

GERT KÖBRICH UND HORST FRÖHLICH

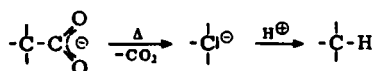
Die thermische Decarboxylierung von α -Halogen- β,β -diaryl-acrylaten als Variante der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

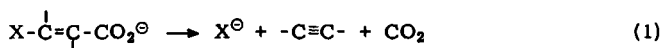
(Eingegangen am 27. März 1965)

Kalium- und Silbersalze α -halogener β,β -Diaryl-acrylsäuren lagern sich bei der Thermolyse ohne Lösungsmittel oder in Dimethylsulfoxyd unter Abspaltung von CO_2 und Metallhalogenid in Diarylacetylene um. Die Reaktion wird durch das zugehörige Metall-Kation maßgeblich beeinflusst. Mechanismen werden diskutiert.

Die thermische Decarboxylierung der Alkalisalze von Carbonsäuren verläuft normalerweise im Sinne einer $\text{S}_{\text{E}1}$ -Reaktion am carbonyltragenden Kohlenstoffatom, indem das zunächst gebildete Carbanion in Anwesenheit eines Protonendonators durch Wasserstoff abgesättigt wird²⁾.



Die CO_2 -Abspaltung kann mit einer Eliminierung gekoppelt sein. Sie tritt ein, wenn sich am β -Kohlenstoff nucleofuge Substituenten befinden. Bei den hier interessierenden α,β -ungesättigten Säuren ist diese Fragmentierungsreaktion ebenso wie bei gesättigten Verbindungen seit langem bekannt³⁾ und summarisch folgendermaßen zu formulieren:



Dabei hängt die Reihenfolge, in der CO_2 und die Abgangsgruppe X das Molekül verlassen, von der Natur von X und den Reaktionsbedingungen ab. Nach Grob und Mitarbb.⁴⁾ kann sich die Fragmentierung in gut solvolysierenden Medien für $\text{X} = \text{Br}$ (Gl. (1)) nach einem E_1 -Mechanismus unter primärer Bildung eines Olefincarbonium-Ions vollziehen, wenn sich Carboxylgruppe und Halogen in *cis*-ständiger Position befinden, anderenfalls als Synchronprozeß (E_2 -Mechanismus).

Dem allgemeinen Fragmentierungsschema (Gl. (1)) fügt sich die Decarboxylierung von Salzen der *o*-Chlor-benzoesäure (1) ein. Hier erhält man statt eines Acetylen-Dehydrobenzol,



1) XI. Mittell. über C-Atome mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten. — X. Mittell.: G. Köbrich und H. Heinemann, Angew. Chem. 77, 590 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 594 (1965).

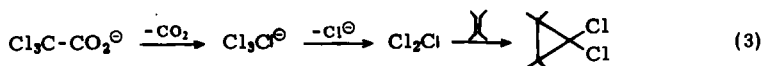
2) Literatur bei G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 453 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 382 (1962).

3) Literatur bei G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

4) C. A. Grob, J. Csapilla und G. Cseh, Helv. chim. Acta 47, 1590 (1964).

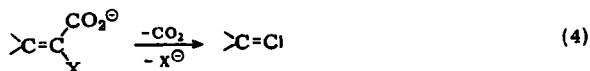
welches sich in Folgereaktionen stabilisiert. Die Reaktionsprodukte zeigen eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Natur des Kations: Die Silbersalz-Thermolyse liefert Chlorbenzol und *o*-Chlor-benzoesäure-phenylester, die des Kalium-Salzes dagegen Xanthon. Ursache ist möglicherweise ein ionischer Mechanismus beim Kalium-Salz, während bei der Silbersalz-Thermolyse intermediär Radikale **2** entstehen, worauf u. a. die Isolierung von Chlorbenzol hindeutet⁵⁾.

Eine Produktabhängigkeit vom Kation ist auch bei der Decarboxylierung von Trichloracetaten bekannt. Die Thermolyse des Natriumsalzes stellt in protonenfreien Solventien bei Gegenwart von Olefinen gemäß Gl. (3)

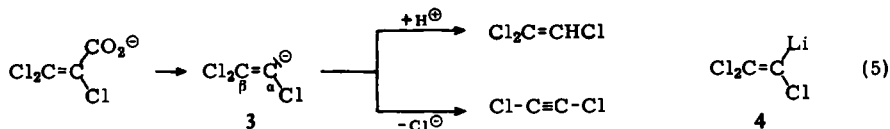


eine ergiebige Synthese für Cyclopropanverbindungen dar⁶⁾, während das Silbersalz bei der Zersetzung in Cyclohexen hauptsächlich Trichloracetanhydrid und nur wenig Dichlornorcan liefert⁷⁾.

Uns interessierte die Frage, ob die Salze von α -Halogen-acrylsäuren zu einem α -Zerfall befähigt sind und ob dieser gegebenenfalls durch das Kation beeinflusst wird. Die bislang vorliegende Literatur gibt über beide Fragen keine Auskunft. Eine nach experimentellem Abschluß der vorliegenden Arbeit⁸⁾ erschienene Mitteilung⁹⁾ über die Thermolyse von Silber- α -brom-acrylaten in Olefinen gab keine Klärung über die offenbar zahlreichen Zerfallsprodukte und erbrachte auch keine Cyclopropanverbindung, die einen Rückschluß auf die intermediäre Bildung eines Carbens gemäß Gl. (4) erlaubt hätte.



Aufschlußreicher ist eine Untersuchung von Wagner und Mitarbb., derzufolge sich die Decarboxylierung von Natrium-perchloracrylat (Gl. (5)) über die Zwischenstufe des Carbanions **3** vollzieht. Dieses läßt sich z. B. durch Acylierungsmittel oder Protonendonatoren abfangen und wird beim Fehlen geeigneter Reaktionspartner unter Chloridabspaltung in Dichloracetylen übergeführt¹⁰⁾.



Hierbei handelt es sich jedoch wahrscheinlich um eine β -Eliminierung nach Gl. (1) und nicht um einen ebenfalls denkbaren α -Zerfall. Substituenten- und Lösungsmittleffekte legen nämlich nahe, daß das kürzlich synthetisierte Trichlorvinyl-lithium (**4**) auf dem Wege einer β -Eliminierung in Dichloracetylen übergeht¹¹⁾. Dies sollte aus Analogiegründen auch für das

⁵⁾ G. Köbrich, Chem. Ber. **92**, 2985 (1959); **96**, 2544 (1963); Liebigs Ann. Chem. **664**, 88 (1963).

⁶⁾ W. M. Wagner, H. Kloosterziel und A. F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 925, 933 (1962); W. M. Wagner, Dissertat. Univ. Leiden 1962.

⁷⁾ V. Ioan, F. Badea, E. Cioranescu und C. D. Nenitzescu, Angew. Chem. **72**, 416 (1960).

⁸⁾ G. Köbrich und H. Fröhlich, Angew. Chem. **76**, 495 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 445 (1964).

⁹⁾ H. D. Hartzler, J. org. Chemistry **29**, 3414 (1964).

¹⁰⁾ W. M. Wagner, L. Vriesman, H. Kloosterziel und A. F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 517 (1963).

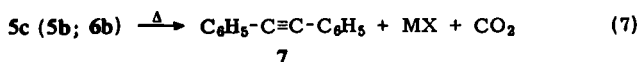
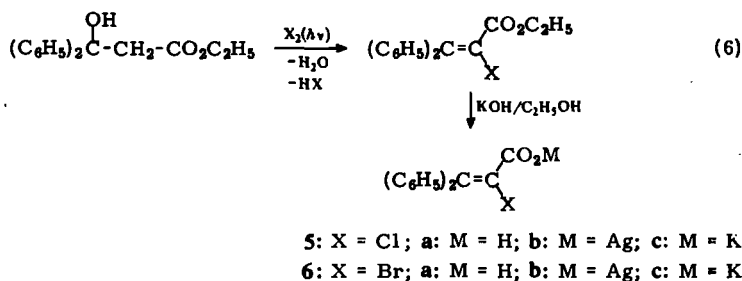
¹¹⁾ G. Köbrich und K. Flory, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1337; K. Flory, unveröffentlichte Versuche.

aus der Thermolyse nach Gl. (5) resultierende Carbanion 3 zutreffen. Gleichsinnig dürfte der schon lange bekannte Zerfall der beiden isomeren Silber-2.3-dibrom-cinnamate¹²⁾ zu interpretieren sein.

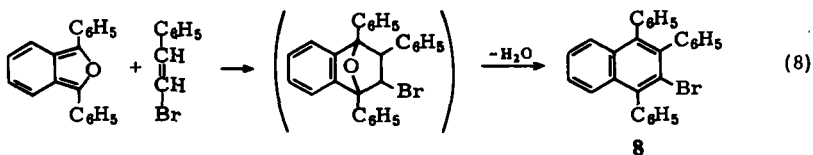
Wir beschreiben nachstehend Thermolysen von β - β -diarilierten α -Halogen-acrylaten, die zugleich die bislang einzige Realisierung der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung³⁾ in neutralem Medium darstellen.

THERMOLYSEN OHNE LÖSUNGSMITTEL

Das Kaliumsalz (5c) der gemäß Gl. (6) dargestellten, bislang unbekannten 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure (5a) decarboxyliert i. Vak. ohne Lösungsmittel zwischen 300 und 325° und liefert neben wenig polymerem Material 4% der Ausgangssäure 5a und — als Ergebnis einer Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts — 88% gaschromatographisch reines Tolan (7) (Gl. (7)).



Die Silbersalze 5b und 6b zersetzen sich bereits zwischen 230 und 270°. Auch hier entstehen geringe Mengen der Ausgangssäure (1 bzw. 3%) und als Hauptprodukt Tolan (52 bzw. 35%), daneben jedoch beträchtliche Mengen an Polymeren¹³⁾. Die aus dem Bromderivat 6b erhaltene Reaktionsmischung liefert bei der säulenchromatographischen Auftrennung ca. 1% eines nicht ganz reinen Bromkohlenwasserstoffes vom Schmp. 237–239°, dessen UV-Spektrum (Absorptionen bei 293 und 241 m μ im Extinktionsverhältnis 6:1 (Abbild.) die typische Form substituierter Naphthaline aufweist. Die Konstitution eines 3-Brom-1.2.4-triphenyl-naphthalins (8) bestätigte die in Gl. (8) skizzierte unabhängige Synthese¹⁴⁾.

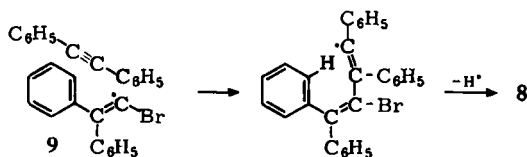


¹²⁾ J. V. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 311 (1899).

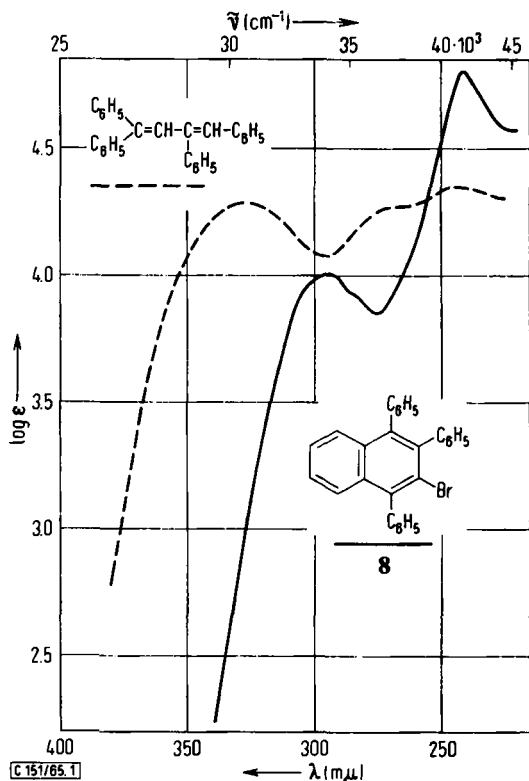
¹³⁾ Herr Dr. G. Ege, Heidelberg, hat unabhängig von uns die Thermolyse von 6b untersucht und dabei die Bildung von Tolan beobachtet (Privatmittel.).

¹⁴⁾ Analog der mit β -Nitro-styrol beschriebenen Reaktion: C. F. H. Allen, A. Bell und J. W. Gates, J. org. Chemistry 8, 373 (1943).

Die Bildung von **8** bei der Silbersalz-Thermolyse dürfte auf die Addition des Radikals **9** (oder des entsprechenden Carbanions) an bereits gebildetes Tolan und anschließende Cyclisierung gemäß



zurückzuführen sein¹⁵⁾.



UV-Spektren
von 3-Brom-1.2.4-triphenyl-
naphthalin (**8**) und
1.1.3.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3)
(in Cyclohexan)

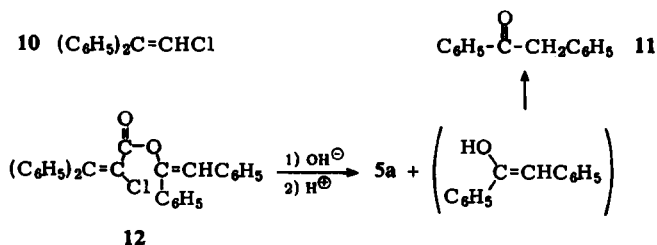
In einem später nicht reproduzierbaren Versuch isolierte man aus der Thermolyse von **5b** neben 14% Tolan und 13% der Ausgangssäure **5a** auch 18% 2-Chlor-1.1-diphenyl-äthylen (**10**) und 10% eines Esters C₂₉H₂₁ClO₂, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften und

¹⁵⁾ Ein ähnlicher Ringschluß ist von *Blum*¹⁶⁾ bei der Umsetzung von 2-Brom-1.1-diphenyl-äthylen mit Natriummetall in Äther beobachtet worden und liefert die halogenfreie 2.3-Dihydro-naphthalinverbindung. Tolan selbst reagiert mit Lithium in Äther zu (allerdings isomerem) 1.2.3-Triphenyl-naphthalin¹⁷⁾.

¹⁶⁾ *O. Blum*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 881 (1929); zur Bildung des Tolans vgl. i. c.³⁾ sowie *D. Y. Curtin* und *J. W. Crump*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1922 (1958).

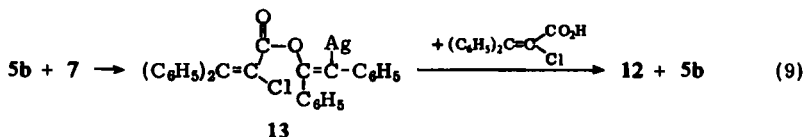
¹⁷⁾ *L. I. Smith* und *H. H. Hoehn*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1184 (1941); *F. C. Leavitt*, *T. A. Manuel*, *F. Johnson*, *L. U. Matternas* und *D. S. Lehman*, ebenda **82**, 5099 (1960); *E. H. Braye*, *W. Hübel* und *I. Caplier*, ebenda **83**, 4406 (1961).

die alkalische Verseifung zu **5a** und Desoxybenzoin (**11**) als 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure-[1.2-diphenyl-vinylester] (**12**) erwies.



Da **10** das Decarboxylierungsprodukt der freien Säure **5a** darstellt, war zu vermuten, daß das Versuchsergebnis durch eine Verunreinigung des Silbersalzes **5b** mit **5a** zustande gekommen war. Zur prinzipiellen Klärung dieser Frage thermolysierten wir daher ein Gemisch von Silbersalz und Säure im Verhältnis 2:1 und isolierten hierbei die gleichen oben bereits genannten Verbindungen, wenn auch — bedingt durch das willkürlich gewählte Mischungsverhältnis der Ausgangskomponenten — in einem etwas anderen Mengenverhältnis.

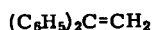
Bei der Zersetzung der *reinen* Silbersalze lassen sich Ester stets nur im polymeren Anteil durch die $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung ihres IR-Spektrums erkennen. Die Bildung des monomeren Esters führen wir darauf zurück, daß das aus dem Silbersalz **5b** und Tolan gebildete Addukt **13** mit vorhandener Carbonsäure unter Metall-Wasserstoff-Austausch abgefangen und so der Weiterreaktion zu polymeren Verbindungen entzogen wird (Gl. (9)). Formal ist sie demnach eine silbersalzkatalysierte Addition der Carbonsäure an das Acetylen.



THERMOLYSEN IN DIMETHYLSULFOXYD (DMSO)

Die Thermolysen verlaufen in einem geeigneten Solvens glatter und ohne unerwünschte Polymerenbildung. Im Handversuch erwies sich DMSO (mit 0.2% Wasser) vor anderen Lösungsmitteln, die ebenfalls einen hinreichend hohen Siedepunkt besitzen und die zu zersetzenden Salze genügend leicht lösen, wie z. B. Dimethylformamid oder *N*-Methyl-pyrrolidon, als am besten geeignet; es erniedrigt die Decarboxylierungstemperatur sowohl der Silber- wie der Kaliumsalze auf 150–170°.

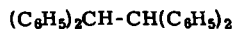
Das Silbersalz **5b** gibt bei 100° eine klare Lösung, welche beim Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur insgesamt 85% der berechneten Kohlendioxidmenge freisetzt. Der alkalische Auszug liefert 0.4% Diphenylelessigsäure (**15**), die Säulenchromatographie 62% Tolan (**7**), 11% 2-Chlor-1.1-diphenyl-äthylen (**10**) und 0.9% sym.-Tetra-phenyläthan (**16**), ferner 1.1-Diphenyl-äthylen (**14**) und dessen Autoxydationsprodukt Benzophenon — die beiden letztgenannten Stoffe nach Ausweis des Gaschromatogrammes in einer Gesamtausbeute von ca. 3%. Ein Kontrollversuch zeigt, daß **14** unter den Reaktionsbedingungen aus **10** gebildet werden kann.



14

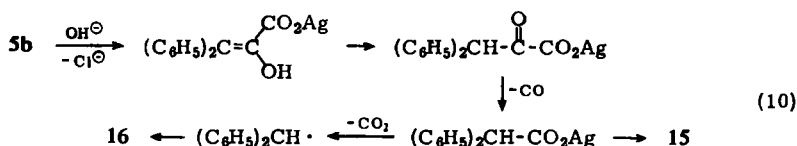


15

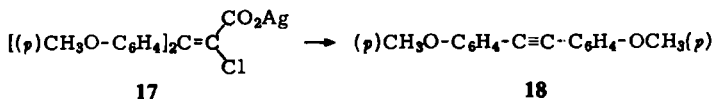


16

Die Bildung von Diphenylelessigsäure geht möglicherweise auf den Wassergehalt des verwendeten Dimethylsulfoxyds zurück. Ihre Ausbeute läßt sich nämlich durch Wasserzusatz zum Solvens geringfügig erhöhen, während der Neutralanteil des Reaktionsproduktes hierdurch weder qualitativ noch quantitativ verändert wird. Wir denken uns **15** aus einer Solvolyse des Substrates mit nachfolgender Decarboxylierung gemäß Gl. (10) entstanden. Das zunächst vorliegende Silbersalz liefert bei der Decarboxylierung die relativ stabilen Benzhydrylradikale, welche zum ebenfalls nachgewiesenen **16** dimerisieren^{18, 19)}.



Die **5b** entsprechende Anisylverbindung **17** bildet bei der Thermolyse in 77-proz. Ausbeute das Acetylen **18**. Ein Chloräthylen (entsprechend **10**) ist nicht nachweisbar.



Dagegen entstehen aus dem Kaliumsalz **5c** unter den Zersetzungsbedingungen der Silberverbindung 72% Diphenylchloräthylen (**10**) und nur 19% Tolan (**7**).

ZUM REAKTIONSVERLAUF

Die hier beschriebenen Decarboxylierungen der 2-Halogen-3.3-diaryl-acrylate sind offenbar zwangsläufig mit einer Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts zu Arylacetylenen verbunden und stellen somit, zumindest formal, eine Variante der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung dar, bei der Diarylhalogenäthylene des Typs **10** unter dem Einfluß von Basen auf dem Wege einer α -Eliminierung in Toluene übergeführt werden³⁾. Letztere verläuft durch eine in protonenaktiven Solventien reversible²⁰⁾ Deprotonierung über Carbanionen **20**²¹⁾, welche unter gleichzeitiger Halogenid-Eliminierung und Arylwanderung ohne die Ausbildung intermediärer Carbene **21** in Acetylene übergehen²²⁾ (Gl. (11)).

Es stellt sich die Frage, inwieweit baseninitiierte und Thermolyse-Reaktion mechanistisch einander entsprechen. Die Arylumlagerung scheint an die Anwesenheit eines

18) Hinweis für das Auftreten von Radikalen bei der Silbersalz-Decarboxylierung von Fettsäuren finden sich schon im älteren Schrifttum; vgl. die bei *H. Henecka* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben/Weyl) 8/III, S. 494, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, zitierte Literatur.

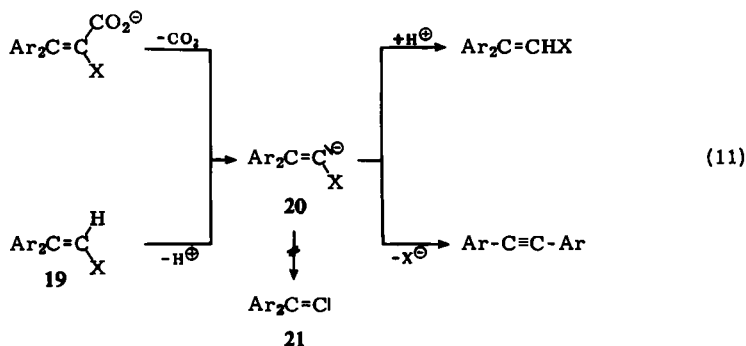
19) Anfänglich unvollständige physikalische Daten ließen uns zunächst für **16** die Struktur eines Tetraphenyl-butadiens vermuten. Da die bekannten 1.1.4.4- und 1.2.3.4-Isomeren abweichende physikalische Eigenschaften besitzen, wurde eine der beiden möglichen *cis-trans*-Formen des bisher unbekannten 1.1.3.4-Isomeren bereitet (s. Versuchsteil, UV-Spektrum: Abbild.)

20) *J. G. Pritchard* und *A. A. Bothner-By*, *J. phys. Chem.* **64**, 1271 (1960).

21) *G. Köbrich* und *T. Trapp*, *Z. Naturforsch.* **18b**, 1125 (1963).

22) *A. A. Bothner-By*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3293 (1955); *D. Y. Curtin*, *E. W. Flynn* und *R. F. Nystrom*, ebenda **80**, 4599 (1958).

α -ständigen Halogens gebunden zu sein. Bei der trockenen Thermolyse von Silber-3.3-diphenyl-acrylat erhält man außer Polymeren ausschließlich das „normale“ Decarboxylierungsprodukt Diphenyläthylen (39%) neben Benzophenon (0.8%); Umlagerungsprodukte wie Tolan oder Stilben sind gaschromatographisch nicht nachweisbar.



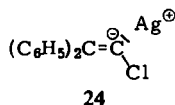
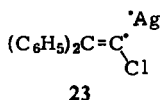
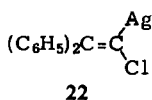
Die trockene Zersetzung der Kaliumsalze ergibt keinen Hinweis auf ein Zwischenprodukt. Jedoch werten wir das bei der Thermolyse in DMSO als Hauptprodukt isolierte 10, welches bei der trockenen Decarboxylierung nicht nachweisbar ist, als Indiz für die intermediäre Bildung des Carbanions 20, welches als starke Base durch das Solvens teilweise protoniert wird und so zu einer Reaktionsverzweigung nach Gl. (11) Anlaß gibt. Die Anionisierung von Dimethylsulfoxyd durch starke Basen ist bekannt²³⁾, das resultierende Carbanion kann im vorliegenden Falle durch das in geringer Menge vorhandene Wasser wieder protoniert werden. Es gibt keinen Hinweis darauf, daß das Carbanion 20 unter Halogenidabspaltung in das Carben 21 überginge. Das Auftreten einer so energiereichen Zwischenstufe sollte zu Nebenreaktionen Anlaß geben, die nicht beobachtet werden. Man darf daher annehmen, daß ebenso wie bei der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung Halogenid-Eliminierung und Arylwanderung synchron ablaufen.

Die Thermolyse der Silbersalze kann grundsätzlich gleichsinnig interpretiert werden. Die Tendenz zur Polymerenbildung, die Entstehung von Nebenprodukten und vor allem das unterschiedliche Tolan/Haloäthylen-Verhältnis bei der Zersetzung in DMSO (Silbersalz 62:11; Kaliumsalz 19:72 — beide Wertepaare sind gut reproduzierbar) weisen jedoch auf einen unterschiedlichen Zerfallsmechanismus hin. Die in geringer Menge nachgewiesenen Verbindungen 15 und 16 sprechen dafür, daß die Halogen-Eliminierung prinzipiell auch vor der Decarboxylierung möglich ist. Dies trifft aber wohl für die Hauptreaktion nicht zu, bei der das in erheblicher Menge gebildete Halogenäthylen 10 nahelegt, daß die CO_2 -Abspaltung der Halogenid-Freisetzung zeitlich vorausseilt.

Die Tatsache, daß die Halogenäthylen-Ausbeute geringer ist als bei der Kaliumsalz-Thermolyse, kann entweder darauf zurückgehen, daß die als Zwischenstufen denkbaren

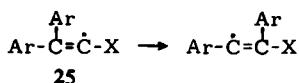
²³⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **84**, 866 (1962); vgl. E. C. Steiner und J. M. Gilbert, ebenda **85**, 3054 (1963); E. Buncel, E. A. Symons und A. W. Zabel, Chem. Communic. [London] **1965**, 173.

Verbindungen **22**–**24** kürzerlebig sind als das Anion **20** und daher schneller durchlaufen werden; oder das Solvens ist zu ihrer Absättigung mit Wasserstoff weniger gut geeignet.



Eine Verbindung, der wir die Struktur **22** zuerteilen, haben wir kürzlich bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran synthetisiert²⁴; sie ist unter den Thermolysebedingungen instabil und sollte daher bei der Decarboxylierung nicht auftreten. Andererseits ist sie stabiler als die entsprechende Lithiumverbindung (**22**, Li statt Ag)²¹ und daher wohl auch stabiler als **20**. Die Annahme, daß die entsprechende Zwischenstufe der Silbersalz-Zersetzung schneller durchlaufen werden müßte, erscheint uns aus diesem Grunde wenig attraktiv²⁵.

Nun entstehen auch bei der thermischen Zersetzung der Silberverbindung **22** in Tetrahydrofuran andere Reaktionsprodukte (**7**, **14** und 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien) als aus dem Lithiumderivat, welches ausschließlich Tolan liefert. Die hier zu beobachtende Polymerisation zugesetzten Styrols läßt sich durch eine Homolyse der C–Ag-Bindung interpretieren, die auch wegen ihres weitgehend kovalenten Charakters plausibel erscheint. Inwieweit ist also für die Reaktionsprodukte der Silbersalz-Decarboxylierung ein Radikal $\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{C}=\dot{\text{C}}-\text{Cl}$ (**25**) als Zwischenstufe verantwortlich zu machen? Dieses könnte aus der Dissoziation des Radikalpaares **23** hervorgehen, welches seinerseits als unmittelbares oder auf dem Wege eines Einelektronenüberganges aus dem Ionenpaar **24** resultierendes Decarboxylierungsprodukt gedacht werden kann. Für das Auftreten von Radikalen spricht, daß zugemischtes Styrol bei der Zersetzung in Dimethylsulfoxyd in etwas stärkerem Maße polymerisiert wird als bei der Thermolyse des Kaliumsalzes, und zwar auch dann, wenn man letzterem eine Ag/AgCl-Mischung zusetzt, wie sie als Reaktionsprodukt des Silbersalzes isoliert wird. Die Erwartung, daß sich das vermutete Radikal **25** durch den Zusatz typischer Wasserstoffdonatoren bevorzugt abfangen lassen würde, erfüllte sich nicht: das Chloräthylen/Tolan-Verhältnis in DMSO bleibt bei Zusatz von Cumol oder Tetralin²⁶ und selbst bei der Thermolyse von **5b** in reinem Tetralin nahezu unverändert. Hieraus folgt, daß **25** nicht alleiniges Zwischenprodukt der Silbersalz-Thermolyse sein kann. Das ist auch deshalb wenig wahrscheinlich, weil bisher kein Beispiel für eine Radikalumlagerung von Arylgruppen an Olefin-Kohlenstoffen gemäß



bekannt ist. Sie sollte auch für X = H möglich sein, wird jedoch bei der Decarboxylierung des halogenfreien Salzes nachweislich nicht beobachtet.

Mit den experimentellen Befunden ist demnach am besten die Vorstellung vereinbar, daß aus der Decarboxylierung der gelösten Silbersalze ein Radikalpaar **23** hervorgeht, das teilweise – evtl. über das freie Radikal **25** – durch Wasserstoff zum Diaryl-

²⁴ G. Köbrich, H. Fröhlich und W. Drischel, unveröffentlicht; vgl. G. Köbrich, *Chimia* [Aarau Schweiz] **19**, 52 (1965).

²⁵ Es bleibt allerdings dabei der hier nicht bekannte Einfluß des Lösungsmittels außer Betracht, der in ätherischen Medien sehr bedeutsam ist; vgl. G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 969.

²⁶ Vgl. J. H. T. Brook, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 327 (1957); E. S. Huyser und C. J. Bredeweg, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2401 (1964).

halogenäthylen abgesättigt wird und im übrigen, analog zum Kaliumsalz, eine Sextettumlagerung zum Acetylen erleidet. Versuche zur Klärung der bislang offenen Fragen, ob die C-Halogen-Bindung homolytisch oder heterolytisch gelöst wird und ob intermediär ein Rumpfmolekül mit Elektronensextett auftritt — worauf allerdings keines der isolierten Reaktionsprodukte hindeutet — sind geplant.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte sind korrigiert. Man chromatographierte mit Aluminiumoxyd (Woelm, neutral) der jeweils angegebenen Aktivitätsstufe und benutzte für gaschromatographische Analysen ein Fraktometer F 6/4 (analytische 2-m-Säule (O), Typ 42 S mit 15% Silikonfett), in den Verss. 10, 14, 15, 17, 18 und 20 ein Fraktometer 116 (C-Säule, 2-m, mit Silikonöl) (Fa. Perkin-Elmer und Co).

Ausgangsmaterialien und Vergleichspräparate

1. 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure (5a)

3-Hydroxy-3.3-diphenyl-propionsäure-äthylester erhält man durch Reformatzky-Synthese aus Benzophenon und Bromessigsäure-äthylester in 87-proz. Ausb.²⁷⁾; Schmp. 85° (Lit.²⁷⁾: 87°). 54.0 g (0.20 Mol) des Hydroxyesters werden in 250 ccm Chloroform unter UV-Belichtung (Tauchlampe Original Hanau, Typ S 81) 6 Stdn. in der Siedehitze chloriert (Chlor-Strom ca. 60 Blasen/Min.). Das gebildete Wasser wird ausgekreist. Nach dem Abdampfen des Chloroforms erhält man in quantitativer Ausb. ein Öl, das zu braunen Kristallen erstarrt. Eine Probe kristallisiert man aus Äthanol und erhält 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure-äthylester in farblosen Kristallen vom Schmp. 64°. Der Versuch zur Darstellung des Esters aus Benzophenon und [Chlor-äthoxycarbonyl-methylen]-triphenylphosphoran in einer Wittig-Reaktion (16stdg. Kochen in Xylol) verlief negativ.

$C_{17}H_{15}ClO_2$ (286.8) Ber. Cl 12.36 Gef. Cl 12.60

Der rohe Ester wird mit 25 g KOH in 75 ccm Äthanol und 75 ccm Wasser 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Gegen Ende destilliert man den Alkohol ab, entfernt die Schmierer durch Ausäthern und säuert die wäßr. Lösung mit verd. Salpetersäure an. Die Säure 5a nimmt man in Äther auf, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel; Rohausb. 46.5 g (90%). Aus Benzol und Cyclohexan 28.5 g (55%, bez. auf eingesetzte Hydroxyverbindung) vom Schmp. 138°.

$C_{15}H_{11}ClO_2$ (258.7) Ber. C 69.66 H 4.28 Cl 13.71 Gef. C 69.60 H 4.46 Cl 13.72

Silbersalz (5b): Man löst 10 mMol 5a in 10 ccm verd. Ammoniak und 100 ccm Wasser, filtriert und stellt mit verd. Salpetersäure auf pH 7 ein. Unter kräftigem Rühren fügt man in der Kälte schnell 2.54 g (15 mMol) Silbernitrat in 20 ccm Wasser hinzu. Der farblose, käsige bis gallertartig anfallende Niederschlag wird abgesaugt, nacheinander je zweimal in 500 ccm Wasser, 200 ccm Äthanol und 200 ccm Äther aufgeschlämmt und abgesaugt. Das farblose Pulver wird im Exsikkator unter Lichtabschluß über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Schmp. 220° (Zers.), Ausb. 90%.

$AgC_{15}H_{10}ClO_2$ (365.6) Ber. Ag 29.52 Gef. Ag 29.78 (mit $n/10$ NH_4SCN)

Die hier beschriebenen Silbersalze sind besonders in feuchtem Zustand lichtempfindlich. Es empfiehlt sich daher, bei der Darstellung in einem abgedunkelten Raum zu arbeiten.

²⁷⁾ H. Rupe und E. Busolt, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4537 (1907).

Kaliumsalz (5c): 1.68 g (30 mMol) pulverisiertes *Kaliumhydroxyd* werden in 100 ccm CO₂-freiem Wasser gelöst und mit 7.76 g (30 mMol) der Säure **5a** über Nacht geschüttelt. Die Lösung wird filtriert, mit KOH auf pH 7.6 eingestellt und das Wasser im Rotationsverdampfer entfernt. Man trocknet im Exsikkator über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz: 8.45 g (95%) farblores Pulver.

2. 2-Chlor-1.1-diphenyl-äthylen (10): Zur präparativen Gewinnung stellt man aus *Dichloracetaldehyd-diäthylacetal* und *Benzol* zunächst 2.2-Dichlor-1.1-diphenyl-äthan her, aus dem man mit Äthanol. *Natronlauge* Chlorwasserstoff abspaltet²⁸⁾. Ein Vergleichspräparat wurde durch Decarboxylierung aus **5a** bereitet: 2.59 g (10 mMol) der Säure werden in 10 g Chinolin mit 250 mg Kupferchromit-Katalysator (BASF) 2.5 Stdn. auf 230° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man in Äther auf und entfernt unzeretzte Säure und Chinolin durch Ausschütteln mit *Natronlauge* bzw. *Salzsäure*. Darauf wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand in niedrigsiedendem Petrol-äther aufgenommen. Nach Chromatographieren an Al₂O₃ (Akt.-St. III) erhält man 800 mg 10 (37%) vom Schmp. 41° (Mischprobe).

3. 2-Brom-3.3-diphenyl-acrylsäure (6): Die in der Literatur beschriebenen Verfahren²⁹⁾ lassen sich wie folgt vereinfachen:

54.0 g (0.20 Mol) des nach 1. hergestellten 3-Hydroxy-3.3-diphenyl-propionsäure-äthylesters werden in 250 ccm Chloroform gelöst und in der Siedehitze tropfenweise mit 32 g (0.20 Mol) *Brom* (10 ccm) versetzt. Das mit dem Lösungsmittel überdestillierende Wasser wird abgetrennt; zur Vervollständigung der HBr-Abspaltung wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Vertreiben des Chloroforms erhält man einen braunen, kristallisierenden Rückstand vom Roh-Schmp. 63°. Beim Umlösen aus Äthanol scheiden sich 46.2 g (70%) 2-Brom-3.3-diphenyl-acrylsäure-äthylester in fast farblosen Nadeln ab.

66.2 g (0.20 Mol) des Esters geben bei der Verseifung (analog 1.) 58.0 g Rohprodukt und aus Benzol 47.3 g (72%) der reinen Säure vom Schmp. 151.7° (Lit.²⁹⁾: 150°).

Das *Silbersalz* (**6b**) erhält man nach 1. als farblores Pulver, Schmp. 208° (Zers.); Ausb. 71 %.

AgC₁₅H₁₀BrO₂ (410.0) Ber. Ag 26.31 Gef. Ag 26.50

4. 2-Chlor-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure: 5.5 g (20 mMol) 2-Chlor-1.1-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen werden unter trockenem Stickstoff in einem Gemisch aus 32 ccm Tetrahydrofuran (THF), 8 ccm n-Hexan und 8 ccm Äther gelöst und bei -110° mit 21 mMol *n-Butyl-lithium* in Hexan innerhalb von 20 Min. metalliert. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man noch 1 Stde. bei dieser Temperatur und fügt darauf unter kräftigem Rühren einen großen Überschuß von CO₂ hinzu. Das *Kohlendioxyd* wird vorher zerkleinert und mit flüssiger Luft gekühlt, wobei man darauf achten muß, daß es möglichst wenig Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Nach 10 Min. entfernt man das Kältebad und setzt bei Raumtemperatur 25 ccm Wasser zu. Man vertreibt das Lösungsmittelgemisch und äthert die wäßr. Phase mehrfach aus. Beim Ansäuern scheiden sich 6.3 g (99%) Rohprodukt ab. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol erhält man 2.98 g (47%) der Säure in farblosen Nadeln vom Schmp. 140.7° (Lit.²¹⁾: 141—142°).

Das *Silbersalz* gewinnt man nach 1. als farblores Pulver, Schmp. 200° (Zers.); Ausb. 90 %.

AgC₁₇H₁₄ClO₄ (425.6) Ber. Ag 25.34 Gef. Ag 25.14

5. 3-Brom-1.2.4-triphenyl-naphthalin (8): 5.4 g (19 mMol) 1.3-Diphenyl-isobenzofuran und 3.7 g (20 mMol) *ω*-Brom-styrol werden in 20 ccm Xylol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die

²⁸⁾ S. J. Cristol und R. S. Bly, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4027 (1961).

²⁹⁾ D. D. E. Newman und L. N. Owen, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4726; H. Moureu und P. Chovin, Bull. Soc. chim. France **1953**, 592.

Wasserabspaltung vollzieht sich bereits beim Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. Man erhält ein zähflüssiges, fluoreszierendes Öl, das nach zweimaligem Auskochen mit je 25 ccm Äthanol und Absaugen nach dem Erkalten 4.7 g eines gelben Pulvers liefert. Durch mehrfaches Umlösen aus Eisessig gewinnt man 1.61 g (20%) der reinen Verbindung in Form farbloser Rhomben, Schmp. 245°.

λ_{\max} 293 m μ ($\epsilon = 10000$), 241 (64100) (Cyclohexan).

$C_{28}H_{19}Br$ (435.4) Ber. C 77.24 H 4.40 Br 18.35 Gef. C 77.09 H 4.15 Br 18.34

6. 1.1.3.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3): 3.0 g *Magnesiumspäne* werden mit trockenem THF bedeckt und eine Lösung von 3.9 g (15 mMol) 2-Brom-1.1-diphenyl-äthylen in 30 ccm THF, dem man zur Verhinderung der Oberflächenbelegung des Metalls 2 ccm Äthylenbromid beimischt, so zugetropft, daß das Lösungsmittel im Sieden bleibt. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß, fügt dann 2.0 g (10 mMol) *Desoxybenzoin* in 30 ccm THF tropfenweise zur siedenden Grignard-Lösung, läßt nach 30 Min. abkühlen und zersetzt mit 50 ccm 20-proz. Ammoniumchloridlösung. Die beiden Phasen werden getrennt und die wäßr. Lösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete Lösung gibt nach der Destillation ein gelbes Öl (4.5 g).

Das Abtrennen des als Kupplungsprodukt entstandenen 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadiens-(1.3) erreicht man durch mehrfaches Auskochen des festen Rückstandes mit Äthanol und Absaugen nach Kühlen mit Eis/Kochsalz. Es bleiben 300 mg vom Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt 196.6° zurück.

Zur Wasserabspaltung wird die alkohol. Lösung mit 5 ccm wäßr. konz. *Salzsäure* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. I) erhält man 3.25 g der noch stark verunreinigten Verbindung, aus der sich durch Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle 750 mg (21%) reines 1.1.3.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) in Form gelber Rhomben vom Schmp. 106° gewinnen lassen.

λ_{\max} 328 m μ ($\epsilon = 19200$) (Cyclohexan).

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.92 H 6.13

7. 3.3-Diphenyl-acrylsäure läßt sich nach *Newman et al.*²⁹⁾ in 60-proz. Ausb. darstellen, Schmp. 161.4° (Lit.²⁹⁾: 159–160°).

Silbersalz: Farbloses Pulver vom Schmp. 220° (Zers.); Ausb. 90%.

Thermolysen ohne Lösungsmittel

Die Apparatur besteht aus einem zylindrischen Gefäß (Durchmesser 40 mm) und zwei nachgeschalteten Kühlschlangen mit kleinen, abnehmbaren Kölbchen. Das Pyrolysegefäß taucht in ein Ölbad der jeweils angegebenen Temperatur, während die Fallen mit Trockeneis/Aceton gekühlt werden. Bei der Zersetzung wird die Apparatur mittels Wasserstrahlpumpe evakuiert.

8. Silber-2-chlor-3.3-diphenyl-acrylat (**5b**): 1.85 g (5.00 mMol) *Silbersalz* zersetzen sich zwischen 230 und 270° innerhalb von 20 Min. unter Bildung einer Flüssigkeit, die an den Gefäßwänden kondensiert und beim Abkühlen zu Kristallen erstarrt. Man nimmt das Reaktionsgemisch in Äther auf, filtriert von den unlöslichen Anteilen ab und wäscht mit Äther nach. Die äther. Lösung wird dreimal mit 20 ccm verd. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

Unlöslicher Rückstand: 0.70 g *Silberchlorid* als graubraunes Pulver.

Säure: Aus der alkal. Lösung scheiden sich beim Ansäuern 13 mg (1%) **5a** ab, Roh-Schmp. 135° (Mischprobe).

Neutralstoffe: Nach Vertreiben des Äthers verbleiben 830 mg eines braunen, kristallisierenden Öles, das, in Petroläther (40°) aufgenommen, bei der Chromatographie (Akt.-St. I) 470 mg (52%) *Diphenylacetylen* (7) vom Schmp. und Misch-Schmp. 59° gibt. Nach Ausweis des Gaschromatogrammes enthält es keine weiteren Verbindungen.

9. *Silber-2-chlor-3.3-diphenyl-acrylat* (5b) mit 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure (5a)

a) 12.0 g (33 mMol) vermeintliches „Silbersalz“ (vgl. S. 3640) lieferten nach den unter 8. beschriebenen Bedingungen bei der Aufarbeitung:

Unlöslicher Rückstand: 3.95 g (84%) *Silberchlorid*.

Säure: 1.1 g (13%) 5a, Schmp. 136° (Mischprobe).

Neutralstoffe: Aus der äther. Lösung erhielt man 4.82 g Rohprodukt. Die Chromatographie (Akt.-St. II) mit Petroläther ergab 2.10 g einer farblosen Flüssigkeit, die nach Halogenanalyse und Gaschromatogramm aus 1.26 g (18%) 2-Chlor-1.1-diphenyl-äthylen (10) und 0.84 g (14%) 7 bestand. Mit Benzol wurden insgesamt 0.76 g (11%) 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure-[1.2-diphenyl-vinylester] (12) eluiert.

b) 3.7 g (10 mMol) Silbersalz 5b und 1.3 g (5.0 mMol) Säure 5a ergeben unter den gleichen Reaktionsbedingungen:

Unlöslicher Rückstand: 1.42 g (99%) *Silberchlorid*.

Säure: 0.25 g (6.5%, bez. auf 5a + 5b) 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure (5a).

Neutralstoffe: Der Neutralanteil (2.8 g) enthält 7 und 10 im Verhältnis 2.5 : 1 (gaschromatographisch bestimmt). Ferner isoliert man durch Ausziehen mit niedrigsiedendem Petroläther und Umkristallisieren des Rückstandes aus 80-proz. wäbr. Äthanol den Ester 12 vom Schmp. 118.5° sowie aus der Mutterlauge Kristalle, welche bei 103° schmelzen. Beim Misch-Schmp. zwischen beiden Modifikationen beobachtet man bei 103° Sintern und bei 118.5° völliges Schmelzen der Probe. Hinsichtlich ihrer IR-, UV- und NMR-Spektren sind beide Formen identisch.

λ_{\max} 282 m μ (ϵ = 31 500) (Methanol).

Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, 10 cm Laufstrecke mit Benzol, Besprühen mit Chromschwefelsäure) sind beide Formen mit gleichen R_F -Werten im Rohprodukt zu erkennen.

C₂₉H₂₁ClO₂ (436.9) Ber. C 79.72 H 4.85 Cl 8.11 Gef. C 79.87 H 4.95 Cl 8.21

Verseifen des Esters 12: Aus 12 erhält man mit KOH in Äthanol/Wasser 2-Chlor-3.3-diphenyl-acrylsäure (5a), die aus Cyclohexan bei 136° schmilzt (Mischprobe). Der Neutralanteil ergibt *Desoxybenzoin*, das durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit authent. Substanz charakterisiert wird (Schmp. 54.5°).

10. *Kalium-2-chlor-3.3-diphenyl-acrylat* (5c): 3.0 g (10 mMol) 5c werden 30 Min. auf 300 bis 325° erhitzt. Man läßt abkühlen und löst den Rückstand aus der Apparatur mit Äther und Wasser, schüttelt die äther. Lösung dreimal mit 20 ccm verd. Natronlauge aus, wäscht neutral und trocknet mit CaCl₂.

Säure: Aus der alkalischen Lösung scheiden sich beim Ansäuern 100 mg (3.9%) 5a ab, Schmp. 136° (Mischprobe: 137°).

Neutralstoffe: Aus der Ätherlösung bleibt ein braunes, kristallisierendes Öl zurück (1.63 g), das bei der Chromatographie (Akt.-St. III) mit Petroläther 1.56 g (88%) *Diphenylacetylen* (7) ergibt, Schmp. 57.6°. Nach der gaschromatographischen Analyse enthält es keine weiteren Verbindungen.

11. *Silber-2-brom-3.3-diphenyl-acrylat* (6b): 13.7 g (33 mMol) 6b zersetzen sich innerhalb von 20 Min. zwischen 220 und 250°. Man arbeitet wie bei 8. beschrieben auf.

Unlöslicher Rückstand: 5.8 g (93%) *Silberbromid* als graubraunes Pulver.

Säure: 310 mg (3%) der Säure 6a (Mischprobe, nach Umkristallisieren aus Cyclohexan).

Neutralstoffe: Durch Abdestillieren des Äthers erhält man ein rotbraunes, viskoses Öl (6.47 g). Bei der Chromatographie (Akt.-St. II) des in niedrigsiedendem Petroläther löslichen Anteiles und des Rückstandes mit Petroläther/Cyclohexan 1:1 gewinnt man insgesamt 2.11 g (35%) *Tolan*, Schmp. 58° (Mischprobe), sowie 91.2 mg einer gelben, kristallinen Verbindung im Gemisch mit zähflüssigen Verunreinigungen. Mit Cyclohexan/Benzol 1:1 eluiert man nur noch hochviskose Polymere.

Die gelbe Verbindung läßt sich unter großem Substanzverlust aus Äthanol umkristallisieren und ergibt 13.8 mg blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 239°. Sie erweist sich durch Vergleich der IR- und UV-Spektren und durch den Misch-Schmp. mit dem nach 5. dargestellten Präparat als 3-Brom-1.2.4-triphenyl-naphthalin (8) und ist demnach in einer Rohausb. von 1.2% (Rein- ausb. 0.2%) entstanden.

12. *Silber-3.3-diphenyl-acrylat:* Man thermolysiert 6.6 g (20 mMol) des nach 7. hergestellten Silbersalzes während 20 Min. zwischen 215 und 240°. Dabei destilliert eine gelbe Flüssigkeit in die Vorlage. Nach dem Abkühlen arbeitet man nach 8. auf.

Unlöslicher Rückstand: 2.13 g (99%) Silber als schwarzes Pulver.

Säure: 50 mg (1.1%) 3.3-Diphenyl-acrylsäure, aus Cyclohexan Schmp. und Misch-Schmp. 159–160°.

Neutralstoffe: Aus der äther. Lösung bleiben 3.5 g einer rotbraunen, zähen Masse zurück, die man als Adsorbat (aus Äther) auf eine Säule gibt (Akt.-St. I) und mit niedrigsiedendem Petroläther chromatographiert. Man erhält 1.43 g einer Flüssigkeit, n_D^{20} 1.6085. Gaschromatographisch besteht diese zu 98% aus 1.1-Diphenyl-äthylen entspr. 1.40 g (39%) und zu 2% (0.03 g, 0.8% d. Th.) aus Benzophenon. Die nachfolgenden Fraktionen liefern nur Harze.

Thermolysen in Dimethylsulfoxyd

Käufliches DMSO wird vor der Verwendung unter trockenem Stickstoff i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) über eine mit Raschig-Ringen beschickte, auf 80° geheizte 1-m-Füllkörperkolonne destilliert. Von der zuerst übergehenden Flüssigkeit werden 20% verworfen und die Destillation abgebrochen, wenn etwa 70% abdestilliert sind³⁰⁾. Wassergehalt 0.2% (Titration mit Fischers Reagenz).

13. *Silber-2-chlor-3.3-diphenyl-acrylat (5b):* 15.65 g (42.8 mMol) Silbersalz werden in 150 ccm DMSO im 250-ccm-Zweihalskolben in ein auf 100° vorgeheiztes Ölbad gebracht und so lange geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Zur Messung des bei der Reaktion freigesetzten Kohlendioxyds schließt man über einen Rückflußkühler eine auf ca. –50° gekühlte Falle, ein mit Natronkalk gefülltes U-Röhrchen und ein Calciumchloridrohr an.

Man steigert die Temperatur schnell bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels (189°), läßt nach 20 Min. abkühlen und spült die Apparatur über den zweiten Kolbenhals zum Übertreiben von restlichem CO₂ mit trockenem Stickstoff.

In der Kühlfalle hat sich ca. 1 ccm einer übelriechenden Flüssigkeit – wahrscheinlich Dimethylsulfid aus zersetztem Lösungsmittel – angesammelt. Durch Differenzwägung des Absorptionsröhrchens findet man 1.598 g (85%) Kohlendioxyd. Die Reaktionsmischung (braune Lösung mit grauem Bodensatz) gießt man in 500 ccm Wasser, schüttelt dreimal mit je 150 ccm Äther aus und behandelt die äther. Lösung wie unter 8. beschrieben.

Säure: Aus der alkalischen Lösung scheiden sich beim Ansäuern 36 mg (0.4%) Diphenyl-essigsäure ab, die aus Cyclohexan bei 146.5° schmilzt (Mischprobe).

³⁰⁾ Vorschrift nach H. L. Schläfer und W. Schaffernicht, Angew. Chem. 72, 618 (1960).

Neutralstoffe: Man erhält ein rotbraunes Öl (7.4 g), das nach einiger Zeit kristallisiert. Die Chromatographie (Akt.-St. II) liefert mit Petroläther 4.75 g farblose Kristalle vom Schmp. 58°, entsprechend 62% *Tolan* (7), 1.17 g eines gelben Öles, aus dem sich einige Kristalle abscheiden, die nach Abpressen auf Ton bei 203° schmelzen; anschließend erhält man noch 62 mg farblose Kristalle mit Roh-Schmp. 201–202°.

Mit Cyclohexan und anschließend Benzol isoliert man ein rotgelbes Öl (0.925 g), das in Äthanol löslich ist und mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Reagenz 1.36 g *Benzophenon*-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] gibt. Aus Äthanol/Chloroform Schmp. 239° (Lit.³¹⁾: 239°, mit einer authent. Probe keine Depression.

Im Gaschromatogramm des Rohproduktes erscheinen Peaks von 1.1-Diphenyl-äthylen (14), Benzophenon, *Tolan* und 2-Chlor-1.1-diphenyl-äthylen (10), die anhand ihrer Retentionszeiten durch Vergleich mit den einzelnen Komponenten identifiziert werden. Man errechnet daraus eine Chloräthylenausbeute von 11%, die Peaks der anderen Verbindungen lassen sich nicht genau auswerten. Geschätzte Gesamtausbeute an 14 und Benzophenon 2–4%.

Die Verbindung vom Schmp. 203° (123 mg, 0.9%; aus Äthanol 64 mg, Schmp. 210°) ist nach Summenformel, IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit *sym.*-Tetraphenyläthan (16).

$C_{26}H_{22}$ (334.5) Ber. C 93.36 H 6.63 Gef. C 93.19 H 6.64
Mol.-Gew. 334 (Massenspektrum)

14. *Kalium*-2-chlor-3.3-diphenyl-acrylat (5c): 3.0 g (10 mMol) *Kaliumsalz* decarboxylieren in 30 ccm siedendem DMSO innerhalb von 15 Min. Nach der Aufarbeitung (wie 13.) erhält man bei der Chromatographie (Akt.-St. III) mit Petroläther 1.89 g eines Komponenten-gemisches, das nach dem Gaschromatogramm aus 1.55 g (72%) 10 und 0.34 g (19%) 7 besteht.

15. Thermolysen in Gegenwart von Styrol

a) 3.7 g (10 mMol) 5b und 5.21 g (50 mMol) frisch dest. *Styrol* werden in 30 ccm DMSO 15 Min. auf 150–200° erhitzt und nach 13. aufgearbeitet.

Aus dem Neutralprodukt destilliert man das unveränderte *Styrol* i. Vak. ab und trennt durch mehrfaches Ausziehen mit Petroläther von Polymeren. 1.82 g bleiben ungelöst zurück. Die Petrolätherlösung gibt bei der Chromatographie (Akt.-St. III) 1.06 g (59%) 7 und 0.194 g (9.0%) 10 (gaschromatographisch bestimmt).

b) Analog gewinnt man aus 3.0 g (10 mMol) *Kaliumsalz* 5c 0.282 g (16%) 7 und 1.59 g (74%) 10; 0.13 g Polymere bleiben beim Aufnehmen des Neutralproduktes in Petroläther (40°) zurück.

c) Der gleiche Ansatz in Gegenwart von 1.1 g Ag/AgCl (aus Vers. 13) ergibt 1.38 g an Polymeren.

d) Beim Erhitzen von 50 mMol *Styrol* in 30 ccm DMSO analog 15 a) entstehen 0.90 g Polymere.

16. 5b in Gegenwart von *Cumol*: 3.7 g (10 mMol) 5b und 24.0 g (200 mMol) frisch dest. *Cumol* erhitzt man in 30 ccm DMSO 20 Min. auf 140–180°. Man arbeitet nach 13. auf und destilliert 23.4 g (97%) des eingesetzten Cumols zurück. Das Gaschromatogramm des Rückstandes zeigt qualitativ keine Veränderungen gegenüber 13., insbesondere keine höhere Ausbeute an 10.

17. 5b in Gegenwart von *Tetralin*: Die analog 13. ausgeführte Thermolyse von 5.0 mMol 5b in 25 mMol *Tetralin* und 15 ccm DMSO liefert laut gaschromatographischer Analyse 78% 7 und 8.5% 10.

³¹⁾ R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, „The Systematic Identification of Organic Compounds“, S. 318, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1956.

18. *Thermolyse von 5b in Tetralin*: 3.15 mMol **5b** werden in 100 mMol *Tetralin* 1 Stde. auf 220–235° erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (analog 13.) beträgt das 7 : 10-Verhältnis etwa 5 : 1 (die Absolutausbb. sind wegen des Tetralingehaltes der Ausgangsverbindung nicht exakt bestimmbar).

19. *Silber-2-chlor-3,3-bis-[4-methoxy-phenyl]-acrylat (17)*: Die analog 13. durchgeführte Zersetzung von 9.52 g (22.3 mMol) *Silbersalz* in 75 ccm DMSO ergibt:

Kohlendioxyd: 0.877 g (89%).

Säure: 0.109 g (1.8%), bei der es sich nach Schmp. und IR-Spektrum um 4,4'-*Dimethoxydiphenylessigsäure* handelt. Schmp. 111.5° (Lit.³²⁾; 110–111°).

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.57 H 6.09

Neutralstoffe: 5.15 g, aus denen durch Säulenchromatographie (Akt.-St. I) mit Benzol 4.07 g (76.5%). 4,4'-*Dimethoxydiphenylacetylen (18)* gewonnen werden, das innerhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze einheitlich ist und aus Äthanol bei 145.7° (Mischprobe) schmilzt.

20. *Oxydation von 1,1-Diphenyl-äthylen (14) beim Erhitzen in DMSO*: 1.8 g (10 mMol) frisch dest. **14** und 1.0 g Silberchlorid (aus Thermolysen zurückgewonnen) erhitzt man 30 Min. in 15 ccm DMSO unter Rückfluß und arbeitet nach 13. auf. Ebenso verfährt man mit einer Probe, der kein Silberchlorid zugesetzt ist. Im Gaschromatogramm ist in beiden Fällen *Benzophenon* zu erkennen, während es in frisch dest. **14** nicht nachzuweisen ist.

21. *Thermolyse von 5b in wasserhaltigem DMSO*: 3.7 g (10 mMol) *Silbersalz 5b* erhitzt man in 30 ccm DMSO, dem 1.5 ccm Wasser zugesetzt sind, unter Standardbedingungen (vgl. 13.).

Säure: Man erhält 70 mg (3.3%) *Diphenylessigsäure*, Schmp. 146.5°.

Neutralstoffe: 1.65 g braunes, kristallisierendes Öl. Das Gaschromatogramm des Rohproduktes zeigt gegenüber dem aus 13. gewonnenen keine signifikanten Unterschiede.

³²⁾ A. Bistrzycki, J. Paulus und R. Perrin, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2596 (1911).