

Reaktionen von 1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropenen

Karl-Otto Henseling, Dietrich Quast und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 4. Juni 1976

Während die 1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropene **2a** und **b** bei der Thermolyse und Solvolyse neben viel Polymeren nur geringe Mengen **3** und **6a** ergeben, reagieren die am C-3 disubstituierten **2c–e** eindeutig zu **7**, **8**, **10** und **11**. Das ist auf die Stabilität des Kations **C** zurückzuführen.

Reactions of 1-Chloro-2-phenyl-1-cyclopropenes

Whereas the 1-chloro-2-phenyl-1-cyclopropenes **2a** and **b** yield only small amounts of **3** and **6a** by thermolysis or solvolysis apart from much polymers, the compounds **2c–e**, disubstituted at C-3, react unambiguously to give **7**, **8**, **10**, and **11**. This fact is due to the stability of cation **C**.

Vor kurzem beschrieben wir¹⁾ die Darstellung der 1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropene **2a–d** durch HCl-Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat in THF aus den entsprechenden 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropanen **1a–d**, die Hydrierung von **2a–c** zu den jeweiligen 1-Chlor-2-phenylcyclopropanen und die *Diels-Alder*-Reaktion von **2a** und **b** mit Cyclopentadien.

Im folgenden wird über die Thermolyse von **2a–e**, ihre Reaktionen mit OH[⊖] bzw. OR[⊖] und über die Hydrierung von **2d** berichtet.

Reaktionen von **2a** und **b**

Da sich, wie beschrieben¹⁾, die 1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropene **2a–d** bei Raumtemperatur nicht isolieren ließen, sondern ihre CCl₄-Lösungen, die bisher dargestellt wurden, in wenigen Tagen völlig zersetzt waren, interessierte uns das Schicksal dieser instabilen Verbindungen bei der Thermolyse. Um Polymerisationen möglichst zu unterdrücken, wurden Lösungen von **2a** und **b** mit Benzol statt mit CCl₄ aufgearbeitet und stark verdünnt bei Raumtemperatur stehengelassen, bis dünnschichtchromatographisch kein Cyclopropen mehr nachweisbar war.

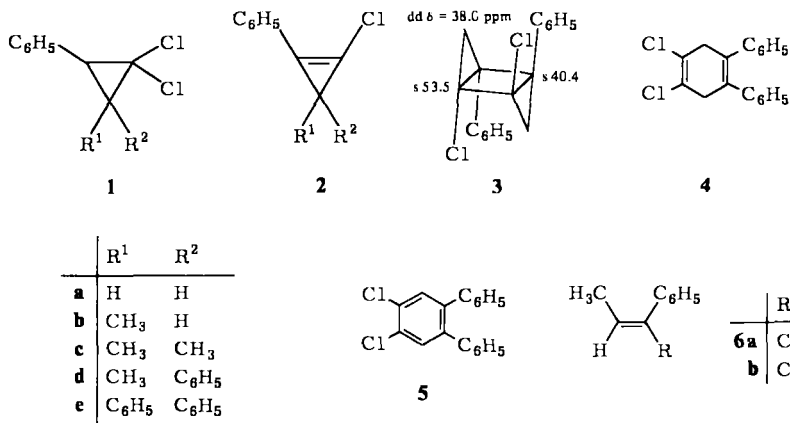
Sowohl **2a** als auch **b** ergaben in allen Fällen ganz überwiegend polymere Produkte. Während **2b** daneben 2% eines kristallinen Dimeren ergab, dessen Struktur nicht aufgeklärt werden konnte, da es sehr zersetzlich war, lieferte **2a** 4% des stabilen Dimeren **3**. Abgesehen von photochemischen sind rein thermische²⁾ 2 + 2-Cycloadditionen von Cyclopropenen zu Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexanen sowie katalytische^{3,4)} beschrieben worden, wobei auch die *anti*-Struktur sichergestellt wurde.

¹⁾ K.-O. Henseling und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 2803 (1975).

²⁾ K. B. Baucom und G. B. Butler, J. Org. Chem. 37, 1730 (1972).

³⁾ A. J. Schipperijn und J. Lukas, Tetrahedron Lett. 1972, 231.

⁴⁾ F. J. Weigert, R. L. Baird und J. R. Shapley, J. Am. Chem. Soc. 92, 6630 (1970).



Außer dem ¹H-NMR- scheint besonders das ¹³C-NMR-Spektrum das Gerüst von **3** nahezu zugehen. 2 Singulets bei $\delta = 40.4$ und 53.5 ppm sind den phenyl- bzw. chlorsubstituierten C-Atomen zuzuordnen, während ein Signal bei $\delta = 38.0$, das in zwei Dubletts mit $J_{C-H} = 156$ und 169 Hz aufgespalten ist, für eine CH₂-Gruppe im Cyclopropanring eines solchen Systems paßt. Abgesehen davon, daß eine *syn*-Stellung sterisch sehr unwahrscheinlich ist, sollte dann auch das Signal der Methylen-C-Atome bei höherem Feld erscheinen. Die Stellung der Substituenten ergibt sich aus den Folgereaktionen.

Beim Erhitzen in Dioxan wird **3** quantitativ in das Valenzisomere **4** umgelagert⁴⁻⁶⁾, dessen Dipolmoment von 2.5 D (berechnet 2.9 D) bereits ein guter Hinweis auf die Struktur ist. Beweisend ist die Dehydrierung mit Chloranil⁴⁾, die ausschließlich das *o*-Terphenyl-Derivat **5** liefert. Das UV-Spektrum von **5** stimmt mit dem vom *o*-Terphenyl im Kurvenverlauf völlig überein, weist lediglich eine bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbande um 5 nm auf, wie sie durch die Chlorsubstituenten erklärbar ist, während *p*-Terphenyl ein völlig anderes UV-Spektrum mit einer um 45 nm bathochrom verschobenen Hauptbande zeigt. Damit ist die Kopf-Kopf-Dimerisierung von **2a** zu **3** zweifelsfrei.

Bei der Umsetzung von **2a** mit Methanol, neutral oder basisch, erhielten wir, trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen, stets nur sehr viel Polymeres und Spuren eines chromatographierbaren Produktes, dessen Dünnschichtchromatogramm aber aus mehr als 10 Substanzen bestand, von denen 2 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin reagierte. Wesentlich besser verlief die Umsetzung mit **2b**, wo 24% **6a** isoliert wurden, das zum bekannten⁷⁾ 2-Phenylcrotonaldehyd (**6b**) hydrolysierbar war.

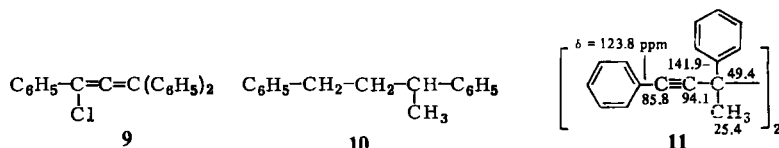
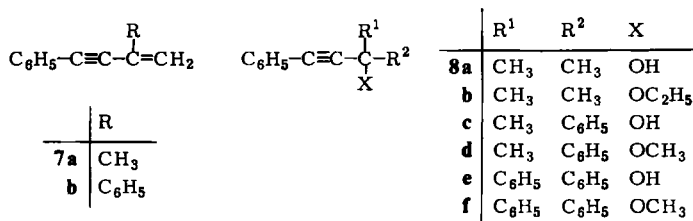
Reaktionen von **2c** – **e**

Völlig anders verliefen die Reaktionen von **2c** – **e**, bei denen thermische oder nucleophile Ringöffnung in Ausbeuten bis annähernd 100% zu einheitlichen Produkten führte.

⁵⁾ M. C. Flowers, H. M. Frey und H. Höpf, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1284.

⁶⁾ J. E. Baldwin und J. Ollenshaw, Tetrahedron Lett. 1972, 3757.

⁷⁾ P. H. List und B. Freund, Naturwissenschaften 54, 368 (1967).



So ergaben **2c** und **d** bei der Thermolyse in Benzol ausschließlich die destillierbaren Enine **7a** bzw. **b**, **2e**, das eine vergleichbare Möglichkeit zur Stabilisierung nicht hat, lieferte ein instabiles Rohprodukt, das im IR-Spektrum eine sehr starke Allen-Bande bei 1940 cm^{-1} aufwies, die wir dem Zwischenprodukt **9** zuordnen. Destillation ergab nur Polymeres, bei der Chromatographie wurde zu 12% der stabile Alkohol **8e** isoliert. Die Alkohole **8a**, **c** und **e** sind Hauptprodukte, wenn eine Solvolyse der **2c–e**-Lösungen mit Natronlauge erfolgt. Daneben konnte aus **2c** stets **7a** erhalten werden. Ein Versuch, **2c** unter Zusatz von Ethanol als Lösungsvermittler umzusetzen, führte zu einem **7a/8a/8b**-Gemisch. Natriummethylat in Methanol erbrachte mit **2d** und **e** die Ether **8d** bzw. **f**.

Einen merkwürdigen Verlauf nahm die Hydrierung von **2d** mit Pd/CaCO₃. Im Gegensatz zu **2a–c**¹⁾ konnte in keinem Fall das erwartete 1-Methyl-1,2-diphenylcyclopropan erhalten werden. Stattdessen wurde aus der frisch hergestellten Reaktionslösung nach Zugabe von Ethylacetat neben etwa 40% **10** bis zu 12% des Dimeren **11** erhalten, dessen Struktur aus dem Massenspektrum mit M⁺/2 als Basispeak, dem ¹H-NMR und vor allem dem ¹³C-NMR-Spektrum mit $\delta = 85.8$ und 94.1 ppm für die beiden acetylenischen C-Atome hervorgeht. Andere Lösungsmittel (Ethylacetat, Benzol, Dioxan, Methanol) oder vorherige Aufarbeitung ergeben stets mehr Polymeres, aber keine anderen Produkte außer etwas **8d** in Methanol. Bei der Behandlung von **2d** mit frisch aktiviertem Pd/CaCO₃-Katalysator in Ethylacetat *ohne* H₂ entsteht **11** als einziges isolierbares Produkt.

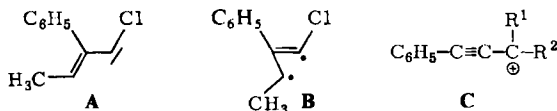
Diskussion

Die drastischen Unterschiede in der Reaktionsweise der am C-3 un- bzw. monosubstituierten Verbindungen **2a** bzw. **b** zu der der disubstituierten **2c–e** legt völlig verschiedene Mechanismen nahe. Neben der in der Literatur ausreichend diskutierten^{2–6)} Cycloaddition von **2a** zu **3** fällt die Reaktion von **2b** mit OCH₃[−] zu **6a** auf, die man über eine primäre Ringöffnung zu einem Vinylcarben **A** formulieren kann, das ebenso wie das Biradikal **B** als Resonanzstruktur bei der Öffnung von Cyclopropenen mehrfach diskutiert wurde^{8,9)}. Einschiebung von Methanol in **A** führt über den α -Chlorether zu **6a**. An sich hatten wir, besonders bei der Umsetzung von **2a** mit Methanol, erwartet,

⁸⁾ R. D. Streeper und P. D. Gardner, Tetrahedron Lett. 1973, 767.

⁹⁾ R. Srinivasan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1041.

zum 2-Phenylcyclopropanon-dimethylacetal zu gelangen, da postuliert worden war¹⁰⁾, daß die Reaktion von **1a** zu dem Acetal über **2a** in einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus verlaufen sollte.



Da es trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, aus **2a** das Acetal zu erhalten (Spuren mögen im Gemisch vorhanden sein), kann **2a** eigentlich nicht ein reales Zwischenprodukt der Reaktion von **1a** mit Methylat zum 2-Phenylcyclopropanon-dimethylacetal sein. Hier sind weitere Untersuchungen im Gange.

Bei den Reaktionen von **2c–e**, die so einheitlich verlaufen, sollte es sich um eine Ringöffnung über das tertiäre Alkylcarbenium-Ion **C** handeln, das auch schon spektroskopisch untersucht worden ist¹¹⁾. Dessen Stabilität bestimmt eindeutig den Reaktionsweg, wobei entweder Deprotonierung oder Auffüllung durch ein Nucleophil stattfindet. Ähnlich stabil sollte auch das zu **C** analoge Radikal ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) sein, das bei der radikalischen Reaktion von **2d** zum Dimeren **11** führt. Dimerisierungen von Cyclopropenen zu Verbindungen dieses Types sind unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: in CCl_4 , Varian A-60 D (TMS als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: in CDCl_3 , Varian CFT-20. – IR-Spektren: in CCl_4 , PE 225 und 257. – UV-Spektren: Beckman DK-2A. – Dipolmoment: DM-01. – Massenspektren: MAT-711, 70 eV. – Säulenchromatographie wird an Kieselgel durchgeführt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Darstellung der Ausgangsprodukte **2a–e**

Allgemeine Vorschrift: Wie z. T. schon in Lit.¹⁾ näher beschrieben, werden zu 0.010 mol in 10 ml THF gelöstem **1a–e** bei 15°C 0.015 mol Kalium-*tert*-butylat in 10 ml THF gegeben. Im allgemeinen werden danach 30 ml CCl_4 oder 50 ml Benzol sowie 50 ml Eiswasser zugegeben und geschüttelt. Die organische Phase wird mit NH_4Cl -Lösung und Eiswasser gewaschen, getrocknet und bei 20°C auf ca. 5 ml eingengt. Diese Lösungen werden im folgenden umgesetzt. Die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte **1a–e**.

1-Chlor-2,3,3-triphenyl-1-cyclopropen (2e): Aus **1e** (dargestellt nach Lit.¹²⁾). – IR: 1800 cm^{-1} . – ¹H-NMR: $\delta = 7.0–7.7\text{ ppm (m)}$.

Reaktionen von **2a** und **b**

Thermolyse von 2a: Die benzolische Lösung von **2a** aus 5.6 g (0.030 mol) **1a** wird auf 500 ml mit weiterem Benzol verdünnt und 48 h bei Raumtemp. stehengelassen (kein **2a** mehr nachweisbar durch DC). Nach Einengen wird der harzige Rückstand mit Benzin chromatographiert. Dabei werden 0.18 g (4%) *1,2-Dichlor-4,5-diphenyl-anti-tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (3)* erhalten.

¹⁰⁾ T. C. Shields und P. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5425 (1967).

¹¹⁾ C. U. Pittmann und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5632 (1965).

¹²⁾ E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

Schmp. 108°C (Benzin). — IR: 1610, 1510 cm^{-1} (Phenyl). — $^1\text{H-NMR}$ (HA-100): $\delta = 2.08, 2.38$ (AB-Spektrum, $J = 4.5$ Hz; CH_2) 7.2 ppm (mc; Phenyl). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 38.0$ (C-3, -6), 40.4 (C-4, -5), 53.5 (C-1, -2), 126.5, 127.0, 128.6, 132.8 ppm (Phenyl). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 225 (4.36), 256 (2.73), 267 (2.72), 275 nm (2.52). — MS: $m/e = 300$ (M^+ , 34%), 265 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 46), 230 ($\text{M}^+ - 2\text{Cl}$, 51), 229 ($\text{M}^+ - \text{HCl}_2$, 87), 228 ($\text{M}^+ - 2\text{HCl}$, 57), 91 (C_7H_7 , 100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (301.2) Ber. C 71.77 H 4.68 Cl 23.54 Gef. C 71.81 H 4.67 Cl 23.74

Isomerisierung von 3: 90 mg **3** werden in 10 ml Dioxan 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen verbleiben 90 mg (100%) 1,2-Dichlor-4,5-diphenyl-1,4-cyclohexadien (**4**), Schmp. 104°C (Benzin). — IR: 1605, 1500 cm^{-1} (Phenyl). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.48$ (s; CH_2), 7.0 ppm (mc; Phenyl). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 41.7$ (C-3, -6), 125.0 (C-1, -2), 126.9, 128.1, 128.7, 140.3 (Phenyl), 131.2 ppm (C-4, -5). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 250 nm (3.55, Schulter). — MS: $m/e = 300$ (M^+ , 61%), 265 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 39), 230 ($\text{M}^+ - 2\text{Cl}$, 42), 229 ($\text{M}^+ - \text{HCl}_2$, 76), 228 ($\text{M}^+ - 2\text{HCl}$, 52), 91 (C_7H_7 , 100). — Dipolmoment (Benzol): 2.5 D.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (301.2) Ber. C 71.77 H 4.68 Cl 23.54 Gef. C 71.52 H 4.61 Cl 23.93

Dehydrierung von 4: 100 mg **4** werden mit 250 mg Chloranil in 20 ml Benzol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen wird mit Benzin chromatographiert. Neben 60 mg unumgesetztem **4** (2. Fraktion) werden als 1. Fraktion 35 mg (35%) 4',5'-Dichlor-*o*-terphenyl (**5**) erhalten, Schmp. 118°C (Benzin). — IR: 1610, 1470 cm^{-1} (Phenyl). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.05$ (mc; 2 Phenyl), 7.44 ppm (s; 2 arom. H). — UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 208 nm (4.38), 238 (4.35), 260 nm (3.91, Schulter) [*o*-Terphenyl: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233 nm (4.44)¹³], 4,4''-Dichlor-*o*-terphenyl: λ_{max} = 239 nm¹⁴]. — MS: $m/e = 298$ (M^+ , 100%), 263 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 48), 262 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, 63), 228 ($\text{M}^+ - 2\text{Cl}$, 79), 226 ($\text{M}^+ - 2\text{HCl}$, 66).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (299.2) Ber. C 72.26 H 4.04 Cl 23.70 Gef. C 71.52 H 4.03 Cl 23.72

Thermolyse von 2b: Analog **2a** werden aus der benzolischen Lösung von **2b** aus 6.0 g (0.030 mol) **1b** beim Chromatographieren mit Benzin 90 mg (2%) eines Dimeren unbekannter Struktur erhalten, die sich rasch zersetzen. Schmp. 235°C (aus Benzin). — $^1\text{H-NMR}$ (HA-100): $\delta = 1.20$ (d, $J = 6.5$ Hz; CH_3), 3.45 (mc; CH), 7.3 ppm (mc; Phenyl). — MS: $m/e = 328.0765$ (M^+ , ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}^{35}\text{Cl}_2$ 328.0785), 313 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 26), 293 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 258 ($\text{M}^+ - 2\text{Cl}$, 26).

Reaktion von 2b mit Methylat: Die CCl_4 -Lösung von **2b** aus 4.0 g (0.020 mol) **1b** wird mit 3.5 g (0.050 mol) Kaliummethylat in 50 ml Methanol 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und 100 ml CCl_4 wird die org. Phase abgetrennt, mit NH_4Cl -Lösung und 2mal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 0.90 g (24%) (*E*)-2-Phenyl-2-butenal-dimethylacetal (**6a**), Sdp. 60°C/0.02 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.63$ (dd, $J = 7.3 + 1$ Hz; CH_3), 3.27 (s; 2 OCH_3), 4.8 (mc; $\text{CH}(\text{OR})_2$), 5.99 (dq, $J = 7.3 + 1$ Hz; =CH), 7.25 ppm (mc; Phenyl). — MS: $m/e = 192$ (M^+ , 7%), 177 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 18), 160 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 59), 117 ($\text{M}^+ - \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, 96), 115 (100).

Hydrolyse von 6a: 0.70 g **6a** werden in Ether mit verd. Salzsäure geschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung werden 0.50 g (94%) (*E*)-2-Phenyl-2-butenal (**6b**) erhalten, Sdp. 60°C/0.02 Torr. — IR: 1694 cm^{-1} (CHO). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.94$ (d, $J = 7.3$ Hz; CH_3), 6.68 (q, $J = 7.3$ Hz; =CH), 7.2 (mc; Phenyl), 9.50 ppm (s; CHO) (Lit.⁷⁾ $\delta = 1.87, 6.63, 7.2, 9.45$ ppm).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 200–202°C (Ethanol) (Lit.⁷⁾ 202–204°C).

¹³) D. Buza und W. Polaczkowa, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **8**, 531 (1960).

¹⁴) Y. Bahurel, J. Billion und G. Descotes, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 4255.

Reaktionen von 2c–e

Thermolyse von 2c: Die benzolische Lösung von 2c aus 2.15 g (0.010 mol) 1c wird völlig eingengt und im Kugelrohr destilliert. Es werden 1.4 g (100%) nahezu reines 2-Methyl-4-phenyl-1-buten-3-in (7a) erhalten, Sdp. 100°C/10 Torr. Zur Analyse wird mit Benzin chromatographiert. — ¹H-NMR: δ = 1.96 (t, J = 1.5 Hz; CH₃), 5.25 (mc; =CH₂), 7.2 ppm (mc; Phenyl) (Lit.¹⁵⁾ NMR ohne inneren Standard: Δ Phenyl–CH₃ 5.21 ppm, Δ =CH₂–CH₃ 3.34.

C₁₁H₁₀ (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.77 H 7.00

Thermolyse von 2d: Aus dem Rückstand der Lösung von 2d aus 2.8 g (0.010 mol) 1d werden wie oben 1.45 g (70%) 2,4-Diphenyl-1-buten-3-in (7b) erhalten, Sdp. 80°C/0.03 Torr. — ¹H-NMR: δ = 5.67, 5.89 (AB-Spektrum, J = 1.3 Hz; =CH₂), 7.4 ppm (mc; 2 Phenyl).

C₁₆H₁₂ (204.3) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.27 H 6.04

Thermolyse von 2e: Die benzolische Lösung von 2e aus 1.0 g (3.0 mmol) 1e wird direkt IR-spektroskopisch untersucht: 2220 (C≡C, 8e), 1940 cm⁻¹ (vs, C=C=C, 9). Nach Chromatographie mit Benzin/5% Ether werden 106 mg (12%) 1,1,3-Triphenyl-2-propin-1-ol (8e) erhalten, Schmp. 82°C (Lit.¹¹ 81–81.5°C). — IR: 3600 (OH), 3460 (breit, OH), 2220 cm⁻¹ (C≡C). — ¹H-NMR: δ = 2.7 (s; OH), 7.4 ppm (mc; 3 Phenyl) (Lit.¹¹ δ = 2.0, 7.1–7.67 ppm). — MS: m/e = 284 (M⁺, 74%), 283 (27), 267 (M⁺ – OH, 25), 207 (M⁺ – C₆H₅, 84), 206 (M⁺ – C₆H₆, 100).

Hydrolyse von 2c–e, allgemeine Vorschrift: Die benzolische Lösung von 2c–e aus jeweils 0.01 mol 1c–e wird mit 40 ml 5proz. Natronlauge 20 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird wie üblich aufgearbeitet und mit Benzin + steigenden Mengen Ether chromatographiert.

Hydrolyse von 2c: 1. Fraktion: 0.32 g (23%) 7a, 2. Fraktion: 0.61 g (38%) 2-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-ol (8a), Schmp. 49°C. — IR: 3620 (OH), 3370 cm⁻¹ (breit, OH). — ¹H-NMR: δ = 1.57 (s; 2CH₃), 3.0 (s; OH), 7.3 ppm (mc; Phenyl) (Lit.¹¹ δ = 1.57, 2.93, 7.1–7.3 ppm).

Hydrolyse von 2d: 0.95 g (42%) 2,4-Diphenyl-3-buten-2-ol (8c), Schmp. 75°C (Lit.¹¹ 77°C). — IR: 3600 (OH), 3460 (breit, OH), 2250 cm⁻¹ (C≡C). — ¹H-NMR: δ = 1.78 (s; CH₃), 2.57 (s; OH), 7.4 ppm (mc; Phenyl) (Lit.¹¹ δ = 1.77, 2.89, 7.1–7.7 ppm).

Hydrolyse von 2e: 1.4 g (49%) 8e.

Methanolysen von 2d und e, allgemeine Vorschrift: Die benzolische Lösung von 2d bzw. e aus jeweils 0.01 mol 1d bzw. e wird mit 1.1 g (0.02 mol) Natriummethylat in 40 ml Methanol 6 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird wie üblich aufgearbeitet und mit Benzin + steigenden Mengen Ether chromatographiert.

Methanolyse von 2d: 0.77 g (33%) 2-Methoxy-2,4-diphenyl-3-buten-2-ol (8d), Schmp. 99°C (Benzin). — IR: 2220 cm⁻¹ (C≡C). — ¹H-NMR: δ = 1.75 (s; CH₃), 3.22 (s; OCH₃), 7.4 ppm (mc; 2 Phenyl).

C₁₇H₁₆O (236.3) Ber. C 86.40 H 6.82 Gef. C 86.44 H 6.71

Methanolyse von 2e: 1.5 g (51%) 1-Methoxy-1,1,3-triphenyl-2-propin (8f), Schmp. 120°C (Benzin). — ¹H-NMR: δ = 3.34 (s; OCH₃), 7.4 ppm (mc; 3 Phenyl). — MS: m/e = 298 (M⁺, 100%), 283 (M⁺ – CH₃, 83), 267 (M⁺ – OCH₃, 94), 221 (M⁺ – C₆H₅, 89).

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.56 H 6.08 Gef. C 88.69 H 6.06

Solvolyse von 2c mit Ethanol/Wasser: Die benzolische Lösung von 2c aus 0.01 mol 1c wird mit 30 ml 10proz. Kaliumcarbonat-Lösung und 30 ml Ethanol 2 h bei 60°C gerührt. Die Chromatographie ergibt als 1. Fraktion 350 mg (25%) 7a, als 2. Fraktion 215 mg (12%) 2-Ethoxy-

¹⁵⁾ A. A. Petrow und V. B. Lebedew, Zhur. Obsh. Khim. 32, 3532 (1962).

2-methyl-4-phenyl-3-butan (**8b**), Sdp. 80°C/5 Torr. — IR: 1600 cm⁻¹ (Phenyl). — ¹H-NMR: δ = 1.19 (t, J = 7 Hz; CH₃), 1.50 (s; 2CH₃), 3.65 (q, J = 7 Hz; OCH₂), 7.3 ppm (mc; Phenyl).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 83.17 H 8.60

Als 3. Fraktion werden 375 mg (24%) **8a** erhalten.

Hydrierung von 2d: Zu der frisch hergestellten THF-Lösung von **2d** aus 0.01 mol **1d** werden 50 ml Ethylacetat und 250 mg Pd/CaCO₃ (10proz.) gegeben und bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Nach 6 h wird kein H₂ mehr aufgenommen (240 ml Verbrauch), es wird filtriert und eingengt. Aus dem Rückstand kristallisieren 0.25 g (12%) 3,4-Dimethyl-1,3,4,6-tetraphenyl-1,5-hexadiin (**11**) vom Schmp. 131–132°C (Benzin/Chloroform) aus. — IR: 1600 cm⁻¹ (Phenyl). — ¹H-NMR: δ = 1.75 (s; CH₃), 7.3 ppm (mc; 4 Phenyl). — ¹³C-NMR: δ = 25.4 (q, 3-, 4-CH₃), 49.4 (s, C-3, -4), 85.8 (t, J = 4 Hz, C-1, -6), 94.1 (q, J = 5 Hz, C-2, -5, Kopplungskonstanten durch gated decoupling bestimmt), 123.8 (s, C-1' [1-Phenyl]), 127.0, 127.9, 128.3, 129.1, 131.4 (d, C-2', -6' und C-2'', -6'' [Phenyl]), 141.9 ppm (s, C-1'' [3-Phenyl]). — MS: m/e = 410 (M⁺, 18), 395 (M⁺ - CH₃, 7), 333 (M⁺ - C₆H₅, 3), 205 (M⁺/2, 100).

C₃₂H₂₆ (410.6) Ber. C 93.62 H 6.38 Gef. C 93.49 H 6.33

Das Filtrat wird mit Benzin chromatographiert: 0.84 g (40%) 1,3-Diphenylbutan (**10**), Sdp. 106–108°C/0.08 Torr. — ¹H-NMR: δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; CH₃), 1.89 (m; 2-H₂), 2.48 (t, J = 8.5 Hz; 1-H₂), 2.61 (tq, J = 10 + 7 Hz; CH), 7.1 ppm (mc; Phenyl) (Lit.¹⁶⁾ δ = 1.23, 1.9, 2.5). — ¹³C-NMR: δ = 22.5 (q, C-4), 33.9 (t, C-2), 39.5 (d, C-3), 40.0 (t, C-1), 125.6, 126.0, 127.1, 128.3, 128.4 ppm (Phenyl).

Umsetzung von 2d mit Pd/CaCO₃: Versuch wie oben, nur wird nach kurzer Aktivierung des Katalysators mit H₂ ohne weitere H₂-Zugabe 14 h bei Raumtemp. gerührt. Es werden 305 mg (15%) **11** erhalten.

¹⁶⁾ D. L. Ransley, J. Org. Chem. **31**, 3595 (1966).