

SUMMARY

Cacao flavour has been extracted from the beans and analysed by classical methods. 29 new components have been isolated.

Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris
FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 10^e communication: *Helv.* **47**, 1215 (1964).
 [2a] J. S. BAINBRIDGE & S. H. DAVIES, *J. chem. Soc.* **101**, 2209 (1912); GILDEMEISTER & HOFFMANN, *Die ätherischen Öle*, 4^e éd., Vol. VI, 8.
 [2b] H. SCHMALFUSS & H. BARTMEYER, *Z. Untersuch. Lebensm.* **63**, 283 (1932).
 [2c] A. STEINMANN, *Z. Untersuch. Lebensm.* **69**, 479 (1935).
 [3] W. MOHR, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **60**, 661 (1958).
 [4] S. D. BAILEY, D. G. MITCHELL, M. L. BAZINET & C. WEURMAN, *J. Food Sci.* **27**, 165 (1962).
 [5] A. H. M. VAN ELZAKKER & H. J. VAN ZUTPHEN, *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.* **115**, 222 (1961).
 [6] V. C. QUESNEL & J. B. ROBERTS, *Nature* **199**, 605 (1963).
 [7] C. H. RAYBURN, W. R. HARLAN & H. R. HANMER, *Analyt. Chemistry* **25**, 1419 (1953).
 [8] K. FINK & R. M. FINK, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **70**, 654 (1949); *Chem. Abstr.* **43**, 5695i (1949).
 [9] Y. ASAHINA & T. SHIMIDZU, *Chem. Zbl.* **1922 I**, 976.
 [10] J. M. BREMNER & R. H. KENTEN, *Biochem. J.* **49**, 651 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 1085b (1952).
 [11] M. JUTISZ, M. PRIVAT DE GARILHE, M. SUQUET & CL. FROMAGEOT, *Bull. Soc. Chim. biol.* **36**, 117 (1954); *Chem. Abstr.* **48**, 10494h (1954).

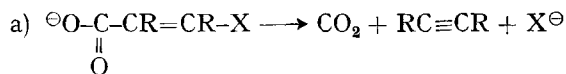
170. Die solvolytische Decarboxylierung von α, β -ungesättigten β -Halogensäuren

Fragmentierungsreaktionen, 9. Mitteilung

von C. A. Grob, J. Csapilla und G. Cseh

(24. VI. 64)

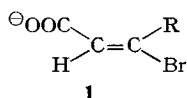
Die Decarboxylierung des Anions einer α, β -ungesättigten β -Halogensäure gemäss a) gehört zur Kategorie der heterolytischen Fragmentierungsreaktionen [1]¹⁾. Prozesse dieser Art sind in vereinzelten Fällen beobachtet worden und führen unter Abspaltung von Kohlendioxid und Halogenid-Ion zu einem Acetylen-Derivat.



So liefert das Natriumsalz der *cis*- β -Bromzimtsäure (**1a**)²⁾ bei der Wasserdampfdestillation Phenylacetylen [2]. Ferner werden die Kaliumsalze von *cis*- und *trans*- β -Chlorzimtsäure (**3a**) und (**4a**) in wässriger Lösung bei 120° decarboxyliert, und zwar ersteres rascher [3]. Zudem ist bekannt, dass die Silbersalze der *cis*- und *trans*-

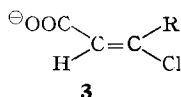
¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1601.

β -Chlorcrotonsäuren (**3b**) und (**4b**)² beim Erhitzen in Wasser in Methylacetylen übergehen, das *cis*-Isomere wiederum etwas leichter [4]. Decarboxylierung tritt auch ein, wenn die trockenen Kaliumsalze auf 170–180° erhitzt werden [5]³.

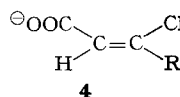
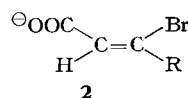


R =

- a) C_6H_5
 b) $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
 c) $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
 d) H

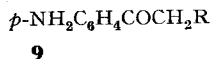
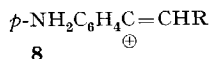
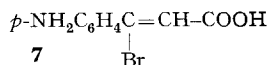
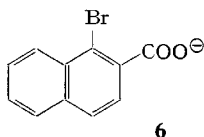
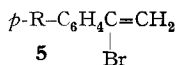


- a) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
 b) $\text{R} = \text{CH}_3$



Diese Befunde sprechen dafür, dass es sich bei der solvolytischen Decarboxylierung der Salze von α,β -ungesättigten β -Halogensäuren um eine allgemeine Reaktion handelt. Doch scheint über den Mechanismus sowie über den Einfluss der Struktur, der Konfiguration und der Reaktionsbedingungen praktisch nichts bekannt zu sein. Wie bei anderen Fragmentierungsreaktionen [1], sind für diese Reaktion ein- und mehrstufige Mechanismen denkbar, je nachdem ob sich die Fragmente CO_2 und $\text{X}^\ominus$ gleichzeitig oder nacheinander von der Doppelbindung der ungesättigten Säure ablösen.

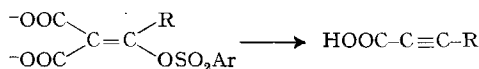
In der vorliegenden Arbeit wurde diesen Fragen nachgegangen, und zwar durch Bestimmung der Produkte und der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) der Solvolyse der Salze von *cis*- und *trans*- β -Halogen-zimtsäuren, -crotonsäuren und -acrylsäuren in Wasser, nämlich der Verbindungen **1a**, **b** und **d**, **2a** und **b**, **3a** und **b** sowie **4a** und **b** [7]. Durch Vergleich von *cis-trans*-Isomerenpaaren und Variierung des β -Substituenten ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl) sollte der Einfluss sterischer und elektronischer Faktoren auf die solvolytische Decarboxylierung ermittelt werden. Ferner wurden α -Bromstyrol (**5a**), über dessen Solvolyse kürzlich berichtet worden ist [8], sowie die freien *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäuren (**1a**) und (**2a**) in die Untersuchung einbezogen, um die Rolle der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppe beim Reaktionsablauf festzustellen. Schliesslich war von Interesse, die Reaktivität der *trans*- β -Bromzimtsäure (**2a**) mit derjenigen von 1-Brom-2-naphtoesäure (**6**) zu vergleichen. Letztere Säure weist ebenfalls einen *trans*-Phenylrest und ein *cis*-Bromatom in β -Stellung zur Carboxylgruppe auf. Doch ist infolge der Ringstruktur das konjugierte System räumlich fixiert.



- a) $\text{R} = \text{H}$
 b) $\text{R} = \text{NH}_2$
 c) $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$

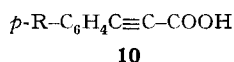
²) *cis* bzw. *trans* in bezug auf den Aryl- oder Alkylrest und die Carboxylgruppe.

³) Dem gleichen Reaktionstypus gehört die neuerdings untersuchte Decarboxylierung gewisser Enol-Arylsulfonate ($\text{R} = \text{Phenyl}$ oder Alkenyl) zu Acetylsäuren an [6], gemäss

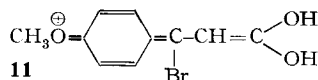


Die Herstellung und Konfiguration aller untersuchten Säuren waren mit Ausnahme der *p*-Nitro- β -bromzimtsäuren (**1b**) und (**2b**) bereits beschrieben. Letztere wurden durch Nitrierung der entsprechenden β -Bromzimtsäuren **1a** und **2a** bei -40° in guter Ausbeute erhalten. Ihre Struktur folgt aus der unten beschriebenen Decarboxylierung zu *p*-Nitrophenylacetylen. Es ist bemerkenswert, dass Versuche zur Reduktion dieser Nitrosäuren zu den entsprechenden *p*-Amino- β -bromzimtsäuren (**7**) jeweils zu *p*-Amino-acetophenon (**9**, R = H) führten. Dieses Verhalten ist in Anbetracht der enormen solvolytischen Reaktivität von *p*-Amino- α -bromstyrol (**5b**) verständlich. Wie mitgeteilt wurde [8], wandelt sich dieses ungesättigte Bromid bereits bei gewöhnlicher Temperatur in wässrigen Medien über das digonale Carbonium-Ion **8** (R = H) in *p*-Amino-acetophenon (**9**, R = H) um. Die analoge Hydrolyse im Falle der *p*-Amino- α -bromzimtsäuren (**7**) führt offenbar über das digonale Kation **8**, R = COOH, zu *p*-Amino-benzoylessigsäure (**9**, R = COOH), welche anschliessend unter Decarboxylierung in *p*-Amino-acetophenon (**9**, R = H) übergeht.

Die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an *p*-Methoxyphenylpropionsäure (**10a**)⁴ führte zur *trans*-*p*-Methoxy- β -bromzimtsäure (**2c**) vom Smp. 150° ⁵. Im Gegensatz zur Bromwasserstoff-Anlagerung an Phenylpropionsäure (**10b**), welche sowohl zu *cis*- als zu *trans*- β -Bromzimtsäure (**1a**) bzw. (**2a**) führt [10], entsteht aus dem *p*-Methoxy-Derivat **10a** ausschliesslich die weniger gehinderte und daher stabilere *trans*-*p*-Methoxy- β -bromzimtsäure (**2c**). Allfällig mitgebildete *cis*-Säure **1c** dürfte durch HBr-katalysierte Isomerisierung über das mesomere Kation **11** in die *trans*-Form **2c** übergehen.



- a) R = CH₃O
b) R = H



Für die *trans*-Konfiguration letzterer Verbindung sprechen die besonders leicht und quantitativ erfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff mit 1N Natronlauge bei 20° und die kinetischen Resultate.

Zur Bestimmung der RG-Konstanten wurden 0,01M Lösungen der Kaliumsalze während 3 bis 4 Halbwertszeiten umgesetzt und die gebildeten Halogenid-Ionen potentiometrisch titriert. Bei der Bereitung der Salze aus den Säuren muss ein Überschuss an Kaliumhydroxid vermieden werden, weil Basen die bimolekulare Eliminierung von HBr induzieren. Mit Ausnahme der *trans*-*p*-Nitro- β -bromzimtsäure (**2b**) und 1-Brom-2-naphtoesäure (**6**) reagierten alle Salze nach dem kinetischen Gesetz erster Ordnung (Tab. 1 und 2). Die Reaktion der Salze von **2b** und **6** nimmt einen komplizierteren Verlauf. Immerhin konnte festgestellt werden, dass die Halbwertszeit der äusserst reaktionsträgen 1-Brom-2-naphtoesäure (**6**) bei 180° ca. 60 Std. beträgt.

Die RG-Konstanten der freien *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäuren betragen nur ca. 14% der Werte der entsprechenden Salze **1a** und **2a** (Tab. 1). Ferner nimmt die RG im Verlaufe eines Versuches in beiden Fällen infolge des gebildeten Bromwasser-

⁴) Die Herstellung dieser Säure aus *p*-Methoxy-dibromzimtsäure-methylester wurde wesentlich verbessert; vgl. den experimentellen Teil.

⁵) Eine ebenfalls isolierte Säure vom Smp. 142° , welche von SUDBOROUGH & HARIHARAN [9] als *cis*-*p*-Methoxy- β -bromzimtsäure aufgefasst wurde, erwies sich als Ausgangsmaterial **10a**.

stoffs stark ab. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass nur die im Gleichgewicht vorhandenen Carboxylat-Ionen **1a** und **2a** merklich reagieren. Im Einklang mit dieser Auffassung beträgt der Dissoziationsgrad der *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäure auf Grund der Dissoziations-Konstanten (für **1a** $2,92 \cdot 10^{-4}$, für **2a** $3,59 \cdot 10^{-4}$ [11]) bei gewöhnlicher Temperatur bei der *cis*-Säure ca. 17%, bei der *trans*-Säure ca. 19%⁶⁾. Hingegen enthält eine 0,01M Lösung der Kaliumsalze der obigen Säuren praktisch nur die Carboxylat-Formen **1a** und **2a**, wie ebenfalls aus den Dissoziationskonstanten berechnet werden kann.

Die RG von α -Bromstyrol (**5a**) ist bereits in «80%» Äthanol gemessen worden [8]. Zum Vergleich wurden die RG-Konstanten der Kaliumsalze von *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäuren (**1a**) bzw. (**2a**) ebenfalls in diesem Lösungsmittel bestimmt (Tab. 3).

Die Hydrolyse der Kaliumsalze der *cis*-Reihe führte ausschliesslich zu monosubstituierten Acetylenen **12**, nämlich Phenylacetylen (**12a**) aus **1a** und **3a**, *p*-Nitro-

Tab. 1. RG-Konstanten erster Ordnung der Kaliumsalze von *cis*- und *trans*- β -Brom-acrylaten $Br-CR=CH-COOK$ in Wasser

R	Temp. °C	$k \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	$k_{rel}^{110^\circ}$	$E^\ddagger$ kcal/Mol	$S_{110^\circ}^\ddagger$
<i>cis</i> -C ₆ H ₅ (1a)	83,8	10,0			
	90,0	22,2			
	99,6	75,6			
	110,0	267,3 ^{a)}	$1,6 \cdot 10^5$	33,9	15,5
freie Säure (1a)	99,6	ca. 10,4 ^{b)}			
<i>cis</i> - <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ (1b)	110,0	1,60 ^{a)}	10^3	37,7	15,6
	120,1	5,70			
	135,5	35,5			
	139,9	56,2			
<i>cis</i> -H (1d)	110,0	0,00167 ^{a)}	1	44,5	19
	170,8	5,12			
	175,9	8,82			
	180,2	14,48			
<i>trans</i> -C ₆ H ₅ (2a) ^{c)}	110,0	2,97 ^{a)}	$1,8 \cdot 10^3$	28,7	-6,8
	129,8	18,78			
	138,7	41,5			
	144,8	69,3			
freie Säure (2a)	144,8	ca. 10 ^{b)}			
<i>trans</i> - <i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (2c)	49,9	2,20			
	60,8	8,35			
	70,0	24,2			
	110,0	1346	$8 \cdot 10^5$	26,2	-1,1

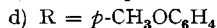
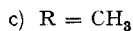
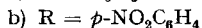
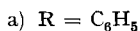
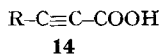
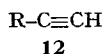
^{a)} Extrapoliert.

^{b)} Anfängliche RG-Konstante der freien Säure (vgl. experimentellen Teil).

^{c)} In «50%» Äthanol bei 139,7° $9,40 \cdot 10^{-5}$; bei 149,9° $19,75 \cdot 10^{-5}$; $E^\ddagger$ 25,3 kcal/Mol; $S^\ddagger$ -21,5.

⁶⁾ Da die Dissoziation von Carbonsäuren bei höherer Temperatur abnimmt [12], dürfte die Konzentration der Carboxylat-Formen **1a** und **2a** bei den Reaktionstemperaturen von 100° bzw. 145° merklich geringer sein.

phenylacetylen (**12b**) aus **1b** und Methylacetylen (**12c**) aus **3b**. β -Bromacrylat (**1d**) ergab Acetylen in 97-proz. Ausbeute.



Bei der Hydrolyse der Salze der *trans*-Reihe entstanden ausser monosubstituierten Acetylenen **12** noch Methylketone **13**, nämlich 12% Acetophenon aus **2a** und 16% Aceton aus **4b**. *Trans*-*p*-Nitro- β -bromzimsäure (**2b**) lieferte ausser *p*-Nitrophenylacetylen (**12b**) ein konjugiertes Keton, wie aus der IR.-Absorption des Rohproduktes bei $5,90\ \mu$ hervorging. Doch konnte das vermutete *p*-Nitroacetophenon (**13b**) nicht aus dem weitgehend verharzten Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Im Falle des Salzes von *p*-Methoxy- β -bromzimsäure (**2c**) entstand nur *p*-Methoxyphenylacetylen (**13d**).

Zur Deutung der solvolytischen Decarboxylierung der *trans*-Salze war es notwendig, die mögliche Bildung von Methylketonen **13** durch nachträgliche Wasseranlagerung an die monosubstituierten Acetylene **12** oder an die entsprechenden Propiolsäuren **14** auszuschliessen. Besondere Versuche ergaben, dass sowohl Phenyl- und Methylacetylen als auch das Kaliumsalz der Phenylpropiolsäure (**14a**) unter den Reaktionsbedingungen kein Wasser anlagern. Schliesslich ist zu erwähnen, dass aus dem hauptsächlich verharzten Hydrolysenprodukt des 1-Brom-2-naphthoesäure-Salzes (**6**) α -Naphthol als einzige Verbindung in geringer Menge isoliert werden konnte.

Tab. 2. *RG-Konstanten erster Ordnung der Kaliumsalze von cis- und trans- β -Chloracrylaten $\text{Cl}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{COOK}$ in Wasser*

R	Temp. °C	$k \cdot 10^5\ (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{rel}}^{146,3^\circ}$	$E^\ddagger$ kcal/Mol	$S_{146^\circ}^\ddagger$
<i>cis</i> - C_6H_5 (3a)	110,0	6,72			
	115,0	11,51			
	122,9	27,5			
	146,3	277 ^{a)}	342	32,72	15,1
<i>cis</i> - CH_3 (3b)	146,3	4,83	6	36,83	6,8
	160,2	19,98			
	165,0	31,7			
<i>trans</i> - C_6H_5 (4a)	146,3	3,30 ^{a)}	4	31,14	-7,5
	150,2	4,56			
	160,0	11,16			
	170,0	23,7			
<i>trans</i> - CH_3 (4b)	146,3 ^{a)}	0,81 ^{a)}	1	33,90	-3,7
	164,0	4,22			
	172,0	8,40			
	180,0	16,67			

^{a)} extrapoliert.

Tab. 3. RG-Konstanten erster Ordnung in «80%» Äthanol [8] [13]

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{CH}-\text{R} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$$

R	Temp. °C	k (s ⁻¹)	k_{rel}^{100}	$E^\ddagger$	$S_{100^\circ}^\ddagger$
H	100,0	$4,2 \cdot 10^{-9}$ a)	1	34,1	-7,8
COO [⊖] (<i>cis</i>)	100,0	$8,10 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^4$	41,2	30,5
	107,20	$2,08 \cdot 10^{-4}$			
	114,50	$5,15 \cdot 10^{-4}$			
COO [⊖] (<i>trans</i>)	100,0	$1,7 \cdot 10^{-6}$ b)	$4 \cdot 10^2$ c)	27,6	-13,3
	129,85	$2,63 \cdot 10^{-5}$			
	139,80	$6,40 \cdot 10^{-5}$			
	150,0	$1,36 \cdot 10^{-4}$			

a) In «50%» Äthanol bei 170° $6,47 \cdot 10^{-5}$.

b) Extrapoliert.

c) Bei 170° beträgt k_{rel} $1,1 \cdot 10^2$.

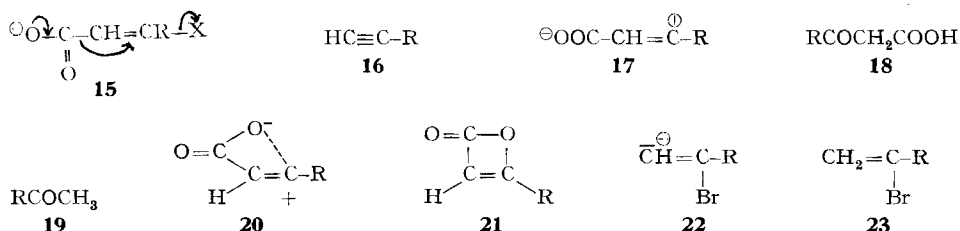
Diskussion. – Wie diese Versuche zeigen, werden die Anionen von *cis*- und *trans*- α,β -ungesättigten β -Halogensäuren unter solvolytischen Bedingungen bei erhöhter Temperatur decarboxyliert. Die Salze der *cis*-Reihe gehen dabei vollständig in Acetylen-Derivate über, während die Salze der *trans*-Reihe ausserdem Methylketone liefern. Die Salze der *cis*-Reihe reagieren zudem schneller als die entsprechenden Salze der *trans*-Reihe. Bei den β -Halogenzimtsäuren beträgt der Unterschied einen Faktor von ca. 90, bei den wesentlich weniger reaktiven β -Chlorcrotonsäuren ca. 6. Die schneller reagierenden *cis*-Salze weisen durchwegs eine höhere Aktivierungsenergie auf als die entsprechenden *trans*-Salze. Ihre grössere Reaktivität ist auf die viel positivere Aktivierungsentropie zurückzuführen (Tab. 1 und 2).

Die solvolytische Decarboxylierung wird in beiden Reihen durch die Carboxylat-Gruppe unterstützt, wie der Vergleich der RG-Konstanten der Salze der *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäuren mit denjenigen von α -Bromstyrol (**5a**) in «80%» Äthanol zeigt (Tabelle 3). Der Effekt der Carboxylat-Gruppe ist in der *cis*-Reihe ausgeprägter als in der *trans*-Reihe und beträgt im ersten Fall ca. 10^4 , im letzteren ca. 10^2 . Die RG der freien *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäuren ist geringer und entspricht ungefähr der Konzentration der im Dissoziations-Gleichgewicht vorhandenen Carboxylat-Ionen.

In beiden Reihen üben elektronenliefernde Substituenten in β -Stellung einen reaktionsfördernden Einfluss aus. So reagiert das Salz der *cis*- β -Bromzimtsäure (**1a**) ca. 10^5 mal, das entsprechende Salz des *p*-Nitro-Derivates **1b** noch ca. 10^3 mal so rasch wie das Salz der β -Bromacrylsäure (**1d**). Ferner reagiert *trans*-*p*-Methoxylimtsäure (**2c**) ca. 450mal rascher als die *p*-unsubstituierte Verbindung **2a**. Wie ein Vergleich der β -Chlorzimtsäuren mit den β -Chlorcrotonsäuren zeigt, bewirkt eine β -Phenylgruppe in der *cis*-Reihe eine ca. 57mal grössere Beschleunigung als eine Methylgruppe. In der weniger reaktiven *trans*-Reihe beträgt das Verhältnis Phenyl-Methyl noch ca. 4.

Schliesslich reagieren die *cis*- und *trans*-Bromide **1a** und **2a** 35- bzw. 37mal so rasch wie die entsprechenden Chloride **3a** und **4a**, einem bei Ionisierungsreaktionen üblichen RG-Verhältnis [14].

Für die solvolytische Decarboxylierung der α,β -ungesättigten β -Halogensäuren kommen *a priori* drei Mechanismen in Betracht, nämlich ein einstufiger (concerted) Prozess A und zwei mehrstufige Prozesse B und C. Im ersten Fall A ist die Ablösung des Kohlendioxids und des Halogenid-Ions miteinander gemäss **15** gekoppelt, so dass dabei ausschliesslich ein Acetylen-Derivat **16** gebildet wird. Im zweiten Fall B tritt zunächst Ionisierung zu einem digonalen Carbonium-Ion **17** ein wie bei der Solvolyse von α -Bromstyrolen (**5**) [8]. Durch Verlust von Kohlendioxid geht das Kation **17** in ein Acetylen-Derivat **16** über; durch Anlagerung von Wasser und Ketoni-



sierung entsteht eine β -Ketonsäure **18**, welche unter Decarboxylierung in ein Methylketon **19** übergeht.

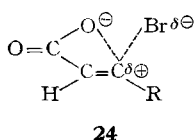
Das digonale Carbonium-Ion **17** kann als intramolekular solvatisiertes Zwitterion **20** aufgefasst werden. Bei einer Variante dieses Prozesses entsteht direkt das entsprechende ungesättigte β -Lacton **21**. Schliesslich ist ein weiterer Mechanismus C denkbar, bei welchem unter Abspaltung von Kohlendioxid zunächst ein Carbanion **22** entsteht. Dieses geht durch Ablösung von Halogenid-Ion in ein Acetylen-Derivat **16**, durch Aufnahme eines Protons aus dem Lösungsmittel in ein Vinylhalogenid **23** über.

Von diesen Mechanismen kann der Carbanion-Mechanismus C ausgeschlossen werden, weil er den enormen reaktionsfördernden Einfluss elektronenliefernder β -Substituenten in beiden Reihen und die Bildung der ketonischen Produkte im Falle der *trans*-Salze nicht erklärt⁷⁾.

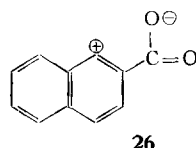
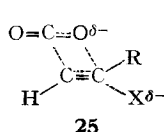
Schwieriger ist es, zwischen dem gekoppelten Prozess A und dem Mechanismus B über ein intramolekular solvatisiertes Zwitterion **20** zu unterscheiden, denn beide erklären den reaktionsfördernden Einfluss elektronenliefernder β -Substituenten und der Carboxylat-Gruppe. Das Zwitterion **17** bzw. **20** lässt zudem die Bildung von Methylketonen **19** und Acetylen-Derivaten **16** in der *trans*-Reihe erwarten, nicht aber das β -Lacton **21**, dessen Hydrolyse nur β -Ketonsäuren **18** bzw. Methylketone **19** liefern sollte. Für die solvolytische Decarboxylierung der *trans*-Salze wird daher der Zwitterion-Mechanismus B bevorzugt. Die Formulierung **24** des Übergangszustandes bringt die elektrostatische Stabilisierung des entstehenden Carboniumion-Zentrums durch die Carboxylat-Gruppe und die gleichzeitige Abstossung des austretenden Bromid-Ions zum Ausdruck. Im Einklang mit dieser Auffassung reagiert das Salz der *trans*- β -Bromzimtsäure (**2a**) in «80%» Äthanol, ca. $4 \cdot 10^2$ mal so rasch wie α -Bromstyrol (**5a**). In «50%» Äthanol, einem Lösungsmittel von höherer Dielektri-

⁷⁾ Die Bildung von Vinyl-Anionen wie **22** durch Decarboxylierung scheint ohne Präzedenz zu sein. Hingegen dürfte die bekannte Decarboxylierung von Acetylen-carbonsäuren über die relativ stabilen Acetylenid-Anionen verlaufen gemäss: $\ominus \text{OOC} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R} \rightarrow \text{CO}_2 + \ominus \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}$.

zitätskonstante und grösserer Abschirmung der Ladungen im Zwitterion beträgt dieser Faktor noch 10.



Das Fehlen eines ketonischen Produktes im Falle der *trans*-*p*-Methoxy- α -bromzimtsäure (**1c**) dürfte durch die grössere Stabilität des entsprechenden Zwitterions **20** ($R = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$) zu erklären sein, da es weniger Tendenz zur Koordinierung des



Lösungsmittels besitzen sollte als die *p*-unsubstituierte Zwischenstufe **20** ($R = \text{C}_6\text{H}_5$). Die stabilisierende Wirkung der *p*-Methoxy-Gruppe geht aus der ca. 450 mal grösseren RG von **2c** gegenüber **2a** hervor und wird auch bei der Solvolyse von *p*-Methoxy- α -bromstyrol (**5b**) beobachtet [8].

Bei der solvolytischen Decarboxylierung der Salze der *cis*-Reihe entstehen nur Acetylen-Derivate. Die grössere RG kommt durch eine viel positivere Aktivierungsentropie zustande. Diese Befunde sprechen für einen anderen Reaktionsverlauf, und zwar für den einstufigen Fragmentierungsmechanismus A. Dieser erscheint in den *cis*-Salzen in Anbetracht der anti-periplanaren Anordnung der abgelösten Fragmente CO_2 und X^- besonders günstig. Die Formulierung **25** des Übergangszustandes berücksichtigt die Unterstützung der Ionisierung des Halogenid-Ions durch die Elektronen der sich ablösenden Carboxylat-Gruppe. Unter Bildung dreier Fragmente wird letztere desolvatisiert, was sich Entropie-vermehrend auswirken sollte. Beim Zwitterion-Mechanismus der *trans*-Salze hingegen nimmt die Solvation im Übergangszustand zu. Die Aktivierungsentropie ist daher wie auch im Falle der Solvolyse von α -Bromstyrolen (**5**) [8] negativer. Zudem wird mit steigender Temperatur die Solvation stärker gestört, was einen geringeren Temperatur-Koeffizienten, d. h. eine geringere Aktivierungsenergie zur Folge hat.

Auffällig ist der grosse Einfluss elektronenliefernder β -Substituenten auf die RG der *cis*-Salze, denn beim gekoppelten Mechanismus A kommt es definitionsgemäss nicht zur Ausbildung einer kationischen Zwischenstufe. In letzter Zeit mehren sich die Hinweise, dass die Einzelschritte gekoppelter Eliminierungsprozesse, wie der E2-Eliminierung, nicht völlig synchron zu verlaufen brauchen [15]. Bei der gekoppelten Fragmentierung der *cis*-Salze kann somit die Ablösung des Halogenid-Ions im Übergangszustand **25** etwas weiter fortgeschritten sein als die Ablösung des Kohlendioxids. Ein elektronenliefernder β -Substituent, wie der Phenylrest, wird die Reaktion durch Erleichterung der Ionisation fördern. Umgekehrt kann ein elektronaffiner Substituent in α -Stellung den Prozess durch Erleichterung der Decarboxylierung beschleunigen.

Der ungewöhnlich grosse Einfluss elektronenliefernder β -Substituenten in der *cis*-Reihe (Phenyl/H = 10^6) dürfte der höheren Elektronegativität des entstehenden digonalen Kohlenstoffatoms [16] zuzuschreiben sein. Zudem sind β -substituierte Säuren der *cis*-Reihe sterisch gehindert, die Decarboxylierung somit sterisch beschleunigt. Die Stabilisierung des Übergangszustandes **25** durch einen Phenylrest ($R = C_6H_5$) ist indessen nur möglich, wenn dieser wenigstens angenähert senkrecht zur Ebene der Doppelbindung orientiert und somit nicht voll konjugiert ist. Dass diese Bedingung im Salz der *cis*- β -Bromzimtsäure (**1a**) weitgehend erfüllt ist, zeigt der Vergleich seiner UV.-Absorption mit derjenigen von Zimtsäure in verd. wässriger NaOH. Während letztere Säure ein ausgesprochenes Maximum bei $269\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,32$) aufweist, zeigt das Salz der *cis*- β -Bromzimtsäure nur ein flaches Maximum bei $263\text{ }\mu$ ($\log \epsilon = 3,88$).

Den grossen Einfluss stereoelektronischer Faktoren auf den Ablauf der solvolytischen Decarboxylierung von α,β -ungesättigten β -Halogensäuren zeigt der Vergleich der Reaktivität der Salze von *trans*- β -Bromzimtsäure (**2a**) und 1-Brom-2-naphtoesäure (**6**). So beträgt die Halbwertszeit ersterer Verbindung bei 180° weniger als eine Minute, diejenige letzterer Verbindung hingegen 60 Stunden. 1-Brom-2-naphtoesäure besitzt ebenfalls einen Phenylrest in *trans*-Stellung zur Carboxylgruppe, doch ist infolge der Ringstruktur die Konjugation des Benzolringes mit dem kationischen Zentrum im entsprechenden Zwitterion **26** verhindert. Letzteres kann zudem nicht die für digonale Carbonium-Ionen bevorzugte lineare Struktur annehmen.

Der CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, sei für die Gewährung eines Forschungskredites gedankt.

Experimenteller Teil

Die Smp. (KOFER-Block) sind korrigiert; Fehlergrenze unterhalb $200^\circ \pm 1^\circ$, darüber $\pm 2^\circ$. Die Sdp. sind nicht korrigiert.

Die gas-chromatographischen Gemischanalysen erfolgten auf einem leicht abgeänderten Modell «Aerograph» der WILKENS INSTRUMENT Co., Berkeley. Es wurde bei 200° mit Helium als Trägergas gearbeitet.

I. Synthesen

Cis- und *trans*- β -Brom-zimtsäuren (**1a**) bzw. (**2a**) wurden nach der Vorschrift von SUDBOROUGH [10] aus Phenylpropionsäure [17] hergestellt und die Isomere getrennt. *Cis*-Säure Smp. $160\text{--}161^\circ$ (Lit. Smp. [18]: $159\text{--}160^\circ$), *trans*-Säure Smp. 136° (Lit. Smp. [18]: 135°).

Cis- und *trans*- β -Chlor-zimtsäuren (**3a**) bzw. (**4a**). In einem 150-ml-Schliff-Kolben wurden 20,0 g (137 mMol) Phenylpropionsäure mit 100 ml bei -5° mit HCl-Gas gesättigtem Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Tage bei Raumtemperatur im verschlossenen Kolben stehengelassen. Darauf wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das fast trockene Säuregemisch in Wasser suspendiert und filtriert. Dieses Salz zeigte im IR.-Spektrum die intensive Bande der Dreifachbindung bei $4,45\text{ }\mu$, was auf unumgesetzte Phenylpropionsäure hinwies. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch Lösen des Gemisches in einer 20-proz. Ammoniaklösung und anschliessendes Versetzen mit einer 10-proz. $BaCl_2$ -Lösung. Das ausgeschiedene Ba-Salz der *trans*- β -Chlorzimtsäure wurde abfiltriert. Dieses Salz wurde in Wasser suspendiert und die *trans*-Säure mit verd. HCl freigesetzt, abfiltriert und getrocknet. Aus Benzol 8,6 g. Smp. 143° (Lit. [18]: Smp. 142°). Das Filtrat wurde ebenfalls mit verd. HCl versetzt und das ausgeschiedene Säuregemisch abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, wobei 8,0 g der weniger löslichen *cis*- β -Chlor-zimtsäure in reiner Form isoliert wurden. Smp. 132° (Lit. [18]: Smp. 132°). Gesamtausbeute an reinen β -Chlor-zimtsäuren 66,6%.

Cis- und trans- β -Brom-*p*-nitrozimtsäuren (**1b**) bzw. (**2b**). 50 ml analysenreine rauchende Salpetersäure ($d = 1,52$) wurden auf -40° abgekühlt und unter heftigem Rühren mit 5,0 g fein pulverisierter cis- bzw. trans- β -Brom-zimtsäure (**1a**) oder (**2a**) portionenweise so versetzt, dass die Temperatur unter -37° blieb. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 30 Min. bei -40° stehengelassen und dann unter gutem Rühren langsam zu 50 g in 500 g Eis gelöstem NaOH gegossen. Die ausgeschiedene Säure wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 4,7–5,2 g (79–87%). Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser und Benzol/Petroläther. Smp. der cis- β -Brom-*p*-nitrozimtsäure (**1b**) 156–157°, Smp. der trans- β -Brom-*p*-nitrozimtsäure (**2b**) 166–167°⁸⁾.

$C_9H_6O_4NBr$ Ber. C 39,74 H 2,22 N 5,15% (**1b**) Gef. C 39,90 H 2,24 N 5,45%
(272,1) (**2b**) Gef. „ 39,97 „ 2,28 „ 5,35%

p-Methoxyzimtsäure-methylester. 93,0 g *p*-Methoxyzimtsäure [20] wurden in 500 ml Methanol suspendiert und mit 5 ml konz. H_2SO_4 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der ausgeschiedene Ester abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen, Smp. 88° (Lit. [21]: Smp. 89°). Ausbeute 94,4 g (94%).

α, β -Dibrom- β -(*p*-methoxyphenyl)-propionsäure-methylester. Zu einer Lösung von 84,4 g (0,44 Mol) *p*-Methoxyzimtsäure-methylester in 200 ml Methylenchlorid wurde langsam eine Lösung von 70,5 g (0,44 Mol) Brom in 100 ml Methylenchlorid getropft. Die Bromlösung entfärbte sich sofort. Nach dem Verdampfen des Methylenchlorids blieben 154 g des rohen Dibromesters zurück, Smp. 117–118° (Lit. [9]: Smp. 118–119°), welcher direkt weiter verarbeitet wurde.

p-Methoxyphenylpropionsäure (**10a**). 150 g (0,426 Mol) α, β -Dibrom- β -(*p*-methoxyphenyl)-propionsäure-methylester wurden in 750 ml 95-proz. Alkohol gelöst, auf 50–60° erwärmt, mit einer Lösung von 99 g festem KOH (1,75 Mol) in 150 ml Wasser versetzt und das Gemisch 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige KOH wurde mit konz. HCl neutralisiert und das noch schwach alkalische (pH ~ 9) Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde unter Erwärmen im Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und filtriert. Nach dem Ansäuern des Filtrates mit verd. HCl schieden sich 55,2 g (74%) *p*-Methoxyphenylpropionsäure aus. Aus Benzol Smp. 144–145° (Lit. [9]: Smp. 135–140°).

trans- β -Brom-*p*-methoxyzimtsäure (**2c**). 2,0 g (11,3 mMol) *p*-Methoxyphenylpropionsäure wurden in 10 ml abs. Äther aufgelöst und mit 5 ml 33-proz. HBr in Eisessig versetzt. Nach 5stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde der Äther verdampft, das Gemisch in Wasser gegossen und die ausgeschiedene freie Säure abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol-Petroläther verblieben 2,05 g (70%) β -Brom-*p*-methoxyzimtsäure (**2c**), Smp. 150° (Lit. [9]: Smp. 139°).

Die gelbliche Säure wird am Sonnenlicht schnell rotviolett und zersetzte sich im Vakuum bei 100° unter Graufärbung und HBr-Entwicklung.

$C_{10}H_9O_3Br$ (257,7) Ber. C 46,72 H 3,53% Gef. C 47,55 H 3,70%

Der zu tiefe C-Wert deutet auf eine beginnende HBr-Abspaltung hin.

II. Präparative Solvolysen

Für die präparativen Solvolysen wurden dickwandige Ampullen mit nach unten gebogenem seitlichem Ansatz verwendet, welcher aus dem Ölbad herausragte. Die entstehenden thermolabilen Produkte sammelten sich in diesem Ansatz an und wurden so der Verharzung entzogen.

Die substituierte β -Halogen-acrylsäure wurde in dest. Wasser suspendiert, mit 0,5N Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt und wie unten angegeben in der geschlossenen Ampulle zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit verd. Sodalösung alkalisch gestellt und mit Äther oder Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen der Extrakte mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne verblieb ein Rohprodukt, das bei den einzelnen solvolysierten Verbindungen wie folgt aufgearbeitet wurde:

a) cis- β -Bromzimtsäure (**1a**). Reaktionszeit 4 Std. bei 100°. Das Rohprodukt ergab mit 20 ml 0,2N ammoniakalischer Silbernitratlösung in 70-proz. Alkohol einen weissen Niederschlag, der auf einer Glasfritte abfiltriert, mit Wasser und darauf mit Alkohol gewaschen wurde. Nach dem

⁸⁾ ANGELETTI & MONTANARI [19] geben ohne Angabe der Herstellung und Konfigurationsermittlung für diese beiden Säuren die Smp. 163° bzw. 127° an.

Trocknen über CaCl_2 in einem Vacuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz 89 mg (97%) Silberphenylacetylenid. Für die gas-chromatographische und spektroskopische Untersuchung der Fragmentierungsprodukte wurden ca. 300 mg des Kaliumsalzes der *cis*- β -Bromzimtsäure in 10 ml Wasser 4 Std. bei 100° umgesetzt. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr destilliert. Im Gaschromatogramm des Destillates war nur Phenylacetylen nachweisbar. Das IR.-Spektrum des Rohproduktes zeigte keine Carbonylbande bei 5,95 μ .

b) *trans*- β -Bromzimtsäure (**2a**). Das Kaliumsalz aus 2,00 g *trans*- β -Bromzimtsäure in 70 ml Wasser wurde im Bombenrohr 20 Std. bei 130° umgesetzt. Das Rohprodukt (0,87 g) wurde im Kugelrohr destilliert und das Destillat (0,47 g) auf einer Carbowax-Säule gas-chromatographisch untersucht. Es enthielt Phenylacetylen und Acetophenon im Verhältnis 5:1. Unter der Annahme, dass der verharzte Rückstand der Kugelrohrdestillation (0,37 g) aus polymerisiertem Phenylacetylen bestand, beläuft sich der Anteil an Acetophenon auf ca. 12%.

c) *cis*- β -Chlorzimtsäure (**3a**). Das Kaliumsalz aus ca. 3,00 g *cis*- β -Chlorzimtsäure in 10 mg Wasser (vgl. allg. Vorschrift) wurde 16 Std. bei 115° umgesetzt. Das IR.-Spektrum des Rohproduktes zeigte nur die Anwesenheit von Phenylacetylen an.

d) *cis*- β -Brom-*p*-nitrozimtsäure (**1b**). Die Umsetzung von 100 mg der Säure (**1b**) erfolgte während 48 Std. bei 150°. Das Rohprodukt ergab 53 mg *p*-Nitrophenylacetylen Smp. 152° (Lit. [22]: Smp. 152°). Das IR.-Spektrum war mit demjenigen einer authentischen Probe identisch. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wurde ein gelber Niederschlag des entsprechenden Silberacetylenids erhalten.

e) *trans*- β -Brom-*p*-nitrozimtsäure (**2b**). Die Umsetzung erfolgte während 48 Std. bei 150°. Je nach Konzentration des Kaliumsalzes zeigte der Rückstand im IR.-Spektrum neben der charakteristischen Bande für monosubstituierte Acetylene bei 2,98 μ eine konjugierte Carbonylbande (5,90 μ) mit verschiedener, aber kleiner Intensität.

f) *cis*- β -Chlorcrotonsäure (**3b**). Die Umsetzung von 100 mg *cis*- β -Chlorcrotonsäure erfolgte während 44 Std. bei 175°. Die Ampulle wurde bei -80° geöffnet und die flüchtigen Stoffe durch Durchleiten von Stickstoff bei 120° in vorgelegte Waschflaschen getrieben, die ammoniakalische Silbernitratlösung in 70-proz. Alkohol enthielten. Die in den Waschflaschen entstandenen weissen Niederschläge des Silbersalzes von Methylacetylen wurden mit einer Glasfritte abfiltriert: 117 mg (96%).

g) *trans*- β -Chlorcrotonsäure (**4b**). Das Kaliumsalz aus 200 mg *trans*- β -Chlorcrotonsäure in 10 ml Wasser wurde 24 Std. bei 179° Badtemperatur umgesetzt. Das wie oben erhaltene Silberacetylenid wog 128 mg. Da nur 66% umgesetzt wurden, entsprechen 128 mg Silberacetylenid einer 79-proz. Ausbeute an Methylacetylen. Das Nebenprodukt wurde in einem zweiten Versuch wie folgt nachgewiesen.

Die Umsetzung erfolgte während 15 Std. bei 178°. Die Ampulle wurde bei 0° geöffnet, der Inhalt in 15 ml einer 1-proz. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1N Schwefelsäure gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde nach 24 Std. mit einer Glasfritte filtriert, mit 2N Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über P_2O_5 im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 32 mg (16%) Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol/Wasser, Smp. 125°, Misch-Smp. mit authentischem Material 125°.

h) *trans*- β -Brom-*p*-methoxylimtsäure (**2c**). Das Kaliumsalz aus 500 mg der Säure **2c** in 20 ml Wasser wurde in einem Schliffkolben mit Rückflusskühler 3 Std. bei 90° reagieren gelassen. Das IR.-Spektrum des Rohproduktes zeigte nur die für monosubstituierte Acetylene charakteristische Bande bei 2,98 μ , jedoch keine Carbonyl-Bande bei 5,98 μ . 100 mg Säure **2c** wurden gleich umgesetzt und der Rückstand mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen verblieben 90 mg (97%) Silber-*p*-Methoxyphenylacetylen.

i) *trans*- β -Bromacrylsäure (**1d**). 110 mg Kaliumsalz der Säure **1d** wurden während 42 Std. in Wasser bei 170° umgesetzt. Die Ampulle wurde in flüssiger Luft abgekühlt, geöffnet und in einen 250-ml-Schliffkolben gebracht, der 25 ml 0,2N Silbernitratlösung enthielt. Der Kolben wurde dicht verschlossen und so lange bei Raumtemperatur stehengelassen, bis das Eis in der Ampulle geschmolzen war. Während dieser Zeit wurde der Inhalt des Kolbens mehrmals gründlich geschüttelt, um das entstandene Acetylen quantitativ in Silberacetylenid und Salpetersäure überzuführen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und der Kolben mehrmals mit Wasser ausgespült.

Das Filtrat wurde auf 100,0 ml aufgefüllt; je 20,00 ml der Lösung wurden mit 0,1N NaOH gegen Methylrot titriert. Dabei wurde je 2,57 ml NaOH verbraucht, was einer Ausbeute von 97% Acetylen entspricht.

j) 1-Brom-2-naphtoesäure (6). Das Kaliumsalz von 6 aus 2,00 g Säure in 70 ml Wasser wurde 46 Std. bei 220° in einem Bombenrohr umgesetzt. Der Inhalt des Bombenrohrs wurde zwischen 10-proz. Hydrogencarbonatlösung und Methylenchlorid verteilt, wobei die Hauptmenge als unlöslicher Harz zurückblieb. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Methylenchloridlösung wurden 0,38 g α -Naphthol isoliert, dessen IR.-Spektrum mit demjenigen einer authentischen Probe identisch war.

Kinetische Messungen. Diese wurden in der früher beschriebenen Weise [8] durchgeführt. Die Herstellung der 0,01M Lösungen der Kaliumsalze erfolgte durch genaue Neutralisation der berechneten Menge der betreffenden Säure in doppelt dest. Wasser mit 0,1N KOH gegen Phenolphthalein. Im Falle der Messungen in «80%» Äthanol wurde mit einer KOH-Lösung in «80%» Äthanol genau auf Phenolphthalein titriert.

Zur Berechnung der RG-Konstanten der freien *cis*- und *trans*- β -Bromzimtsäure in Wasser (Tab. 1) wurde die jeweilige Konzentration gegen die Zeit aufgetragen. Division der Steigung der Kurve zur Zeit *t* durch die Konzentration zur Zeit *t* ergab die momentane RG-Konstante. Diese war nach 50-proz. Reaktion bei den *cis*- und *trans*-Säuren 1a bzw. 2a ca. 6,5mal geringer als am Anfang.

SUMMARY

Potassium salts of *cis* and *trans* α,β -unsaturated β -halo acids undergo decarboxylation when heated in aqueous solution. Salts of the *cis* series yield acetylene derivatives, whereas those of the *trans* series afford ketones in addition to acetylene derivatives.

Cis salts react faster than the corresponding *trans* salts, the higher rates being due to considerably more positive entropies of activation. In both series reactivity is markedly increased by electron-releasing β -substituents. Furthermore, ionisation of the halogen atom is assisted by the carboxylate group, as shown by a comparison of solvolysis rates of *cis* and *trans* potassium β -bromocinnamate and of α -bromo styrene in «80%» ethanol. The lower rates of free acids as compared to their salts indicate that only the carboxylate ions react appreciably.

A concerted one-step mechanism is proposed for the solvolytic decarboxylation of the *cis* salts to acetylene derivatives. The decarboxylation of the *trans* salts is explained by a rate-determining ionisation step to an intramolecularly solvated digonal carbonium ion. The latter leads to acetylene derivatives by loss of CO₂ and to ketones by addition of water and subsequent decarboxylation of an intermediate β -keto acid.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. A. GROB, Theoretical Organic Chemistry, Report on the Kekulé Symposium, London 1958, S. 114; b) *idem*, Bull. Soc. chim. France 1960, 1360; c) C. A. GROB & F. OSTERMAYER, Helv. 45, 1119 (1962).
- [2] H. STOCKMEIER, Dissertation Nürnberg 1883, vgl. Beilstein, Bd. IX, 598.
- [3] S. P. MULLIKEN, Dissertation Leipzig 1890, vgl. Beilstein, Bd. IX, 594.
- [4] A. MICHAEL & T. H. CLARK, J. prakt. Chem. [2] 52, 326 (1895).
- [5] W. AUTENRIETH, Liebigs Ann. Chem. 259, 358 (1890).
- [6] I. FLEMING & J. HARLEY-MASON, J. chem. Soc. 1963, 4771.
- [7] Vgl. Dissertation J. CSAPILLA, Basel 1961, sowie [1b].
- [8] C. A. GROB & G. CSEH, Helv. 47, 194 (1964).
- [9] J. J. SUDBOROUGH & K. V. HARIHARAN, zitiert nach Chem. Zbl. 1926, I 70.

- [10] J. J. SUDBOROUGH & K. J. THOMPSON, *J. chem. Soc.* 1903, 1156.
 [11] E. LUCCHI, *Zymol. Chim. Colloidi* 15, 130 (1938), zitiert nach *Chem. Zbl.* 1939, I 4030.
 [12] Vgl. J. F. J. DIPPY, *Chem. Reviews* 25, 151 (1939), betr. Originalliteratur.
 [13] G. CSEH, Dissertation, Basel 1963.
 [14] C. K. INGOLD, *Structure und Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, S. 339.
 [15] J. F. BUNNETT, *Angew. Chem.* 74, 731 (1962); C. K. INGOLD, *The Mechanism of Olefin Elimination*, *Proc. chem. Soc.* 1962, 265; D. J. CRAM, F. D. GREENE & C. H. DE PUY, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 790 (1956).
 [16] A. D. WALSH, *Discuss. Farad. Soc.* 2, 18 (1947).
 [17] *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 2, 515 (1943).
 [18] R. STOERMER & P. HEYMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 46, 1249 (1913).
 [19] E. ANGELETTI & R. MONTANARI, *Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* 16, 140 (1958).
 [20] H. SCHEIBLER & H. FRIESE, *Liebigs Ann. Chem.* 445, 141 (1925).
 [21] W. H. PERKIN, *J. chem. Soc.* 39, 439.
 [22] V. B. DREWSEN, *Liebigs Ann. Chem.* 212, 158 (1882).

171. Note sur quelques monoesters

des acides chlorométhane-, méthane- et benzène-phosphoniques [1]¹⁾

par Emile Cherbuliez, St. Čolak-Antić, M. Gowhari, G. Weber et J. Rabinowitz

(23 V 64)

I. *Monoesters chlorométhanephosphoniques*. Les diesters de l'acide chlorométhanephosphonique ont fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années, vu l'intérêt qu'ils présentent comme insecticides, agents plastifiants, etc. Par contre, les monoesters ne sont pas connus. Nous en avons préparé quelques-uns en faisant réagir un anhydride chlorométhanephosphonique (acide polychlorométhanephosphonique) sur les alcools correspondants, selon un procédé que nous avons déjà décrit [2].

Acide polychlorométhanephosphonique. L'acide chlorométhanephosphonique se décompose au-dessus de 100°, c'est pour cela que sa transformation thermique en acide polychlorométhanephosphonique n'est pas réalisable (elle est trop lente à 100° sous vide) et qu'on ne peut guère obtenir l'anhydride complet («oxyde chlorométhanephosphonique») par réaction avec le dichlorure correspondant. On peut toutefois préparer un anhydride partiel assez proche de l'anhydride par cette dernière réaction.

13 g (0,1 mole) d'acide chlorométhanephosphonique et 20 g (0,12 mole) de dichlorure chlorométhanephosphonique²⁾ sont chauffés 2 h à 80°; on fait ensuite un léger vide pour éliminer le gaz chlorhydrique encore présent et, autant que possible, l'excès de dichlorure. Par refroidissement, la masse devient pâteuse (elle est soluble par chauffage à reflux dans le chloroforme, mais ne cristallise pas à froid). On la chauffe plusieurs fois à reflux avec de l'éther (en décantant chaque fois la solution étherée), jusqu'à élimination totale du dichlorure chlorométhanephosphonique (ce que l'on vérifie facilement car le chlore fixé sur le groupe méthyle est très stable et celui du chlorure d'acide très labile). Le résidu pâteux insoluble dans l'éther, séché sous vide sur P₂O₅, fournit 13,7 g (60%) d'acide polychlorométhanephosphonique, de composition assez voisine de l'anhydride complet («oxyde chlorométhanephosphonique») puisqu'elle correspond à un acide tétracondensé.

(ClCH ₂ PO ₂) _n	Calc.	P 27,5	Cl 31,6%	
(ClCH ₂ PO ₂) ₄ + H ₂ O	„	„ 26,5	„ 30,3%	Tr. P 26,5 Cl 30,0%

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1605.

²⁾ L'acide chlorométhanephosphonique et son dichlorure nous ont été fournis par STAUFFER CHEMICALS, VICTOR CHEMICAL DIVISION, Chicago, USA, que nous remercions vivement ici encore.