraus sie sich durch Anreiben mit Petroläther (50/70) (**5a** und **5b**), Petroläther/Äther (4:1) (**5d**) oder Äther (**5c**) als farblose Feststoffe isolieren lassen. Eine weitere Reinigung war wegen der leicht erfolgenden Umlagerung in die isomeren Pyrazole **10** nicht möglich. **5a**, Ausbeute: 1.33 g (37%); Fp = 127–129°C; NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (s, 9 H), 1.30 (s, 9 H), 2.42 (s, 3 H), 7.53 (m, 4 H), 8.53 (s, breit, 1 H). **5b**, Ausbeute: 1.65 g (42%); Fp = 116–118°C; NMR (CDCl₃): δ = 0.21 (s, 9 H), 2.43 (s, 3 H), 7.58 (m, 4 H), 8.66 (s, breit, 1 H). **5c**, Ausbeute: 1.5 g (38%); Fp = 149–150°C; NMR (CDCl₃): δ = 2.43 (s, 3 H), 7.56 (m, 15 H), 8.76 (s, breit, 1 H). **5d**, Ausbeute: 1.3 g (48%); Fp = 152–155°C; NMR (CDCl₃): δ = 1.97 (s, 3 H), 2.10 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 7.48 (m, 4 H), 9.60 (s, breit 1 H).

Diäthynylketon-Tosylhydrazon-Lithiumsalze **6a**, **6b**, **6c** und **6d** (allgem. Vorschrift). 1 mmol **5** wird in einer Mischung aus 10 ml absol. Äther und 5 ml absol. Petroläther (50/70) gelöst bzw. suspendiert und unter Stickstoff mit 1 mmol Methylolithium in 5 ml Äther tropfenweise versetzt (**5a** und **5b** bei Raumtemperatur, **5c** und **5d** bei –50°C). Danach rührt man noch 30 min. bei der angegebenen Temperatur, wobei die Salze **6** als farblose Niederschläge ausfallen. Nach Abziehen des Lösungsmittels *i. Vak.* erhält man die Tosylhydrazon-Lithiumsalze **6** als weisse bis leicht gelbe Pulver. **6c** muss bei 0°C aufbewahrt werden, da es sich bei Raumtemperatur unter Verpuffung zersetzen kann.

Pyrolyse der Tosylhydrazon-Lithiumsalze **6a** und **6b** in Gegenwart von Olefinen (allgem. Vorschrift). Man suspendiert unter Stickstoff 1 mmol **6** in der 10-fachen Menge frisch destillierter Olefine und erhitzt 5 min. unter gutem Rühren auf 140–150°C, wonach die Stickstoffentwicklung beendet ist. Die erkalteten Ansätze werden mit 10 ml Wasser versetzt (bei **5b** zum Schutz der Trimethylsilylgruppen unter Zusatz von verd. Essigsäure) und mit 20 ml Benzol extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase werden Lösungsmittel und überschüssiges Olefin *i. Vak.* abgezogen. Anschliessend wird zur Abtrennung von polymerem Material und den als Nebenprodukten stets anfallenden Pyrazolen **10** mit Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die Pyrazole **10** lassen sich mit Äther eluieren. Die Benzoleleuare werden eingeeignet und im Kugelrohr (Ölpumpenvak.) destilliert.

Die so gewonnenen Carbenaddukte **8a**, **8b** und **9a**, **9b** sind dünnschichtchromatographisch einheitlich. C₁- bzw. C₂-Carbenaddukte konnten nicht gefunden werden.

1,1 - Bis(tert. butyläthynyl) - 2 - phenyl - cyclopropan (**8a**). 1 mmol **6a** wird nach der allgem. Vorschrift mit 1.0 g (10 mmol) Styrol umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation bei 120–130°C ergibt 140 mg (50%) **8a**. Fp = 68–69°C (aus Athanol), farblose Nadeln. NMR (CCl₄): δ 0.90 (s, 9 H), 1.19 (s, 9 H), 1.46 (quasi-Dublett, J = 8 Hz, 2 H), 2.47 (quasi-Triplett, J = 8 Hz, 1 H), 7.16 (s, 5 H); in Benzol keine Aufspaltung der Dublett- bzw. Triplett-Strukturen. MS: *m/e* = 278, M⁺ (100 rel. Int.); C₂₁H₂₆ (Gef. C, 90.25; H, 9.47; Ber. C, 90.59, H, 9.41).

1,1 - Bis(tert. butyläthynyl) - 2,2 - diphenylcyclopropan (**9a**). 1 mmol **6a** wird nach der allgem. Vorschrift mit 1.8 g (10 mmol) 1,1-Diphenyläthylen umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation bei 150–160°C ergibt 112 mg (32%) **9a**. Fp = 144–145°C (aus Athanol),

farblose Nadeln. NMR (CCl₄): δ = 0.89 (s, 18 H), 1.85 (s, 2 H), 6.95–7.53 (m, 10 H); MS: m/e = 354, M⁺ (100%); C₂₇H₃₀ (Gef. C, 90.78, H, 8.68; Ber. C, 91.47, H, 8.53).

1 - Phenyl - 2,2 - bis(trimethylsilyläthynyl)cyclopropan (**8b**). 1 mmol **6b** wird nach der allgem. Vorschrift mit 1.0 g (10 mmol) Styrol umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation bei 130–140°C bringt 96 mg (31%) **8b**. Fp = 33–34°C (aus Äthanol), farblose Nadeln. NMR (CCl₄): δ = -0.07 (s, 9 H), 0.19 (s, 9 H), 1.67 (quasi-Dublett, J = 8 Hz, 2 H), 2.67 (quasi-Triplett, 1 H), 7.18 (s, 5 H); in Benzol keine Aufspaltung der Dublett- bzw. Triplett-Strukturen. MS: m/e = 310, M⁺ (100%); C₁₉H₂₆Si₂ (Gef. C, 73.60, H, 8.44, Ber. C, 73.48, H, 8.44).

1,1 - Diphenyl - 2,2 - bis(trimethylsilyläthynyl)cyclopropan (**9b**). 1 mmol **6b** wird nach der allgem. Vorschrift mit 1.8 g (10 mmol) 1,1-Diphenyläthylen umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation bei 150–160°C ergibt 164 mg (43%) **9b**. Fp = 133–134°C (aus Äthanol), farblose Nadeln. NMR (CCl₄): δ = 0.12 (s, 18 H), 2.21 (s, 2 H), 7.1–7.7 (m, 10 H); MS: m/e = 386, M⁺ (100%); C₂₅H₃₀Si₂ (Gef. C, 77.63, H, 7.57, Ber. C, 77.65, H, 7.82).

Umsetzung von **6a** mit trans-Stilben

1,1 - Bis(tert.butyläthynyl)trans - 2,3 - diphenylcyclopropan (**12a**) und 1,1 - Bis(tert.butyläthynyl)cis - 2,3 - diphenylcyclopropan (**12b**). 1 mmol **6a** wird nach der allgem. Vorschrift mit 1.8 g (10 mmol) trans-Stilben umgesetzt. Das zurückgewonnene trans-Stilben erweist sich als dünnenschichtchromatographisch einheitlich. Die durch Kugelrohrdestillation anfallende Fraktion bei 100–130°C wird durch präparative Dünnenschichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Laufmittel: Petroläther (50/70)/Benzol 10:1). Man erhält zwei Zonen. Die Elution der ersten Zone ergibt 35 mg eines farblosen Feststoffgemisches, dessen NMR-Spektrum neben arom. H-Atomen Signale bei δ = 1.07 (s), 1.27 (s) und 2.88 (s) ppm zeigt, die den tert. Butylgruppen sowie den Cyclopropyl-H-Atomen des cis-Isomeren **12b** zugeordnet werden können. Die NMR-spektroskopische Ausbeute beträgt 3%. Eine Reinisolierung von **12b** ist nicht gelungen. Die Elution der zweiten Zone bringt 115 mg trans-Addukt **12a** (33%). Fp = 112–113°C (aus Äthanol), farblose Prismen, dünnenschichtchromatographisch einheitlich. NMR (CCl₄): δ = 0.96 (s, 18 H), 2.86 (s, 2 H), 7.25 (m, 10 H); MS: m/e = 354, M⁺ (100%); C₂₇H₃₀ (Gef. C, 91.45; H, 8.37; Ber. C, 91.47; H, 8.53). C₁- bzw. C₂-Carben-Addukte konnten nicht gefunden werden.

Umsetzung von **6b** mit cis-Stilben zu **12a** **12b**

1 mmol **6a** wird nach der allgem. Vorschrift mit 1.8 g (10 mmol) cis-Stilben umgesetzt. Das zurückgewonnene Olefin ist DC-einheitlich. Die durch Kugelrohrdestillation bei 100–130°C anfallende Fraktion wird durch präp. DC (Kieselgel, Petroläther (50/70)/Benzol 10:1) aufgetrennt. Man erhält zwei Zonen. Die Elution der ersten Zone bringt 43 mg eines farblosen Feststoffgemisches, dessen NMR-Spektrum das Vorliegen des cis-Adduktes **12b** (vgl. Reaktion mit trans-Stilben) anzeigt. Eine Reinisolierung von **12b** ist nicht gelungen. Aus der zweiten Zone lassen sich 82 mg (23%) **12a** isolieren. C₁- bzw. C₂-Carben-Addukte wurden nicht gefunden.

Versuche zur Umsetzung von **6c** und **6d** mit Styrol

Bei Zugabe von 2 ml Styrol zu 1 mmol **6c** bei 0°C erfolgt spontane Stickstoffentwicklung unter Aufschäumen. Es wird zunächst analog zur allgem. Vorschrift aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel und präparative DC des eluierten Materials (Kieselgel, Laufmittel: Petroläther (50/70)/Benzol 5:1) bringt 50 mg eines hellgelben Öls, dessen NMR-Spektrum (CDCl₃) mit Signalen bei δ = 1.90 (quasi-Dublett, J = 8 Hz, 2 H), 2.93 (quasi-Triplett, J = 8 Hz, 1 H) und 7.02–7.56 (m, 15 H) (in Benzol keine Aufspaltung der Dublett- bzw. Triplett-Strukturen) das Vorliegen des Carbenadduktes **8c** anzeigt. Eine Reinisolierung von **8c** war nicht möglich. Die weitere Elution mit Äther ergibt 150 mg (40%) eines farblosen Feststoffes, bei dem es sich um das Pyrazol **10c** handelt. Die Pyrolyse von **6d** in Gegenwart von Styrol zeigt nur eine schwache Stickstoffentwicklung. Es entsteht vor allem polymeres Material. NMR-spektroskopisch lassen sich noch geringe Mengen des Pyrazols **10d** nachweisen.

Dimerisierung von **3a** zu **13a**, **13b** und **13c** (Tetra(tert.butyläthynyl)äthylen)

3 mmol Tosylhydrazon-Lithiumsalz (**6a**) werden unter Stickstoff 5 min. in 5 ml frisch dest. o-Dichlorbenzol bei 150–160°C pyrolysiert, wonach die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach Versetzen mit 20 ml Benzol schüttelt man mit Wasser aus, trocknet die organische Phase und zieht die Lösungsmittel i. Vak. ab. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Kieselgel mit Benzol und nachfolgende Sublimation des eluierten Materials im Ölpumpenvakuum bei 130–140°C liefert 207 mg eines farblosen Feststoffgemisches, das durch präparative Dünnenschichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Petroläther (50/70)/Benzol 10:1) aufgetrennt wird. Man erhält drei Zonen. Aus der ersten Zone isoliert man 12 mg (2.3%) **13a**, Fp = 200–210°C. **13a** liegt als Isomerenmischung vor. Aus sterischen Gründen werden die Signale im NMR-Spektrum (CCl₄) bei δ = 1.28 (s) und 1.33 (s) ppm dem trans-Isomeren **13a** zugeordnet, die beiden weiteren eng benachbarten Signale geringerer Intensität dem cis-Isomeren. UV (Äthanol): λ_{\max} : 345, 323, 244, 224 und 214 nm. MS: m/e = 348, M⁺ (100%). Aus der zweiten Zone lassen sich 101 mg (19%) **13b** isolieren. Fp = 182–183°C (aus Äthanol), farblose Kristalle. NMR (CCl₄): δ = 1.23, (s), 1.27 (s) und 1.28 (s) ppm; in Benzol: δ = 0.57, 0.73 und 0.83 ppm; Intensitätsverhältnis 2:1:1. UV (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) = 340 (4.44), 328 (4.46), 310 (4.41), 309 Sch (4.24), 257 Sch (3.78), 241 (4.20), 229 (5.05) nm; MS: 348, M⁺ (100%); C₂₈H₃₆ (Gef. C, 89.69; H, 10.31; Ber. 89.59, H, 10.41). Aus der dritten Zone lassen sich 22 mg (4.2%) **13c** isolieren. Fp = 226–228°C (aus Äthanol), farblose Kristalle. NMR (CCl₄): δ = 1.27 (s) ppm; UV (Äthanol) λ_{\max} (log ϵ) = 331 (4.53), 318 (4.47), 309 (4.37), 299 Sch (4.18), 265 (3.93), 252 (4.04), 238 (3.93) nm; MS: m/e = 348, M⁺ (100%); C₂₆H₃₆ (Gef. 89.73, H, 10.31; Ber. C, 89.59, H, 10.41).

Dimerisierung von **3b** zu **14a**, **14b** und **14c** (Tetrakis(trimethylsilyläthynyl)äthylen)

2 mmol **6b** werden in 5 ml o-Dichlorbenzol (mit dem gleichen Ergebnis kann auch Tetralin als Lösungsmittel eingesetzt werden) analog zur Darstellung von **13** pyrolysiert und aufgearbeitet, wobei jedoch die wässrige Phase zum Schutz der Trimethylsilylgruppen mit verd. Essigsäure leicht angesäuert wird. Ausbeute an Gemisch **14** 185 mg. Auftrennung durch präparative Dünnenschichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Petroläther (50/70)/Benzol 10:1). **14a**: 7 mg (1.7%). Fp = 160–170°C; NMR (CCl₄): δ = 0.22 (s) und 0.28 (s) ppm; auch hier zeigt das NMR-Spektrum noch zwei eng benachbarte Singulets geringerer Intensität, die dem cis-Isomeren **14a** zugeordnet werden. UV (Äthanol): λ_{\max} = 367, 349, 340, 327, 320, 249, 240 und 229 nm; MS: m/e = 412, M⁺ (100%). **14b**: 91 mg (22%). Fp = 173–174°C. Äthanol, farblose Kristalle; NMR (CCl₄): δ = 0.20 (s), 0.22 (s), 0.25 (s) und 0.28 (s) ppm; UV (Äthanol): λ_{\max} (log ϵ) = 362 (4.54), 337 (4.43), 327 Sch (4.18), 318 Sch (4.08), 273 Sch (3.66) 258 (4.21), 250 (4.00) und 245 (4.00) nm. MS: m/e = 412, M⁺ (100%); C₃₂H₃₆Si₂ (Gef. C, 64.05; H, 8.74; Ber. C, 64.00; H, 8.79). **14c**: 16 mg (3.9%); Fp = 203–205°C (aus Äthanol), farblose Kristalle; NMR (CCl₄): δ = 0.23 (s) ppm; UV: Äthanol: λ_{\max} (log ϵ) = 349 (4.55), 334 (4.43), 325 (4.34), 312 Sch (4.11), 283 (3.91), 268 (3.95), 259 Sch (3.81), 223 (4.23) und 213 (4.11) nm; MS: m/e = 412, M⁺ (100%); C₂₇H₃₆Si₂ (Gef. C, 64.23; H, 8.69; Ber. C, 64.00; H, 8.79).

Versuche zur Darstellung von Dimerisierungsprodukten aus **6c** und **6d**

Versetzt man 1 mmol **5c** mit 5 ml absol. Benzol bei 0°C, so erfolgt spontan Stickstoffentwicklung unter Aufschäumen. Man arbeitet zunächst, wie für **13** und **14** beschrieben, auf. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Benzol liefert 40 mg eines gelben Öls, in dem keine Dimerisierungsprodukte nachgewiesen werden können. Die Elution mit Äther ergibt 150 mg (40%) Pyrazolderivates **10c**. Die Pyrolyse von **6d** in 5 ml o-Dichlorbenzol zeigt nur eine geringe Stickstoffentwicklung. Durch Aufarbeitung erhält man ein braunes Öl, in dem nur das Pyrazolderivat **10d** nachzuweisen ist.

1 - p - Toluolsulfonyl - 3 - alkyl- bzw. phenyl-äthynyl - 5 - alkyl- bzw. phenylpyrazole **10**. Man erwärmt äthanolische Lösungen von **5** 14 h auf 50°. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen die

Pyrazole **10** als farblose Kristalle an. (Ausbeute quantitativ).

Umkristallisation aus Petroläther (50/70): **10a**, Fp = 121–122°C; NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (s, 9 H), 1.52 (s, 9 H), 2.43 (s, 3 H), 6.10 (s, 1 H), 7.58 (m, 4 H); UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 252 (4.18), 227 (4.26) nm; C₂₀H₂₆N₂O₂S (Gef. C, 67.35; H, 7.09; N, 7.84; Ber. C, 67.01; H, 7.32; N, 7.81). **10b**, Fp = 114–116°C; NMR (CDCl₃): δ = 0.23 (s, 9 H), 0.43 (s, 9 H), 2.45 (s, 3 H), 6.53 (s, 1 H), 7.58 (m, 4 H); UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 259 (4.24), 229 (4.28) nm; C₁₈H₂₂N₂O₂SSi (Gef. C, 55.43; H, 6.68; N, 7.11; Ber. C, 55.34; H, 6.71; N, 7.17). **10c**, Fp = 125–126°C; NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3 H), 6.37 (s, 1 H), 6.69–7.00 (m, 14 H); UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 288 Sch (4.44), 275 (4.45), 246 (4.42), 235 (4.42) nm; C₂₄H₁₈N₂O₂S (Gef. C, 72.43; H, 4.64; N, 6.84; Ber. C, 72.34; H, 4.55; N, 7.03). **10d**, Fp = 129–130°C; NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 2.48 (s, 3 H), 6.03 (s, 1 H), 7.55 (m, 4 H); UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 255 (4.27), 226 (4.24) nm; C₁₂H₁₄N₂O₂S (Gef. C, 61.25; H, 5.20; N, 10.06; Ber. C, 61.29; H, 5.14; N, 10.21).

Danksagung—Herrn Prof. Dr. G. Märkl danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. V. Gramas und P. S. Skell, *J. Chem. Physics* **43**, 196 (1965); P. S. Skell und J. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 247 (1960).
- ²R. W. Bamford und T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* 4735 (1952); Übersicht: W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, S.29 ff. Academic Press New York (1971).
- ³W. Kirmse, *Ibid.* S. 24 ff.
- ⁴W. M. Jones, T. H. Glenn und D. G. Baarda, *J. Org. Chem.* **28**, 2887 (1963).
- ⁵T. Metler, A. Uchida und S. I. Miller, *Tetrahedron* **24**, 4285 (1968); K. G. Migliorese und S. I. Miller, *J. Org. Chem.* **39**, 843 (1974) und dort zit. Lit.
- ⁶P. S. Skell und R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4496 (1956); **81**, 3383 (1959).
- ⁷Eine, wenn auch in untergeordnetem Masse, erfolgreiche Cyclopropanbildung über eine Pyrazolinzwischenstufe wäre ebenfalls nicht stereospezifisch: W. M. Jones und W. T. Tai, *J. Org. Chem.* **27**, 1324 (1962); T. V. van Auken und K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3736 (1962); R. J. Crawford und L. H. Ali, *Ibid.* **89**, 3908 (1967).
- ⁸Darstellung und Eigenschaften von Tetraäthynylathylenen: Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi und H. Taniguchi, *Tetrahedron Letters* 3563 (1969); H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **87**, 490 (1975); *Tetrahedron Letters* 1931 (1975).
- ⁹L. Carpino, *J. Org. Chem.* **35**, 3971 (1970).
- ¹⁰P. Ivitzky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **35**, 357 (1924); E. Müller und A. Segitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1583 (1973).
- ¹¹J. D. Dinwiddie, Jr., H. M. White und W. J. Day, *J. Org. Chem.* **27**, 327 (1962).
- ¹²J. Chauvelier, *Ann. Soc. Chim. Fr. (Ser. 12)* **3**, 393 (1948).
- ¹³E. Müller und A. Segitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1583 (1973).