

Die Reaktionen des Carbäthoxy-carbens in Cyclohexen*

Von STEFANOS A. KONSTAS**

Die Art, in der das Carbäthoxy-carben reagiert, hängt von seiner Herstellungsmethode ab.

Nach der Belichtung mit UV-Strahlen einer Lösung von Diazoessigsäureäthylester in Cyclohexen konnten drei Reaktionsprodukte festgestellt werden, die cis- und trans-Norcarancarbonsäureestern und der Δ^2 -cyclohexenylessigsäureester. Untersuchung der bereits beschriebenen katalytischen Zersetzung derselben Substanz in Cyclohexen erwies, dass neben der trans- auch die cis-Norcarancarbonsäure in kleinen Mengen entsteht.

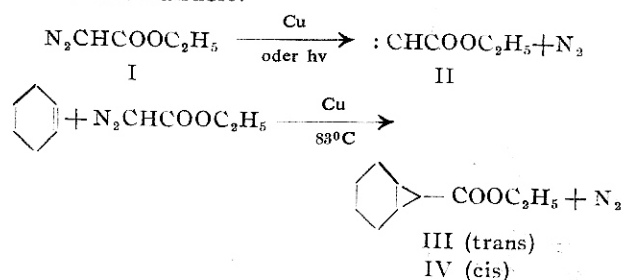
Im Rahmen der Untersuchung der Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens und um den sterischen Effekt der Trifluoracetyl-Gruppe zu studieren, wurde eine Reihe von Versuchen mit dem Carbäthoxy-carben durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden in (1) kurz angegeben. Im folgenden werden die Versuche mit dem Carbäthoxy-carben II beschrieben, während die Veröffentlichung der Reaktionen des Trifluoracetyl-carbäthoxy-carbens betreffend in Vorbereitung ist.

* Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1959/60 im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt (1) und war das Thema einer kurzen Mitteilung beim 3. Kongress der Griechischen Chemiker in Athen 1962 (2). Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. F. Weygand, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

** Derzeitige Adresse: Platia Victorias 10, Athen.

Zersetzung des Diazoessigsäureethylesters

Die katalytische Zersetzung des Diazoessigsäureethylesters (I) in Gegenwart von Kupfer in siedendem Cyclohexen wurde bereits im Jahre 1929 durchgeführt (3) und eine Norcarancarbonsäure isoliert, für die es viel später (1956) bewiesen wurde (4), dass es sich um die trans (exo)-säure III handelt.



Bei der Wiederholung dieser Reaktion wurde jedoch gaschromatographisch festgestellt, dass neben dem Hauptprodukt eine zweite Substanz erscheint im Verhältnis 1:16 (6%) (Abb. 1 a B), ebenfalls gesättigt, da sie sich nicht katalytisch hydrieren, bromieren und mit KMnO_4 oxydieren liess. Das Gaschromatogramm eines Gemisches des Reaktionsproduktes mit verestereter reiner trans-Norcarancarbonsäure hatte die Form der

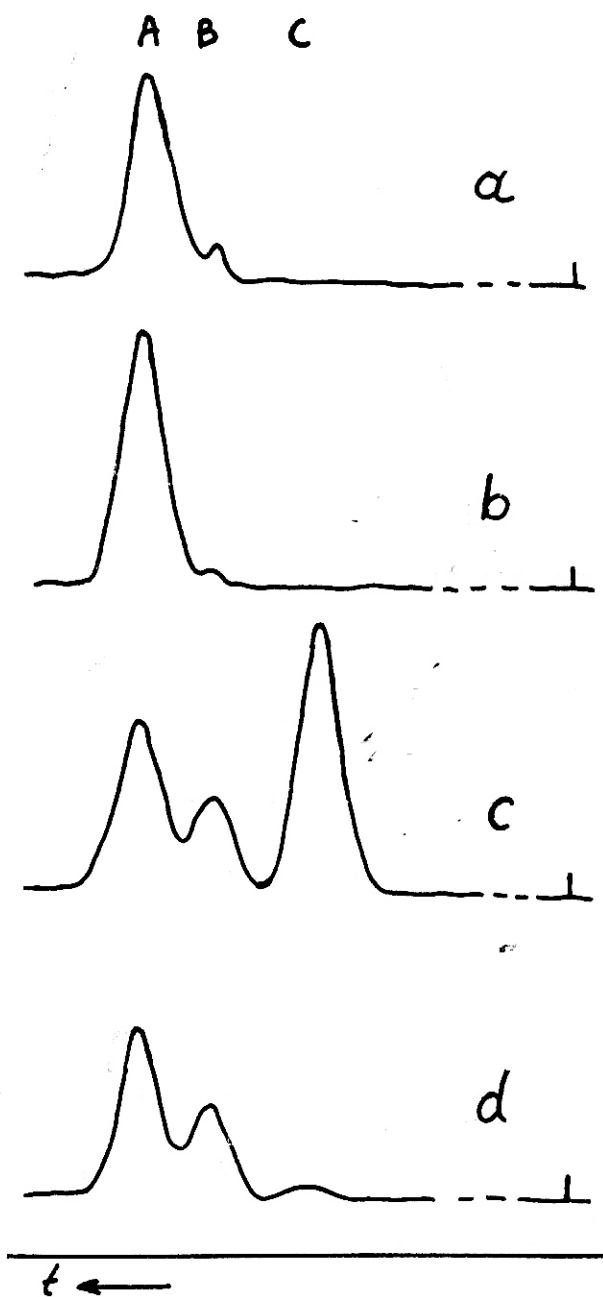


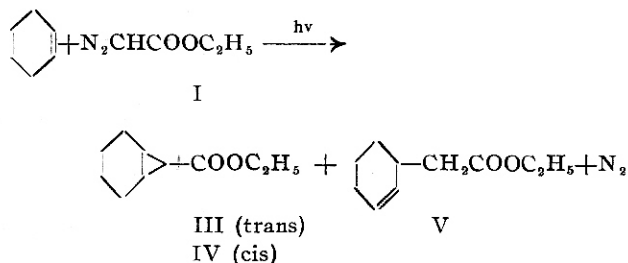
Abbildung 1: Gaschromatographische Analysen. Probenmenge 2 mg. Säule Apiezon 2 m. Temperatur 162°C. Trägergas He. Druck 0,85 atü. Strömung 40.

Abb. 1 b, ein Beweis dafür, dass die Bande A der trans-Säure entspricht.

Als dieselbe Reaktion durch Belichtung mit UV-Strahlen in Raumtemperatur, statt im Sieden und in Gegenwart von Cu, durchgeführt wurde, zeigte die gaschromatographische Analyse (Abb. 1 c) ausser den zwei schon erwähnten Banden A und B eine dritte C, welche fast der Hälfte (47%) des Reaktionsproduktes entsprach, während diesmal die zwei anderen im Verhältnis 17:36 standen.

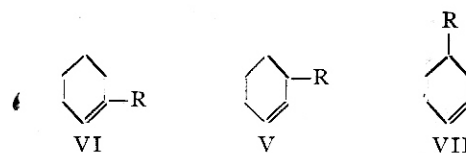
Isolierung der Produkte

Die Isolierung der trans-Norcarancarbonsäure III aus diesem Gemisch ist auf dem Umweg der mehrmaligen Umkristallisierung des Salzes mit Dicyclohexylamin gelungen. Bei Hydrierung des Belichtungsproduktes in Gegenwart von Pd-Schwarz zeigte sich eine Wasserstoff-Absorption von 0,5 Mol H_2 pro Mol Gemisch. Nach milder Oxydation mit $\text{KMnO}_4\text{-NaHCO}_3$ bei 0°C oder Bromierung in CCl_4 war die Substanz aus dem Chromatogramm fast verschwunden (Abb. 1 d). Die Substanz C muss also ungesättigt und sehr wahrscheinlich ein Substitutionsprodukt sein.



Es sollte noch bewiesen werden, an welcher Stelle bei dieser Substitution das Carben angegriffen hatte.

Die drei möglichen Produkte waren.



- a) $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
 b) $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$
 c) $\text{R} = \text{CH}_3$

Die freien Säuren V b und VI b wurden auf anderem Weg hergestellt. Dann zeigte sich, dass deren Estern gaschromatographisch in einer Apiezonssäule mit He als Trägergas schwer zu trennen sind und deshalb wurde der Beweis der Konstitution des ungesättigten Produktes chemisch durchgeführt.

Linstead (5) hatte festgestellt, dass ungesättigte Säuren in Gegenwart von $\text{J}_2\text{-KJ}$ ätherlösliche Jodlaktone bilden. Auf diese Weise kann

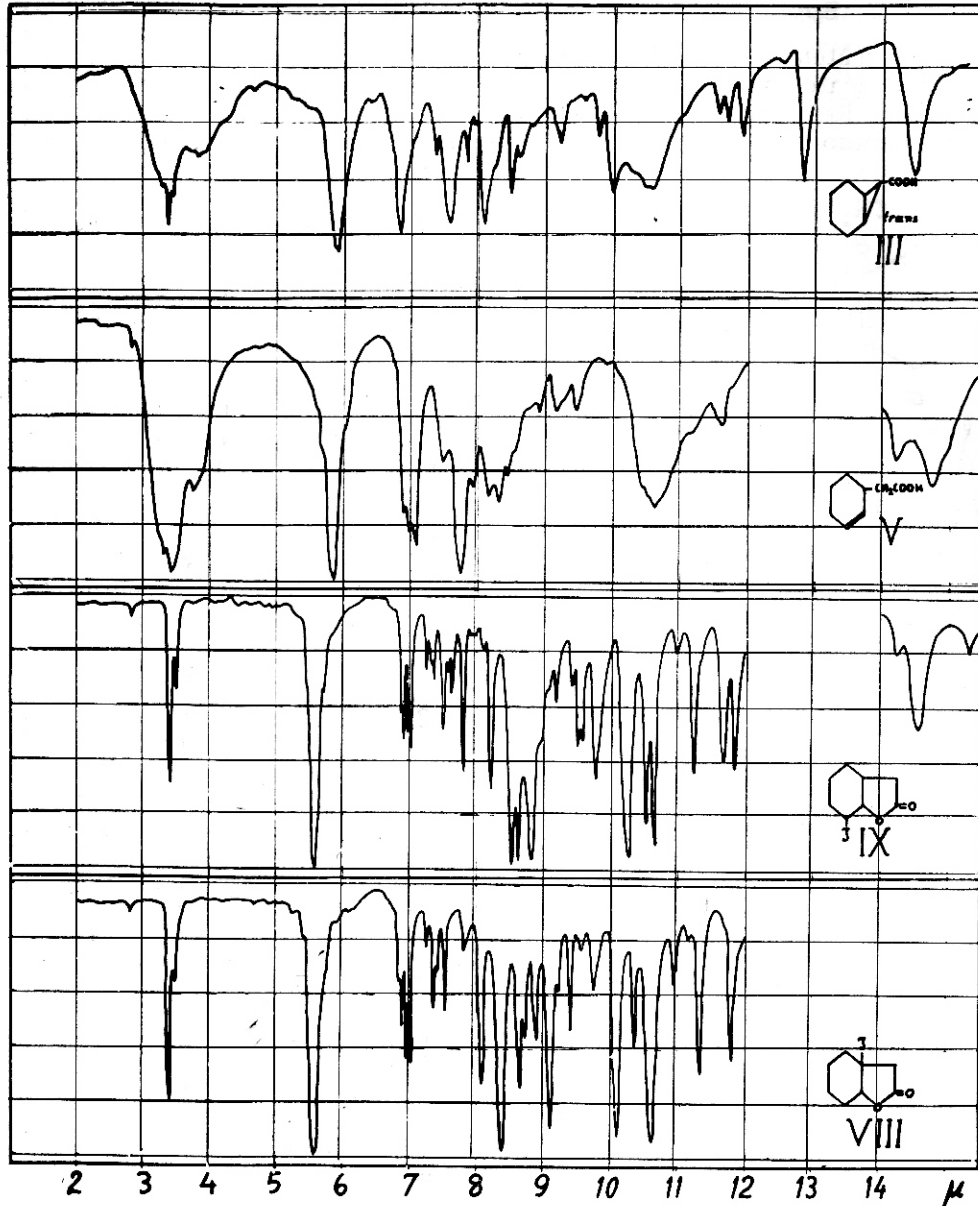
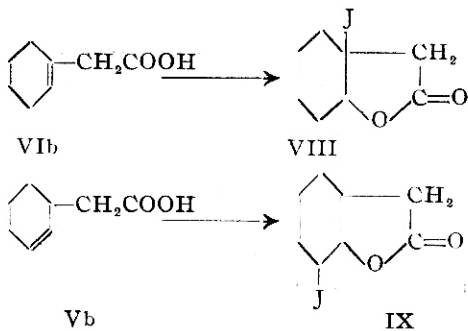


Abbildung 2: I.R.-Spektren der Substanzen III, V, IX und VIII.

man die β-γ und γ-δ ungesättigten Säuren aus einem leicht alkalischen Gemisch mit Ather entfernen. Aus den Säuren VIb und Vb wurden nach dieser Methode die entsprechenden Jodlaktone VIII und IX hergestellt.



Dann wurde das Belichtungsprodukt verseift und nach Linstead behandelt. Die aus der Atherlösung isolierte Substanz war identisch mit dem Jodlaktone IX, unterschied sich aber durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum von dem von Linstead beschriebenen Laktone VIII. Die freie Säure Vb wurde dann durch Reduktion des Jodlaktone IX mit Zn-HCl und Destillation des Reduktionsproduktes isoliert. Auf diese Weise wurde auch die der Bande C (Abb. 1 c) entsprechende Substanz isoliert, und es blieb nur noch die Herkunft der Bande B unbewiesen. Die noch fehlende, der Bande B entsprechende, gesättigte Substanz konnte nur die Formel des cis-Norcarancarbonsäureesters IV haben; es sollte aber der endgültige Beweis dafür erbracht werden.

NMR-Spektren

Die drei Komponenten des Belichtungsgemisches wurden gaschromatographisch getrennt und die kernmagnetische Resonanz (NMR) Spektren deren H-Atomen entnommen.

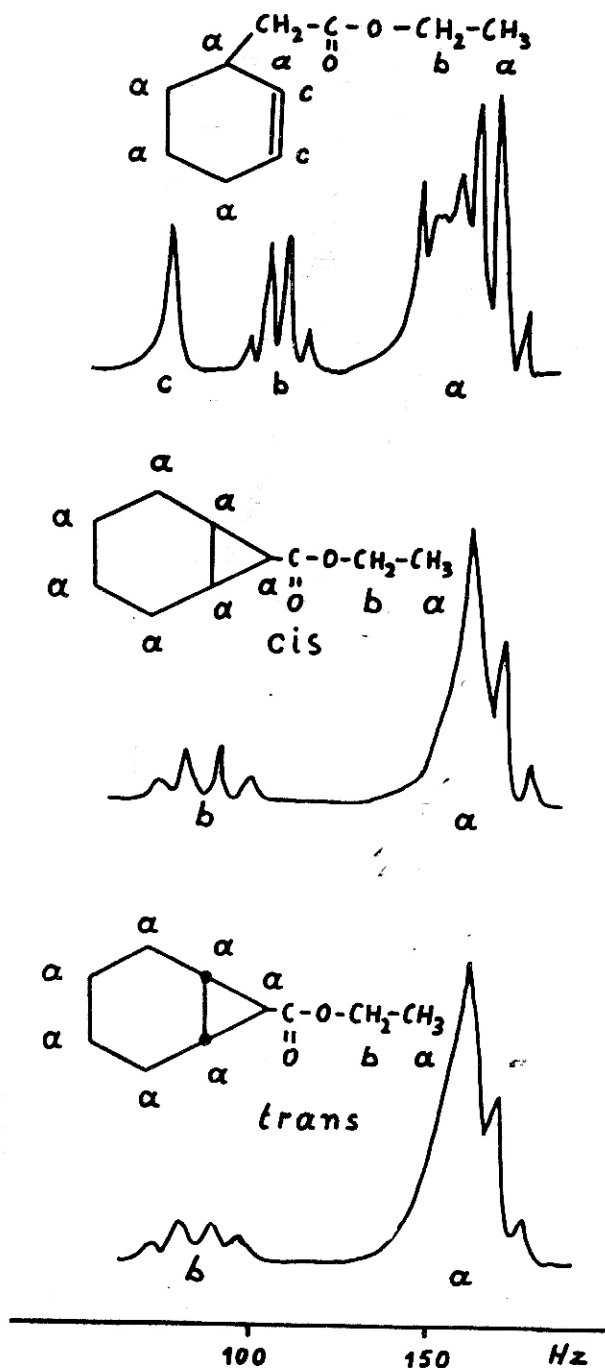


Abbildung 3: NMR-Spektren der H-Atome der drei Belichtungsprodukte.

Diese Spektren werden in der Abb. 3 gezeigt.

Aufgrund der Theorie der NMR (6) können folgende Bemerkungen gemacht werden:

Estern A und B geben erwartungsgemäss identische NMR-Spektren. Es sind nur zwei H-Atom-Sorten zu erkennen, paraffinische a und ätherische b in einem Verhältnis 14:2. Da es bewiesen ist, dass die Bande A dem trans-Ester III entspricht, kann B nur noch dem cis-Norcarancarbonsäureester IV entsprechen.

Beim NMR-Spektrum von V erkennt man die drei Sorten von H-Atomen, paraffinische a, ätherische b und olefinische c, im Verhältnis 12:2:2.

Die Bildung der cis-Säure haben inzwischen auch Skell und Etler (7) festgestellt, aufgrund der verschiedenen Geschwindigkeiten der Hydrolyse des Esters in Vergleich zu der trans-Form. Sie konnten aber nicht beweisen, ob die dritte Substanz die Formel V oder VI hat.

Ein Vergleich der Reaktionen des katalytisch und photolytisch hergestellten Carbens führt zu den folgenden Feststellungen:

Diskussion

Das katalytisch entstandene Carben gibt die trans-Form III als Hauptprodukt. Der cis-Norcarancarbonsäureester IV entspricht nur 6% des Gemisches, während kein ungesättigtes Substitutionsprodukt erscheint. Im Gegenteil, das energiereiche, durch Bestrahlung entstandene Carben zeigt eine kleinere Selektivität und greift die Doppelbindung und die allyl-Stelle an, unter Bildung von drei Produkten (III, IV und V). Wir können jedoch nicht ausschliessen, dass sich auch die anderen Estern VI und VII bilden, in kleineren Mengen aber, so dass die gaschromatographische Trennung schwer wird. Analog reagiert das Methylen mit Cyclohexen unter Bildung von Norcaran und den drei möglichen Substitutionsprodukten Vc, VIc und VIIc (8).

So wird die von Badger (10) geäußerte Bemerkung, dass das Carben II ein spezifisches Reagenz für Doppelbindungen ist, mit denen es unter Bildung von Cyclopropanderivaten reagiert, beschränkt, da die Reaktionen des Carbens von seiner Herstellungsmethode abhängig werden.

Beschreibung der Versuche

Das verwendete Cyclohexen war reinst (für Chromatographie) und es wurde vor den Versuchen über BaO destilliert.

Der Diazoessigsäureethylester wurde nach Organic Synthesis 24, 56 hergestellt, zweimal destilliert und die bei 45°/15 mm Hg siedende Fraktion verwendet.

Das IR-Spektrum (Abb. 2) der trans-Norcarancarbonsäure wurde in KBr und der anderen Substanzen in CCl₄ aufgenommen.

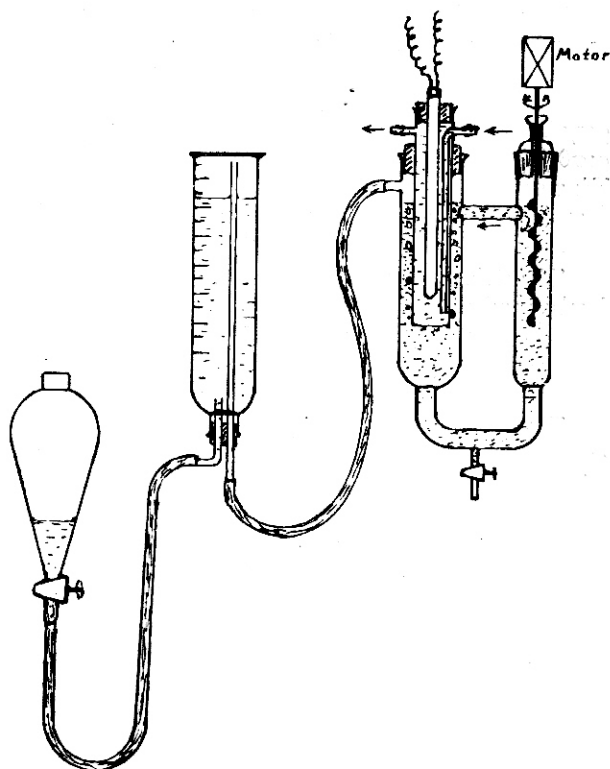


Abbildung 4: Wassergekühlte Apparatur für die Belichtung von Lösungen mit UV-Strahlen.

Die Belichtungsapparatur ist im Bild 4 dargestellt. Der Kühler war aus Quarz, um Absorption von UV-Strahlen zu vermeiden.

Belichtung von Diazoessigsäureäthylester in Cyclohexen

10 g Diazoessigester wurden in 320 ml Cyclohexen 12 Stunden lang mit UV-Strahlen belichtet. Die Entwicklung von N_2 war quantitativ. Das Cyclohexen wurde auf dem Wasserbad und der Rückstand bei 15 mm Hg im Ölbad destilliert. Nach einem Vorlauf von 1,3 g siedete die farblose Hauptfraktion bei 96-98°C (Ausb. 5,8 g). Zwischen 98 und 107°C destillierten 1,4 g einer leichtgelben Flüssigkeit. Es blieben 5 g eines braunen Rückstandes zurück.

Gaschromatographische Untersuchung zeigte, dass alle drei Fraktionen hauptsächlich aus denselben 3 Komponenten bestehen (Bild 1 c).

Bei der Hydrierung einer zweimal destillierten Menge in Gegenwart von Pd wurden 50% der theoretischen Menge H_2 absorbiert (d.h. die Hälfte des Gemisches besteht aus ungesättigten Verbindungen).

Nach milder Oxydation mit $KMnO_4/NaHCO_3$ bei 0°C verschwand die Bande C des Gaschromatogramms (Abb. 1 c) fast vollkommen, während die zwei anderen Banden unverändert blieben (Bild 1, d).

Eine milde Bromierung in CCl_4 führte zu dem gleichen Gaschromatogramm wie die Oxydation. Ca. 50% der theoretischen Menge Br_2 wurde absorbiert (vgl. Hydrierung).

NMR-spektrographische Untersuchung der gaschromatographisch getrennten Fraktionen zeigte, dass beide gegen Oxydation und Bromierung beständige Substanzen dasselbe Spektrum haben (Abb. 3).

Verseifung des Belichtungsproduktes

Die Verseifung wurde in siedender 7%iger KOH-Lösung in Äthanol durchgeführt und der Überschuss an KOH mit CO_2 gefällt. Der Alkohol wurde in Vakuum verdampft und der sirupöse Rückstand mit Äther gewaschen und dann in wenig Wasser gelöst. Nach Zusatz von Salzsäure schied sich das Säuregemisch in Form von Sirup.

Bei Hydrierung des Sirups in Methanol-Wasser in Gegenwart von Palladiumschwarz wurde ca. 0,5 Mol H_2 pro Mol Gemisch absorbiert. Das Produkt war wieder Sirup.

trans-Norcarancarbonsäure Dicyclohexylammoniumsalz

3,5 g des Säuregemisches wurden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 3,5 g Dicyclohexylamin (etwas weniger als die equimolekulare Menge) behandelt, wobei 3,9 g eines Salzgemisches auskristallisierten. Das Gemisch zeigte einen Schmp. von 132-134°C, welcher nach Umkristallisieren aus Dioxan und Waschen mit kaltem Dioxan: Diisopropyläther 1:1 unverändert blieb*.

$C_{20}H_{35}NO_2$ 321,5 Berechnet C 74,71 H 10,97 N 4,35
Gefunden C 74,20 H 10,93 N 4,14

trans-Norcarancarbonsäure (III)

1,2 g des Salzes wurden mit 20 ml einer 5%igen NaOH-Lösung geschüttelt und das freie Amin mit Äther extrahiert. Die wässrige Lösung wurde mit H_2SO_4 bis pH 2 versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Es schied sich ein kristalliner Niederschlag. Schmp. 55-65°C. Nach dreimaligem Umkristallisieren durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit Wasser stabilisierte sich der Schmp. auf 95-97°C. Durch Mischschmp. und IR Spektrum (Abb. 2) zeigte sich die Substanz identisch mit der trans-Norcarancarbonsäure (III) (4).

Lakton der 1-hydroxy-2-Jod-Cyclohexylessigsäure (IX)

2 g des Säuregemisches von der Verseifung des Belichtungsproduktes wurden in 25 ml einer gesättigten $NaHCO_3$ -Lösung gelöst und mit einer J_2/KJ -Lösung bis zum Überschuss an J_2 versetzt. Das ölige Produkt wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Schicht mit $NaHSO_3$ -Lösung und H_2O gewaschen. Der Äther wurde i. Vak. destilliert und der Rückstand in wenig warmen Petroleumäther gelöst. Nach 24 Std. Stehen

* Wie jedoch die Spaltung des Salzes zeigte, sind wahrscheinlich auch die anderen Säuren in kleineren Mengen vorhanden, da diese aber die gleiche Sammel-formel haben, zeigt die Elementaranalyse eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

im Kühlschrank schieden sich 0,92 g weisser Kristalle aus. Schmp. 65 - 67° C.

Durch Schmpt., Mischschmpt. und IR - Spektrum (Bild 2) ist das Laktone mit dem aus reiner Δ²-cyclohexenyllessigsäure (V b) nach derselben Methode hergestellten identisch.

C₈H₁₁O₂J 266,1 Ber. C 36,11 H 4,17 J 47,68
Gef. C 36,37 H 4,06 J 43,9 - 44,5 *

Δ²-cyclohexenyllessigsäure (V b)

5 g des Jodlaktone wurden in 25 ml Äthanol gelöst. Nach Zusatz von 15 ml H₂O und 10 g Zn wurden unter Rühren 15 ml HCl 35% innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Nach insgesamt 4 Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Äther extrahiert, der Äther mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Absaugen des Äthers blieb ein Öl zurück. Destillation bei 13 mm Hg ergab bei 134 - 135° C 1,1 g (42% d. Th.) der Δ²-cyclohexenyllessigsäure, die durch ihren Brechungsindex und gaschromatographisch (nach Umwandlung in den Ester) sich identisch mit der von Eijkman beschriebenen erwies (9).

Katalytische Spaltung des Diazoessigsäureäthylesters in Cyclohexen

Die Reaktion hat ca. 3 Stunden gedauert und dabei entstand 90% der theoretisch erwarteten N₂ Menge. Die Hauptmenge destillierte bei 10 mm Hg und 100 - 130° C über. Aus 10 g Diazoessigester sind 6,8 g (48% d. Th.) Produkt erhalten worden.

Gaschromatographische Analyse (Abb. 1 a) zeigte, dass es sich um ein Gemisch von zwei Verbindungen handelt im Verhältnis ca. 15:1.

Trans-Norcarancarbonsäure (III)

Nach Verseifung mit alkoholischer KOH-Lösung und Umkristallisierung aus Methanol-Wasser wurden aus 3 g Gemisch 1,3 g (43%) der freien trans-Norcarancarbonsäure von einem Schmp. 96 - 97° C erhalten.

(Eingegangen am 4 Dezember 1963)

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Περί των αντιδράσεων του καρβαϊθοξυ-καρβενίου εντός κυκλοεξενίου**.

*Υπό ΣΤΕΦΑΝΟΥ Α. ΚΩΝΣΤΑ

Αί διαζωνώσεις δύνανται να διασπασθούν διά θερμάνσεως, καταλυτικώς ή με υπεριώδεις ακτίνες, όποτε άποσπασμένου του άζώτου σχηματίζεται έν παράγωγον του μεθυλενίου (11). Αί κατά κανόνα άσταθείς αύται ένώσεις αντιδρουν έν συνεχεία με τον διαλύτην ή τον έαυτόν των.

* Die Substanz wird mit der Zeit durch freies Jod braun gefärbt.

** Η έργασία αύτη έξετελέσθη τό 1959 - 1960 είς τό Ίνστιτούτον Όργανικής Χημείας του Πολυτεχνείου του Μονάχου και άπετέλεσε τό θέμα ανακοίνωσης είς τό Γ΄ Πανελλήνιον Χημικόν Συνέδριον (2). Είς τόν Διευθυντήν του Ίνστιτούτου Καθηγητήν κ. F. Weygand εκφράζω και άπό τής θέσεως ταύτης τας εύχαριστίας μου.

Τό καρβένιον τό όποϊον προκύπτει κατά τήν διάσπασιν του διαζωοξικου αίθυλεστερος παρουσιάζει μίαν τάσιν να προστίθεται είς τούς διπλούς δεσμούς υπό σχηματισμόν κυκλοπροπανικών παραγώγων τόσον εκδηλον, ώστε ό Ι να χαρακτηρισθή ως αντιδραστήριον τών διπλών δεσμών (10). Τά περιγραφόμενα πειράματα άπέδειξαν όμως ότι ό τρόπος αντιδράσεως του καρβενίου εξαρτάται εκ του τρόπου παρασκευής του.

Η μελέτη τών αντιδράσεων του καρβενίου ΙΙ εντός κυκλοεξενίου είχεν ως σκοπόν τήν σύγκρισιν αυτού μετά του τριφθοροακετυλο-καρβαϊθοξυκαρβενίου. Ώς άνεφέρθη ήδη (1), τά δυό καρβένια παρουσιάζουν σημαντικήν αναλογίαν.

Ητο γνωστόν ότι κατά τήν καταλυτικήν διάσπασιν του Ι εντός κυκλοεξενίου ζέοντος παρουσιάζα χαλκού σχηματίζεται, υπό εκλυσιν άζώτου, νορκαρανοκαρβονικός έστήρ (3) trans-στερεοχημικής διατάξεως ΙΙΙ (4). Έπαναλαβόντες τήν αντίδρασιν παρετηρήσαμεν ότι άεριοχρωματογραφική ανάλυσις τών προϊόντων έδείκνυε τήν παρουσίαν δυό ουσιών (Σχημα 1α). Η κορυφή Α αντιστοιχεί είς τόν ΙΙΙ ως άποδεικνύεται διά διαβίβασεως καθαρού ΙΙΙ συγχρόνως με τό μίγμα τής αντιδράσεως (σχημα 1β).

Όταν ή διάσπασις έγένητο με υπεριώδεις ακτίνες είς τήν συσκευήν του σχήματος 4, τό άεριοχρωματογράφημα τών προϊόντων (Σχημα 1c) έδειξε τήν παρουσίαν και τρίτης ένώσεως. Κατόπιν σαπωνοποίησεως του μίγματος, παρασκευής του άλατος με δικύκλοεξυλαμίνην, επανειλημμένων ανακρυσταλλώσεων και διασπάσεως του άλατος άπεμονώθη τό ΙΙΙ είς καθαράν κατάστασιν. Έν συνεχεία έγέγοντο αί ακόλουθοι δοκιμασίαι:

α) Ύδρογόνωσις του μίγματος έδειξε τήν παρουσίαν άκορέστου ένώσεως είς αναλογίαν περίπου 50%.

β) Ηπία όξειδωσις με KMnO₄ κατέστρεψε τήν ουσίαν C (Σχημα 1d).

γ) Ηπία βρωμίωσις είχεν τό αυτό άποτέλεσμα. Κατά συνέπειαν ή C είναι ή μόνη άκορέστος ένωσις του μίγματος, διά τήν όποϊαν υπήρχον αί δυνατότητες V, VI και VII. Έπειδή ή άεριοχρωματογραφική διάκρισις μεταξύ αυτών ήτο δυσχερής προέβημεν είς άπομόνωσιν τής ουσίας ως εξής: Έχει περιγραφή (5) μέθοδος διαχωρισμού τών άκορέστων όξέων διά του σχηματισμού λακτόνης διαλυτής είς αιθέρα (VIII) παρουσία J₂+KJ και NaHCO₃. Διά τής μεθόδου αύτής άπεμονώθη μία ίωδολακτόνη τηκομένη 9° C ύψηλότερον τής γνωστής VIII (5) άπό τήν όποϊαν διέφερε και κατά τό φάσμα τών υπεριώθρων ακτίνων (Σχημα 2), ήτο όμως ή αύτή με τήν παρασκευασθείσαν άπό καθαρόν Δ²-κυκλοεξενο-οξικόν όξύ. (IX). Διά τής αναγωγής τής λακτόνης IX με ψευδάργυρον και ύδροχλωρικόν όξύ και έν συνεχεία άποστάξεως έπετεύχθη ή άπομόνωσις του όξέος VB είς καθαράν κατάστασιν.

Διά να άποδειχθή ή ύπόνοια ότι ή κορυφή b

προήρχετο από την *cis*-μορφήν του νορκαρανο-καρβονικού όξέος (IV) διεχωρίσθησαν αεριοχρωματογραφικῶς αἱ 3 ἐνώσεις καὶ ἐλήφθησαν τὰ φάσματα μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (NMR) τῶν πρωτονίων των (Σχῆμα 3). Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ NMR (6) παρατηροῦμεν τὰ ἑξῆς:

Ἐστέρες Α καὶ Β. Τὰ δύο φάσματα εἶναι ἐντελῶς ὅμοια παρουσιάζοντα σχέσιν ἐμβαδῶν μεταξὺ παραφφινικῶν καὶ αἰθερικῶν πρωτονίων 14:2. Ἐφ' ὅσον ἡ κορυφή Α ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν III, διὰ τὴν Β ὑπάρχει μόνον ἡ περίπτωσης IV.

Ἐστὴρ C. Ἐχομεν τρία εἶδη κορυφῶν συντονισμοῦ προερχόμενα ἀπὸ παραφφινικά, αἰθερικά καὶ ὀλεφινικά πρωτόνια μὲ σχέσιν ἐμβαδῶν 12 : 2 : 2 τὰ ὅποια ἐπιβεβαιοῦν τὸν τύπον Va.

Τὸ συμπέρασμα τῶν ἀνωτέρω εἶναι ὅτι τὸ καταλυτικῶς δημιουργηθὲν καρβένιον δίδει κυρίως τὸν στερεοχημικῶς εὐνοούμενον *trans*-ἔστέρα III, τοῦ *cis* (IV) σχηματιζομένου εἰς ἀναλογίαν μόνον 6%. Ἀντιθέτως τὸ ἐκ φωτολύσεως καρβένιον, τὸ ὅποῖον εἶναι πλουσιώτερον εἰς ἐνέργειαν, παρουσιάζει μικροτέραν ἐκλεκτικότητα καὶ προσβάλλει ἐπὶ πλέον τὸ ἀλλυλικὸν μεθυλένιον σχηματίζον καὶ τὰ τρία παράγωγα III, IV καὶ Va εἰς ἀναλογίαν 36%, 17% καὶ 47% ἀντιστοίχως. Ὅπωςδὴποτε δὲν δυνάμεθα νὰ ἀποκλείσωμεν τὴν παρουσίαν καὶ τῶν ἔστέρων VIa καὶ VIIa, εἰς μικρὰν ὁμῶς ἀναλογίαν ὥστε νὰ μὴν εἶναι δυνατὴ

ἡ ἀπομόνωσις παραγῶγων των ἢ ὁ αεριοχρωματογραφικὸς των διαχωρισμός. Τὴν πιθανότητα αὐτὴν ἐνισχύει ὁ τρόπος ἀντιδράσεως τοῦ ἀπλουστάτου καρβενίου: CH₂, τὸ ὅποῖον πλὴν τοῦ προϊόντος προσθήκης δίδει καὶ τὰ τρία δυνατὰ προϊόντα ὑποκαταστάσεως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν μὲ κυκλοεξένιον (8).

L I T E R A T U R

1. Weygand F., Dworschak H., Koch K. und Konstas St.: *Angew. Chem.*, **73**, 409 (1961).
2. Konstas St., Mitteilung No. 17/8.2.62, 3. Kongress der Griechischen Chemiker, Juni 1962.
3. Ebel F., Brunner R. und Mangeli P.: *Helv. Chim. Acta*, **19**, 19 (1929).
4. Mousseron M., Jacquier R. et Fraisse R.: *Compt. rendus*, **243**, 1880 (1856).
5. Linstead R.P. and May C.J.: *J. Chem. Soc.*, **1927** 2565.
6. Konstas St. A.: *Chimika Chronika*, **25 A**, 174 (1960).
7. Skell P.S. and Etter R.M.: *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 443.
8. von Doering W., Buttery R.G., Laughlin R.G. and Chaudhuri N.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3224 (1956).
9. Eijkman J.F.: *Chem. Weekblad*, **6**, 699-712. (*Zentralblatt*, **1909 II**, 2146-7).
10. Badger G.M.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **71**, 468 (1952).