

Möglicherweise verläuft die leicht eintretende Umwandlung (4) → (5) [3] ähnlich.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 723]

[1] N. Kreutzkamp u. H. Kayser, Chem. Ber. 89, 1614 (1956); A. N. Pudovik u. V. P. Avery'Anava, J. allg. Chem. (russ.) 26, 1426 (1956); Chem. Abstr. 50, 14512 (1956).

[2] F. Cramer, Angew. Chem. 72, 239 (1960).

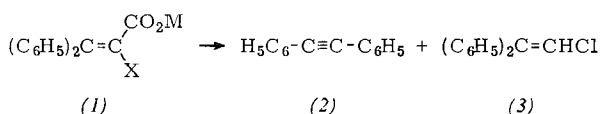
[3] V. A. Kukhtin, V. S. Abramov u. K. M. Orekhova, Ber. Akad. Wiss. USSR 128, 1198 (1959); Chem. Abstr. 54, 7536 (1960).

Arylumlagerungen bei der Thermolyse β-arylierter α-Halogenacrylate [*]

Von Doz. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. H. Fröhlich

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

In Weiterführung von Untersuchungen über die Thermolyse von o-Halogenbenzozaten [1] haben wir die Decarboxylierung von β-arylierten α-Halogenacrylaten (1) im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur α-Eliminierung untersucht. Aus (1a)–(1c) bildet sich beim trockenen Erhitzen vor allem Tolan (2) [(1a): 88 %, (1b): 52 %; (1c): 35 %], aus (1c) außerdem ca. 1 % 1.2.4-Triphenyl-3-bromnaphthalin (4), identifiziert durch ein unabhängig aus Diphenylisobenzofuran und β-Bromstyrol durch Diensynthese gewonnenes Vergleichspräparat.

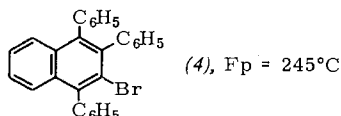


a: M = K, X = Cl

b: M = Ag, X = Cl

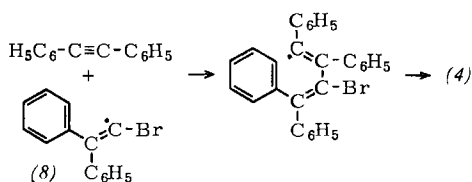
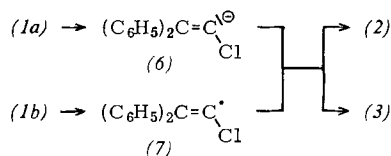
c: M = Ag, X = Br

d: M = Ag, X = H



(1b) und (1c) liefern außerdem polymere Produkte, die auch bei der Zersetzung von Silber-α-chlor-β-phenylacrylat neben 21 % Phenylacetylen und 3,4 % Diphenyl-diäcetylen, $\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, zu beobachten sind.

Die Zersetzungstemperaturen [(1a): 325°C; (1b): 220 bis 270°C] werden bei Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel auf 150–190°C erniedrigt. Unter diesen Bedingungen erhält man Tolan und 1.1-Diphenyl-2-halogenäthylen (3). Das Mengenverhältnis wird vom Kation beeinflusst, was auf einen unterschiedlichen Zerfallsmechanismus hindeutet: aus (1a) entstehen 72 % (3) neben 19 % (2), aus (1b) dagegen 11 % (3) und 62 % (2), daneben in geringer Menge 1.1-Diphenyläthylen (5) und Benzophenon. Letzteres geht, wie der Blindversuch lehrt, unter den Reaktionsbedingungen aus (5) hervor. Aus Silber-α-chlor-β,β-bis-(p-anisyl)-acrylat [(1b), p-CH₃OC₆H₄ statt C₆H₅] entsteht in 76,5-proz. Ausbeute das entsprechende Acetylen (2); ein Halogenäthylen [entsprechend (3)] war nicht nachweis-

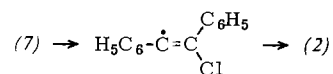


bar. Styrol wird beim Zerfall des Silbersalzes, jedoch nicht bei dem des Kaliumsalzes polymerisiert.

Wir folgern aus diesen und weiteren [2] Befunden, daß aus der Decarboxylierung des Kaliumsalzes (1a) das Carbanion (6), aus der des Silbersalzes (1b) das Radikal (7) hervorgeht. Beide lagern sich ohne Lösungsmittel unter Cl-Eliminierung und Phenylwanderung in Tolan um. Das aus (1c) entsprechend resultierende Radikal (8) addiert sich teilweise an bereits gebildetes Tolan und cyclisiert unter H-Abspaltung zum Naphthalinderivat (4) [3].

Das anionisierbare DMSO [4] vermag den überwiegenden Teil von (6) vor der Eliminierung durch Protonierung zum Halogenäthylen (3) abzufangen, ist jedoch als Wasserstoffdonator zu wenig geeignet, um das Radikal (7) entsprechend abzusättigen.

Eine ebenfalls denkbare Phenylumlagerung vor der Halogenabspaltung gemäß



glauben wir auf Grund der Befunde ausschließen zu können, daß das chlorfreie Silbersalz (1d) bei der trockenen Zersetzung ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts lediglich (5) (39 %) und ca. 1 % Benzophenon liefert und daß sich bei der Thermolyse von (1b) in DMSO kein Chlorstilben nachweisen läßt.

Der Schritt (6) → (2) findet seine Entsprechung in der basen-initiierten Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung [5]. Die Thermolyse des Kaliumsalzes (1a) repräsentiert die bislang einzige Methode, um diese Isomerisierung in nicht-alkalischem Milieu zu erzwingen. Eine durch Radikale ausgelöste Arylwanderung an Olefinen [entsprechend (7) → (2)] war bis jetzt nicht bekannt. Sie wird von uns unter anderem im Hinblick auf das (angesichts des nachgewiesenen 1.1-Diphenyläthylens) denkbare Auftreten eines Olefincarbens untersucht.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 722]

[*] IV. Mitteilung: Zur Existenz von C-Atomen mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten. — III. Mitteilung: G. Köbrich u. K. Flory, Tetrahedron Letters 1964, 1137.

[1] G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2985 (1959); 96, 2544 (1963); Liebigs Ann. Chem. 664, 88 (1963).

[2] G. Köbrich, H. Fröhlich u. W. Drischel, unveröffentlicht.

[3] Vgl. ähnliche Cyclisierungen bei O. Blum, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 881 (1929); L. I. Smith u. H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 63, 1184 (1941); E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, ibid. 83, 4406 (1961).

[4] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).

[5] Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 76, (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

Polymethylen durch Umsetzung von Diazomethan mit Diboran

Von G. H. Dorion, S. E. Polchlopek [*] und E. H. Sheers

American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut (USA)

Zur Herstellung von Polymethylen bei Raumtemperatur versetzten wir eine ätherische Lösung (80 ml) von Diazomethan (0,016 Mol) mit 1 mMol Diboran in 0,8 ml trockenem Tetrahydrofuran [1]. Wir erhielten Polymethylen in annähernd theoretischer Ausbeute. Der Polymer erwies sich als hochkristallin (mikroskopische Untersuchung) und schmolz bei 136°C. Sein IR-Spektrum ergab, daß der Gehalt an Methyl- und Methylengruppen im Verhältnis < 1:1000 stand. Ein typisches Präparat enthielt 1,02 % Bor und zeigte ein Molekulargewicht von > 20000 (ebulliometrische Messung in Toluol).