

- [7] Vgl. C. K. BRIGGS, P. F. HIGHET, R. I. HIGHET & W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2899 (1956).
 [8] Vgl. NCH_3 in Homolycorin: 2,01 ppm; in Tazettin: 2,41 ppm; in Criwellin: 2,40 ppm.
 [9] G. O. GAEBEL, Arch. Pharmazie 248, 225 (1910).
 [10] H. M. FALES, E. W. WARNHOFF & W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 5885 (1955).
 [11] L. H. MASON, E. R. PUSCHETT & W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 1253 (1955).
 [12] H. M. FALES, D. H. S. HORN & W. C. WILDMAN, Chemistry & Ind. 1959, 1415.

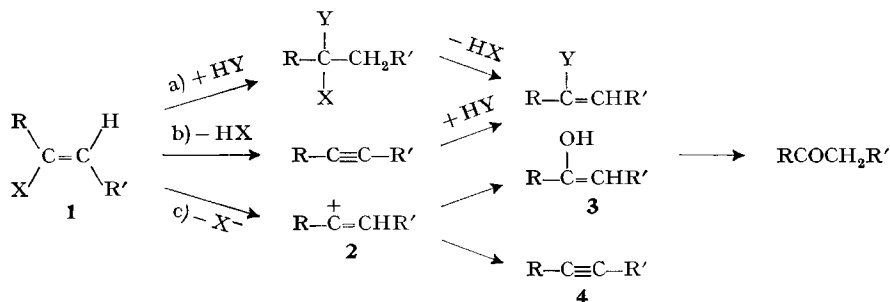
25. Die Solvolyse von α -Bromstyrolen

Substitution am ungesättigten trigonalen Kohlenstoffatom

von C. A. Grob und G. Cseh

(29. XI. 63)

Nucleophile Substitutionsreaktionen von *Alkenyl*halogeniden (**1**, X = Halogen) erfolgen in der Regel nur in Anwesenheit elektronaffiner Substituenten R' wie >C=O , $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$ an der Doppelbindung, oder in Gegenwart starker Basen. Im ersten Fall kommt die Substitution durch einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus gemäss a) zustande [1] [2]¹⁾, in letzterem durch Eliminierung und anschliessende Addition gemäss b). Die bei *Alkyl*halogeniden so weitverbreiteten uni- und bimolekularen Substitutionsreaktionen vom $\text{S}_\text{N}1$ - und $\text{S}_\text{N}2$ -Typus scheinen hingegen noch nicht beobachtet worden zu sein.



Die Reaktionsträgheit von Alkenylhalogeniden (**1**) ist hauptsächlich auf die geringe Ionisierungstendenz von Halogenatomen an ungesättigten trigonalen Kohlenstoffatomen zurückzuführen [3], wobei die starke sterische Hinderung der direkten nucleophilen Substitution von X durch den *trans*-Substituenten in **1** ebenfalls eine Rolle spielen dürfte. Trotzdem muss unter solvolytischen Bedingungen mit einem Ionisierungsmechanismus, bei welchem gemäss c) ein kationisches Zwischenprodukt **2** auftritt, gerechnet werden²⁾.

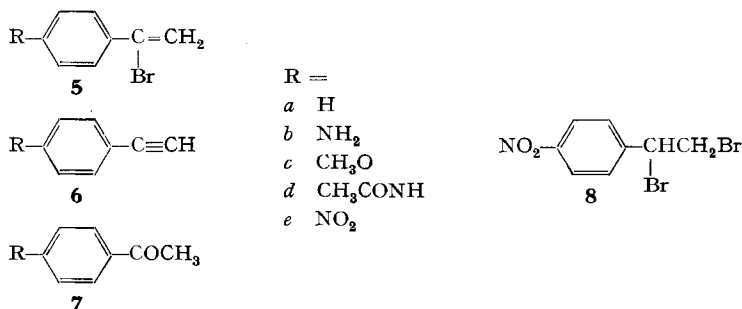
Ein Prozess wie c) sollte sich durch eine ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) vom α -Substituenten R zu erkennen geben, ferner durch die

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 203.

²⁾ Kationen vom Typus **2** wurden bereits als Zwischenprodukte der Decarboxylierung von *trans*- β -Bromzimtsäure postuliert [4].

Zusammensetzung der Produkte, indem in wässrigem Medium sowohl ein Enol (3), bzw. das entsprechende Keton (Substitution), als auch ein Alkin (4) (Eliminierung) erwartet werden kann. Kationen wie 2, welche ebenfalls durch Protonierung von Alkinen (4) hervorgehen, werden im folgenden als digonale Carbonium-Ionen bezeichnet.

Zum Nachweis des Reaktionsweges c) schienen *p*-substituierte α -Bromstyrole (5) besonders geeignet zu sein, da die Bildungstendenz von Ionen wie 2 in diesem Fall besonders gross und durch den elektromeren Effekt des *p*-Substituenten regulierbar sein sollte. Es wurden daher die RG-Konstanten und die Produkte der Solvolyse der Vertreter 5a–5e in «80%» Äthanol bestimmt. Die Verbindungen 5b–5e waren unbekannt und wurden wie folgt hergestellt.



α -Bromstyrol (5a) [5] lieferte durch Nitrierung bei 20° nur Verharzungsprodukte, bei –40° nur Ausgangsprodukt. Die Anlagerung von Bromwasserstoff an *p*-Nitrophenylacetylen (6e) [6] führte ausschliesslich zum entsprechenden β -Bromstyrol. Hingegen entstand die *p*-Nitroverbindung 5e bei der Abspaltung von HBr aus *p*-Nitro- α,β -dibrom-äthylbenzol (8) [7] mit äthanolischer Kalilauge. *p*-Nitro- α -bromstyrol (5e) liess sich nicht durch milde Reduktion [8] in die gewünschte *p*-Aminoverbindung 5b überführen, da entweder undefinierte Produkte oder *p*-Aminoacetophenon (7b) entstanden. Damit ist aber die *p*-Stellung der Nitrogruppe in 5e sowie die Labilität des Bromatoms in *p*-Amino- α -bromstyrol (5b) erwiesen. Letztere Verbindung entstand jedoch in guter Ausbeute durch Addition von HBr in Eisessig an *p*-Aminophenylacetylen (6b) [9]. Sie ist infolge ihrer Zersetzlichkeit nur als Salz, und auch dann nur beschränkte Zeit haltbar. Mit Acetanhydrid ging 5b in *p*-Acetamido- α -bromstyrol (5d) über. In besserer Ausbeute entstand letztere Verbindung durch Anlagerung von HBr an *p*-Acetamido-phenylacetylen (6d), das Acetylierungsprodukt von 6b. *p*-Methoxy- α -bromstyrol (5c) schliesslich wurde durch HBr-Addition an das bekannte *p*-Methoxy-phenylacetylen (6c) [10] erhalten.

Resultate

Wie schon qualitative Versuche zeigten, sind die α -Bromstyrole mit Elektronenspendenden *p*-Substituenten (+M- bzw. +E-Effekt) bedeutend reaktiver als die *p*-Nitroverbindung 5e und als α -Bromstyrol selbst. So reagiert die *p*-Aminoverbindung 5b schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässrigen Medien. Ferner ergab die *p*-Methoxyverbindung 5c nach kurzem Erwärmen mit Silbernitrat in «80%» Äthanol auf 75° einen Niederschlag von Silberbromid. Bei α -Bromstyrol setzt die Reaktion

erst nach mehreren Stunden bei 100° ein, bei der *p*-Nitroverbindung **5d** unter diesen Bedingungen überhaupt nicht.

Die RG-Konstante der rasch reagierenden *p*-Aminoverbindung **5b** (Halbwertszeit bei 25° ca. 5 Min.) wurde konduktometrisch [11] bestimmt, diejenigen der langsamer reagierenden α -Bromstyrole durch Titration der gebildeten Bromid-Ionen. Den 0,01M Lösungen wurden in der Regel 1 bzw. 5 Moläquivalente Triäthylamin zugesetzt, um den entstehenden Bromwasserstoff zu binden. Bei Temperaturen oberhalb 100°, wie sie besonders bei **5a** und **5e** zur Erzielung einer ausreichenden RG erforderlich sind, setzt sich dieser nämlich zum Teil mit dem Äthanol des Lösungsmittels um, was bei üblicher Berechnung zu abnehmenden RG-Konstanten führt. Zudem kann im Falle der *p*-Aminoverbindung **5b** und der *p*-Acetamidoverbindung **5d** Salzbildung bzw. Hydrolyse eintreten. Bei den präparativen Solvolysen wurde ebenfalls Triäthylamin oder Calciumcarbonat zugesetzt, wobei durch Kontrollversuche sichergestellt wurde, dass die Produkte unter den Reaktionsbedingungen nicht verändert werden. Diese wurden gas-chromatographisch bzw. durch Isolieren bestimmt und durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert.

Die Reaktionen der α -Styrole **5b**, **5c** und **5d** waren genau erster Ordnung und lieferten ausschliesslich die entsprechenden *p*-substituierten Acetophenone **7**. Die unterhalb ca. 170° äusserst langsame Reaktion von α -Bromstyrol in Gegenwart von 1 Moläquivalent Triäthylamin war ungefähr bis zur Halbwertszeit (ca. 32 Std. bei 170°) erster Ordnung, wie durch Auftragen von $\log(a-x)$ gegen die Zeit festgestellt wurde. Im weiteren Verlauf nahm die RG deutlich ab, was auf eine Folgereaktion des Bromwasserstoffes hinwies. Da die RG in Gegenwart von 5 Moläquivalenten Triäthylamin nur um ca. 10% zunahm, ist eine bimolekulare, baseninduzierte Eliminierung (E2) als Konkurrenzreaktion in grösserem Ausmasse unwahrscheinlich³⁾. Bei der präparativen Solvolyse in Gegenwart von Calciumcarbonat, also unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen, entstanden neben 74% Acetophenon 22% Phenylacetylen.

Die Reaktion der *p*-Nitroverbindung **5e** war bereits in Gegenwart von 1 Moläquivalent Triäthylamin ausschliesslich zweiter Ordnung. Bei 170° betrug die RG-Konstante $1,17 \cdot 10^{-2}$ (l/mol \cdot s⁻¹). Dementsprechend lieferte ein präparativer Versuch ausschliesslich *p*-Nitrophenylacetylen **6e**, allerdings neben viel Verharzungsprodukten. In Abwesenheit von Base reagierte die *p*-Nitroverbindung **5e** selbst bei 190° unmessbar langsam.

Die RG-Konstanten erster Ordnung der rascher reagierenden *p*-Amino- und *p*-Methoxy-Verbindungen **5b** und **5c** wurden durch Zusatz von 5 Moläquivalenten Triäthylamin nicht verändert, diejenige der *p*-Acetamidoverbindung **5d** nur wenig erhöht, nämlich um 3–5%. Ferner war die RG-Konstante der *p*-Methoxyverbindung **5c** in Abwesenheit von Base, d. h. unter sauren Bedingungen, anfänglich gleich wie in Gegenwart von 0,5, 1 oder 5 Moläquivalenten Triäthylamin. Im Verlaufe der Reaktion nahm die Konstante infolge der Sekundärreaktion deutlich ab, denn es wurden insgesamt nur 84% der theoretisch zu erwartenden Menge Bromid-Ionen gebildet.

³⁾ In diesem Fall müsste die RG 2 bis 5mal grösser sein, je nachdem die mit dem Triäthylamin ($K_b = 4,47 \cdot 10^{-4}$) im Gleichgewicht stehenden Hydroxylionen oder die Base selbst die Eliminierung auslösen.

Die Resultate der kinetischen Messungen und die daraus abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in der Tabelle zusammengefasst.

RG-Konstanten erster Ordnung von 0,01 M α -Bromstyrolen p-R-C₆H₄C(Br)=CH₂ in «80%» Äthanol mit 0,01 M (bzw. 0,05 M)^a Triäthylamin

R	Temp.	k(s ⁻¹)	k _{rel} ^{100°}	E* kcal/Mol	S _{100°} *
NH ₂ -	0,00	9,57 (9,49) ^a · 10 ⁻⁵	5,5 · 10 ⁸	20,5	- 4,3
	16,12	7,02 (7,12) · 10 ⁻⁴			
	25,20	2,40 (2,19) · 10 ⁻³			
	100,00 ^b)	2,3			
CH ₃ O-	100,10	3,60 (3,60) · 10 ⁻⁵ c)	8,5 · 10 ⁸	27,8	- 6,7
	110,25	1,02 (1,02) · 10 ⁻⁴			
	120,00	2,40 (2,40) · 10 ⁻⁴			
CH ₃ CONH-	100,00 ^b)	9,3 · 10 ⁻⁶	2,2 · 10 ⁸	26,7	- 12,3
	115,20	3,80 (3,92) · 10 ⁻⁵			
	126,00	9,70 (10,40) · 10 ⁻⁵			
	135,40	2,10 (2,30) · 10 ⁻⁴			
H-	100,00 ^b)	4,2 · 10 ⁻⁹	1	34,1	- 7,8
	170,00	6,00 (6,80) · 10 ⁻⁶ d)			
	180,00	1,50 · 10 ⁻⁵			
	190,00	3,20 (3,50) · 10 ⁻⁵			
NO ₂ -	190,00	e)			

a) Die Werte in Klammern mit 0,05 M Triäthylamin.

b) Extrapoliert.

c) Ohne und mit 0,05 M Triäthylamin anfänglich 3,53 · 10⁻⁵.

d) Anfängliche RG-Konstanten.

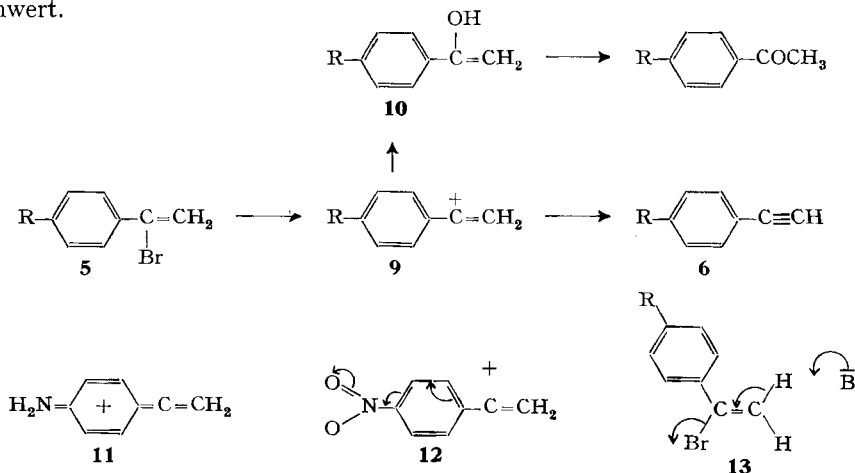
e) In Abwesenheit von Triäthylamin unmessbar langsam.

Diskussion

Mit Ausnahme des äusserst reaktionsträgen *p*-Nitroderivates **5e** reagieren alle untersuchten α -Bromstyrole nach einem unimolekularen Mechanismus. Ferner wird die RG durch Triäthylamin, (C₂H₅)₃NH⁺ und H₃O⁺ nicht merklich beeinflusst. Somit können basen- und säure-katalysierte Additions-Eliminierungs-Mechanismen und Eliminierungs-Additions-Mechanismen wie a) und b) unter den angewendeten Bedingungen ausgeschlossen werden. Die Werte von k_{rel} in der Tabelle lassen aber einen enormen Einfluss der *p*-Substituenten auf die RG erkennen, indem einerseits die Amino-, Methoxy- und Acetamido-Verbindungen bei 100° ca. 10⁸, 10⁴ und 10³ mal schneller reagieren als α -Bromstyrol, die *p*-Nitroverbindung andererseits unmessbar langsam solvolysiert wird. Zudem ist eine deutliche elektrophile [12] Katalyse durch Silber-Ionen feststellbar.

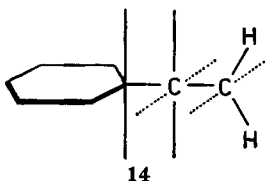
Diese Befunde sprechen für den eingangs erwähnten Zweischrittmechanismus c) vom S_N1-E1-Typus, bei welchem das Bromstyrol im RG-bestimmenden Schritt unter Bildung eines digonalen Carbonium-Ions **9** ionisiert wird und letzteres rasch durch Wasseranlagerung in das Enol **10**, bzw. das entsprechende Acetophenon, oder aber durch Protonverlust in ein Phenylacetylen **6** übergeht. Darauf weist einerseits die besonders stark ausgeprägte Beschleunigung durch Elektronen-spendende *p*-Sub-

stituenten hin, die, wie die Aminogruppe, das kationische Zentrum an C- α im Zwischenprodukt **9** durch Delokalisierung gemäss **11** zu stabilisieren vermögen. Umgekehrt wird die Bildung von **9** durch die elektronaffine *p*-Nitrogruppe gemäss **12** stark erschwert.



Für das Auftreten des kationischen Zwischenproduktes **9** sprechen auch der Befund, dass α -Bromstyrol in «50%» Äthanol ca. 10mal rascher reagiert als im weniger ionisierend wirkenden «80%» Äthanol⁴⁾, ferner die Produkte, nämlich Acetophenone im Falle von **5b–5d**, neben ca. 20% Phenylacetylen im Falle von α -Bromstyrol (**5a**). Da letzteres in Abwesenheit von Triäthylamin gebildet wird, ist ein baseninduzierter E2-Mechanismus gemäss **13** ($R = H$) unwahrscheinlich. Hingegen ist letzterer im Falle des *p*-Nitroderivates **13** ($R = NO_2$) angezeigt.

Bereits bei α -Bromstyrol, insbesondere aber bei seinem *p*-Nitroderivat **5e** ist die Unterstützung der Ionisierung durch den elektromeren Effekt des Phenylsubstituenten so gering, dass extreme Temperaturen erforderlich sind. Dadurch treten Konkurrenzreaktionen hervor, wie die bimolekulare Eliminierung, welche bei der *p*-Nitroverbindung zur Hauptreaktion wird.

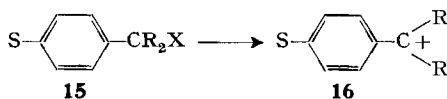


Die Stabilisierung eines digonalen Carbonium-Ions **9** durch Mesomerie kann nur erfolgen, wenn sich der Benzolring, wenigstens angenähert, gemäss **14** senkrecht zur Ebene der Doppelbindung einstellt. Nur dann ist die erforderliche Delokalisierung der π -Elektronen möglich. Gleichzeitig nimmt das digonale kationische Zentrum an C- α die lineare Geometrie eines Allens an. Da Styrolerivate, wie ihre UV.-Absorption zeigt, normalerweise eben gebaut sind, muss bei der Ionisierung der α -Bromstyrole

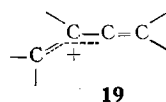
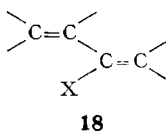
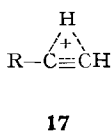
⁴⁾ Die RG-Konstante erster Ordnung in «50%» Äthanol in Gegenwart von 1 Moläquivalent Triäthylamin betrug bei 170° $6,47 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1}); vgl. Dissertation J. CSAPILLA, Basel 1961.

eine Drehung des Benzolringes um ca. 90° erfolgen. Dadurch wird die ohnehin nur geringfügige Styrol-Mesomerie aufgehoben.

Es wäre wünschenswert gewesen, obige Auffassung mittels der HAMMETT-Beziehung $\log k/k_0 = \rho \sigma$ zu überprüfen, allerdings unter Verwendung modifizierter Substituenten-Konstanten σ , welche mesomeren Wechselwirkungen zwischen *p*-Substituenten und kationischem Reaktionszentrum Rechnung tragen. Wie nämlich BROWN & OKAMOTO [13] gefunden haben, gilt die HAMMETT-Beziehung auch für Ionisierungsreaktionen von Benzylderivaten gemäss $15 \rightarrow 16$, wenn statt der üblichen σ -Werte [14] exaltierte σ^+ -Werte verwendet werden. Leider sind letztere im Falle der Verbindungen **5b–5e** nicht bekannt. Es ist aber in Anbetracht der gründlichen Überprüfung der HAMMETT-Beziehung durch VAN BEKKUM, VERKADE & WEPSTER [15] fraglich, ob eine befriedigende Korrelation im Falle der α -Bromstyrole erwartet werden dürfte. Diese Autoren haben neulich besonders eindrücklich gezeigt, dass bei Reaktionen, in deren Verlauf eine mesomere Wechselwirkung zwischen *p*-Substituenten und Reaktionszentrum auftritt, nicht mit einem einzigen, sondern mit einer Vielfalt von exaltierten σ -Werten gerechnet werden muss. Damit büsst die Methode für diagnostische Zwecke an Wert ein.



Digonale Carbonium-Ionen **2**, insbesondere Arylcarbonium-Ionen **9**, dürften bei elektrophilen Additionen von Säuren HX an Alkine, welche *trans*-ständig und in zwei Schritten erfolgen [16] [17], eine zentrale Rolle spielen. Sie treten vermutlich auch bei den eingangs beschriebenen Additionen von HBr an Phenylacetylene **6** als Zwischenprodukte auf. Dabei ist in Analogie zur elektrophilen Addition an Olefine mit einer Proton-verbrückten Vorstufe wie **17** zu rechnen [17].



Zur weiteren Abklärung des Mechanismus der Solvolyse von α -Bromstyrolen wäre der Einfluss anderer Substituenten sowie von nucleophilen Zusätzen auf RG und Produkte zu untersuchen, wie bei den klassischen Arbeiten von HUGHES & INGOLD [18] über die nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom. Ferner wird von grossem Interesse sein, ob Studien der Solvolyse von β -Halogen-dienen **18** Hinweise für das Auftreten digonaler Kationen wie **19** erbringen werden.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für einen Forschungskredit sowie Herrn Dr. W. RAUDENBUSCH für seine Hilfe bei der Auswertung der kinetischen Versuche.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem KOFER-Block bestimmt und sind korrigiert. Die Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die IR.-Spektren wurden auf einem «Infracord PERKIN-ELMER» Modell 137 aufgenommen. Zur potentiometrischen Titration wurde ein METROHM pH-Meter 350 verwendet. Die gas-chromatographischen Gemischanalysen wurden auf einem etwas abgeänderten

Modell «Aerograph» der WILKENS INSTRUMENT Co. Berkeley bei 200° mit Helium als Trägergas durchgeführt.

p-Amino- α -bromstyrol-hydrobromid (**5b**). 0,2 g (1,0 mMol) *p*-Aminophenylacetylen-hydrobromid (hergestellt aus *p*-Aminophenylacetylen [9] und Bromwasserstoff in abs. Äther, aus Methanol-Äther umkristallisiert, Smp. oberhalb 300°) wurde in 40 ml frisch destilliertem Eisessig gelöst, mit 0,9 ml (ca. 5 mMol) 33-proz. Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und 15 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde die Lösung im Vakuum bei 30–35° eingengt, wobei sich weisse Kristalle ausschieden. Diese wurden möglichst schnell auf einem Glasfilter abfiltriert und mit Eisessig und abs. Äther gewaschen. Nach Umkristallisation aus Methanol-abs. Äther 0,21 g (75%) *p*-Amino- α -bromstyrol-hydrobromid (Smp. oberhalb 300°).

$C_8H_9NBr_2$ (279,00) Ber. C 34,44 H 3,25% Gef. C 34,10 H 3,10%

p-Methoxy- α -bromstyrol (**5c**). In eine Lösung von 0,26 g (2,0 mMol) *p*-Methoxyphenylacetylen [10] vom Sdp. 90–91°/12 Torr (Lit. [10]: 88–91°/12 Torr) in 20 ml frisch destilliertem Dimethylformamid wurde bei Raumtemperatur trockener Bromwasserstoff eingeleitet, bis eine kleine Probe im IR.-Spektrum keine Acetylenbande bei 4,7 μ mehr aufwies. Hierzu waren ca. 30' Minuten erforderlich. Dann wurde das Gemisch dreimal mit je 50 ml Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanextrakte wurden mit 20 ml Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, 0,4 g eines bald erstarrenden Öls, wurde in wenig Methanol bei Zimmertemperatur gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf –10° schieden sich 0,31 g (78%) farblose Kristalle vom Smp. 35–36° aus. Die Kristalle zersetzen sich an der Luft rasch. Sie wurden bei –5° unter Stickstoff aufbewahrt.

C_9H_9OBr (213,09) Ber. C 50,73 H 4,26 Br 37,51% Gef. C 51,00 H 4,41 Br 37,66%

p-Acetamido-phenylacetylen (**6d**). Zu 2,7 g (27,5 mMol) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid wurde portionenweise unter Rühren 1,0 g (8,5 mMol) *p*-Aminophenylacetylen [9] gegeben. Dann wurde auf dem Wasserbad 15 Min. erwärmt und anschliessend das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abgedampft. Der kristalline gelbe Rückstand (1,45 g, Smp. 115–124°) ergab, aus Benzol umgelöst, 1,2 g (81%) reines *p*-Acetamido-phenylacetylen, Smp. 128–129°.

$C_{10}H_9ON$ (159,19) Ber. C 75,54 H 5,70% Gef. C 75,27 H 5,48%

p-Acetamido- α -bromstyrol (**5d**). 0,32 g (2 mMol) des obigen *p*-Acetamido-phenylacetylens wurde in 5,6 ml abs. alkoholfreiem Chloroform gelöst. Dann wurden während 30 Min. 3,4 ml einer bei 10° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in alkoholfreiem Chloroform zugetropft und die Lösung 15 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darnach wurden 10 ml Wasser zugegeben und das Chloroform im Vakuum entfernt, worauf der Rückstand kristallisierte. Nach Filtrieren und Nachspülen mit Wasser erhielt man 0,48 g gelbliche Kristalle (Smp. 128–134°). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Nitromethan (oder Äthanol-Wasser) 0,41 g (85%), Smp. 135–137°.

$C_{10}H_{10}ONBr$ Ber. C 50,02 H 4,20 N 5,83 Br 33,28%
(240,11) Gef. „ 50,24 „ 4,29 „ 5,71 „ 33,00%

α -Bromstyrol (**5a**). Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte nach TAYLOR [5], wobei die von 83–84°/12 Torr siedende Fraktion verwendet wurde (Lit. [5]: Sdp. 86–87°/14 Torr), Ausbeute 75%.

p-Nitro- α -bromstyrol (**5e**). 0,9 g (2,9 mMol) 4-Nitro-1-(α , β -dibromäthyl)-benzol [7] (**8**) in 15 ml Methanol wurde unter Rühren tropfenweise mit 1,6 ml (3,2 mMol) 2N Kalilauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen, dann das Methanol bei 30° am Rotationsverdampfer im Vakuum verdampft und die zurückgebliebene Kristallmasse in 100 ml Äther gelöst. Diese Lösung wurde dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum unterhalb 30° eingedampft. Zurück blieb 0,6 g einer gelblichen Kristallmasse, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 0,47 g (77%) reines **5e** vom Smp. 55–57° lieferte.

$C_8H_8O_2NBr$ (228,06) Ber. C 42,13 H 2,65 Br 35,04% Gef. C 42,20 H 2,80 Br 35,16%

p-Nitro- β -bromstyrol. In eine Lösung von 0,29 g (2,0 mMol) *p*-Nitrophenylacetylen [6] in 20 ml alkoholfreiem Chloroform wurde während 15 Min. bei Raumtemperatur ein trockener Bromwasserstoff-Strom geleitet. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die zurück-

gebliebene Kristallmasse aus Benzol umkristallisiert. Smp. 160° (Lit. [19]: Smp. 160°), Misch-Smp. mit authentischem Produkt: 160°.

Solvolyse. – *p*-Amino- α -bromstyrol (**5b**). 1,395 g (5,0 mMol) *p*-Amino- α -bromstyrol-hydrobromid wurden mit 35 ml 80-proz. Äthanol und 15 ml (15 mMol) 1*n* Triäthylamin in «80%» Äthanol versetzt und 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand fünfmal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft, wobei 640 mg eines bald erstarrenden Öls zurückblieben. Beim Chromatographieren an 8 g Silicagel wurden durch Eluieren mit Benzol-Äther (9:1) 593 mg gelbliche Kristalle vom Smp. 102–104° erhalten, welche nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 108–109° schmolzen und auf Grund des Misch-Smp. und des IR.-Spektrums mit *p*-Aminoacetophenon identisch waren. Ausbeute 570 mg (85%).

Nach der Behandlung von 510 mg (6,1 mMol) *p*-Aminophenylacetylen in 49 ml «80%» Äthanol und 12 ml (12 mMol) 1*n* Triäthylamin unter den obigen Bedingungen konnten 482 mg (94%) *p*-Aminophenylacetylen zurückgewonnen werden. *p*-Aminoacetophenon wurde nicht gefunden.

p-Methoxy- α -bromstyrol (**5c**). 1,065 g (5,0 mMol) *p*-Methoxy- α -bromstyrol wurden in 50 ml «80%» Äthanol gelöst, mit 600 mg pulverisiertem Calciumcarbonat versetzt und 8 Std. in einem Bombenrohr bei 120–125° geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde dieses geöffnet, das Calciumcarbonat abgentscht und mit wenig «80%» Äthanol gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden mit 50 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösungen wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat über eine RASCHIG-Kolonne eingedampft und der Rückstand bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Es hinterblieben 710 mg (94%) farblose Kristalle vom Smp. 34–36°, welche auf Grund des IR.-Spektrums und der gas-chromatographischen Analyse mit authentischem *p*-Methoxyacetophenon (Smp. 38° aus Petroläther) identisch waren.

Bei der Behandlung von 0,66 g (5 mMol) *p*-Methoxyphenylacetylen und 0,6 g Calciumcarbonat in 50 ml «80%» Äthanol unter den obigen Reaktionsbedingungen wurde 0,61 g (93%) *p*-Methoxyphenylacetylen zurückgewonnen. *p*-Methoxyacetophenon wurde nicht gefunden.

p-Acetamido- α -bromstyrol (**5d**). 1,2 g (5 mMol) *p*-Acetamido- α -bromstyrol (**5d**) wurden in 50 ml «80%» Äthanol gelöst und in Gegenwart von 0,6 g Calciumcarbonat 10 Std. bei 135–140° in einem Bombenrohr geschüttelt. Nach Abkühlen wurde das Bombenrohr geöffnet, der Inhalt filtriert und der Filtrückstand mit Äthanol nachgewaschen. Der Alkohol wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand viermal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Methylenchlorid wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert, wobei 840 mg braune Kristalle zurückblieben. Diese wurden in wenig Methylenchlorid gelöst und an Alox (neutral) chromatographiert. Mit 200 ml Methylenchlorid wurden 758 mg gelbliche Kristalle vom Smp. 160–162° eluiert, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 171° schmolzen und auf Grund des Misch-Smp. und des IR.-Spektrums mit *p*-Acetamidoacetophenon identisch waren. Ausbeute 750 mg (86%).

Bei der Behandlung von 796 mg (5 mMol) *p*-Acetamido-phenylacetylen in 50 ml «80%» Äthanol in Gegenwart von 0,6 g Calciumcarbonat unter den obigen Bedingungen konnten 715 mg (90%) *p*-Acetamido-phenylacetylen zurückgewonnen werden. *p*-Acetamidoacetophenon wurde nicht gefunden.

α -Bromstyrol (**5a**) 915 mg (5 mMol) α -Bromstyrol (**5a**) wurden in 50 ml «80%» Äthanol gelöst, mit 0,6 g feinpulverisiertem Calciumcarbonat versetzt und das Gemisch in einem Bombenrohr 35 Std. bei 200–205° geschüttelt. Dann wurde wie bei *p*-Methoxy- α -bromstyrol aufgearbeitet und 555 mg eines Öls erhalten, das auf Grund der gas-chromatographischen Analyse und des IR.-Spektrums 20% Phenylacetylen und 80% Acetophenon enthielt. Es waren somit ca. 440 mg Acetophenon und ca. 110 mg (22%) Phenylacetylen entstanden.

Um sicherzustellen, dass das Acetophenon nicht nachträglich durch Wasseranlagerung an Phenylacetylen entstanden war, wurden 510 mg Phenylacetylen unter den obigen Bedingungen behandelt. Dabei wurden 465 mg (91%) des Phenylacetylens zurückgewonnen, aber kein Acetophenon gefunden.

p-Nitro- α -bromstyrol (**5e**). – a) In Anwesenheit von Calciumcarbonat: 684 mg (3,0 mMol) *p*-Nitro- α -bromstyrol (**5e**) und 400 mg CaCO₃ wurden in 30 ml «80%» Äthanol 60 Std. in einem

Bombenrohr bei 230–240° geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das zurückbleibende Calciumcarbonat und ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Harz mit Äthanol gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingedampft, der ölige Rückstand fünfmal mit je 50 ml Äther extrahiert und die Ätherextrakte nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand (220 mg) wurde an Alox chromatographiert. Mit Benzol-Äther (1:1) wurden 180 mg eines farblosen Öls eluiert, das auf Grund des IR.-Spektrums mit dem Ausgangsmaterial identisch war.

b) *In Anwesenheit von Triäthylamin*: 684 mg (3,0 mMol) *p*-Nitro- α -bromstyrol wurden mit 26 ml «80%» Äthanol und 4 ml einer 1 N Lösung von Triäthylamin (4 mMol) in «80%» Äthanol versetzt und im Bombenrohr 16 Std. auf 170° erhitzt. Dann wurde eingedampft und der Rückstand zwischen Methylenchlorid und Wasser verteilt. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Methylenchloridlösung wurden 410 mg eines Öls erhalten, das sich nur teilweise in Benzol löste und ein Harz hinterliess. Die Benzollösung wurde an 10 g Alox chromatographiert. Mit Benzol wurden 120 mg einer grünlichen, kristallinen Verbindung eluiert, die durch Smp. (149–150°), Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit authentischem *p*-Nitrophenylacetylen identifiziert wurde.

Kinetische Messungen. – Als Reaktionsgefäss dienten Ampullen aus dickwandigen Pyrex-Reagenzgläsern. Letztere wurden vor Gebrauch 24 Std. in 0,5 N HCl und anschliessend 24 Std. in schwach soda-alkalischer Lösung stehengelassen. Nach gründlichem Waschen mit Leitungswasser und dest. Wasser wurden die Reagenzgläser mit je 5 ml einer ca. 0,01 M Lösung der zu messenden Substanz in «80%» Äthanol [20] gefüllt und zugeschmolzen. Die Ampullen wurden in einen Öl-Thermostat eingetaucht, der folgende maximale Temperaturschwankungen aufwies: bis 140° \pm 0,01°; 140 bis 180° \pm 0,1°; oberhalb 180° \pm 1,0°. Die Reaktion wurde durch Abkühlen in Eiswasser abgebremst, der Inhalt der Ampullen quantitativ in ein 50 ml Becherglas gespült und nach Zugabe von 6 Tropfen ca. 2 N Salpetersäure die Halogen-Ionen mit 0,01 N Silbernitratlösung potentiometrisch titriert. Als Vergleichselektrode diente neben der Silberelektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Beim Titrieren wurde der Umschlagspunkt nach den differential-potentiometrischen Methoden ermittelt.

Die RG-Konstanten erster Ordnung wurden sowohl rechnerisch als auch graphisch nach der Gleichung $2,303 \log a/(a-x) = kt$ ermittelt. (Die mittlere Abweichung vom Mittelwert betrug maximal 3%.) Die Werte von *a* wurden aus dem Leitfähigkeitswert bzw. dem Titer bei $t = \infty$ erhalten. Da im Falle von **5a** sowie von **5c** in Abwesenheit von Base nicht die theoretische Menge Bromid-Ion entstand, wurde *a* auf Grund der Einwaage bestimmt. Bei **5e** wurde die RG-Konstante zweiter Ordnung nach $kt = \pi/a(a-x)$ ermittelt, indem die Base Triäthylamin in gleicher Anfangskonzentration eingesetzt wurde. Alle Messungen wurden mindestens einmal wiederholt und die Aktivierungsparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt [20].

SUMMARY

In '80%' ethanol the α -bromostyrenes **5a–5d** undergo unimolecular solvolysis to the corresponding acetophenones. In addition to acetophenone, α -bromostyrene itself yields a minor amount of phenylacetylene. The *p*-amino, *p*-methoxy and *p*-acetamido derivatives **5b–5c** react 10^8 , 10^4 and 10^8 times as fast, respectively, as the unsubstituted compound **5a**, the rates being insensitive to 1–5 equivalents of triethylamine. Furthermore, **5a** and **5c** show electrophilic catalysis by silver ion. A two-step ionisation mechanism involving a digonal carbonium ion ($p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{C}=\text{CH}_2$)⁺ is thus indicated.

By contrast the *p*-nitro derivative **5e** does not react in the absence of base below 190°. In the presence of triethylamine, bimolecular elimination to *p*-nitrophenylacetylene occurs.

Institut für Organische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vgl. z. B. S. I. MILLER & R. M. NOYES, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 629 (1952).
[2] R. HUISGEN & J. SAUER, *Angew. Chem.* **72**, 91 (1960).
[3] A. D. WALSH, *Discuss. Farad. Soc.* **2**, 18 (1947).
[4] C. A. GROB, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 1360, sowie Dissertation J. CSAPILLA, Basel 1961, und eine folgende Mitteilung.
[5] W. TAYLOR, *J. chem. Soc.* **1937**, 343.
[6] V. B. DREWSEN, *Liebigs Ann. Chem.* **272**, 158 (1882).
[7] A. BASLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 3006 (1883).
[8] Vgl. Dissertation G. CSEH, Basel 1964, sowie exper. Teil.
[9] A. BURAWOY & J. P. CRITCHLEY, *Tetrahedron* **5**, 340 (1959).
[10] W. MANCHOT & H. OLTROGGE, *Liebigs Ann. Chem.* **387**, 283 (1912).
[11] C. A. GROB, H. P. FISCHER, H. LINK & E. RENK, *Helv.* **46**, 1190 (1963).
[12] C. K. INGOLD, «Structure and Mechanism in organic Chemistry», London 1953, S. 357.
[13] H. C. BROWN & Y. OKAMOTO, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1913 (1957); *J. org. Chemistry* **22**, 485 (1957).
[14] H. H. JAFFÉ, *Chem. Reviews* **53**, 191 (1953).
[15] H. VAN BEKKUM, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 815 (1959).
[16] Vgl. C. K. INGOLD [13], S. 652.
[17] J. HINE, *Physical organic Chemistry*, New York 1956, S. 212.
[18] C. K. INGOLD [13], S. 306ff.
[19] A. DANN, A. HOWARD & W. DAVIES, *J. chem. Soc.* **1928**, 607.
[20] C. A. GROB, F. OSTERMAYER & W. RAUDENBUSCH, *Helv.* **45**, 1672 (1962).

26. Photoreaktionen von Methanol mit N-Heterocyclen

2. Mitteilung [1]¹⁾

von P. Cerutti und H. Schmid

(29. XI. 63)

In der ersten Arbeit wurde gezeigt, dass Indolenine unter der Einwirkung von UV.-Licht mit Methanol Photoadditionsprodukte bilden. So lieferte z. B. 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin 7a-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-oxazolo[4,3-k]carbazol. Im folgenden¹⁾ berichten wir nun über ähnliche Reaktionen von 3,4-Dihydro-isochinolin und N-Methyl-benzalimin.

1-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin (I) [2] in reinem Methanol setzte sich beim Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe in Stickstoffatmosphäre bei Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator zu zwei Photoprodukten um. Das erste, vom Smp. 144–146° (II), entstand in 9%, das zweite, vom Smp. 149–150° (III), in 35% Ausbeute. Beide Produkte besitzen die auch osmometrisch gesicherte Molekularformel $C_{21}H_{24}N_2$. Sie zeigen im UV. nur Benzolabsorption. Die zwei Verbindungen liessen sich auch auf nicht-photochemischem Wege gewinnen: Reduktion von I mit Aluminium-amalgam (cf. [3]) führte zu zwei dimeren Reduktionsprodukten vom Smp. 109–110° (IV) (Ausbeute 9%) bzw. Smp. 128–129° (V) (Ausbeute 34%) der Summenformel $C_{20}H_{24}N_2$. IV und V zeigen im IR. NH-Absorption bei 3268 bzw. 3247 cm^{-1} und im

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 213.