

Gert Köbrich, Horst Trapp und Ingolf Hornke

## Zum Chemismus der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung. Thermische Stabilität und Stereochemie des Zerfalles von 1-Chlor-2-phenyl-2-aryl-vinyl-lithium-Isomeren<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. September 1966)

Die unterschiedliche thermische Stabilität dreier 1-Chlor-2-phenyl-2-aryl-vinyl-lithium-Stereoisomerenpaare **4** (Aryl = *p*-Chlor-phenyl, *p*-Biphenyl bzw. *p*-Tolyl) gibt Auskunft über die Substituenteneinflüsse ihres zu Phenyl-aryl-acetylenen **8** führenden Zerfalles. Ein *p*-Substituent in der wandernden Phenylgruppe erhöht die Umlagerungsbereitschaft in der Reihe Cl < H < C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < CH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>O. Im stationären Arylrest ist sein Einfluß gleichgerichtet und dem Betrage nach etwa gleich groß. Die Thermolyse der radiomarkierten Biphenyl-Isomeren **4b** läßt vermuten, daß sich die Umlagerung in THF ausschließlich unter Verschiebung der zum vinylgebundenen Chlor *trans*-ständigen Arylgruppe vollzieht. Der Chemismus wird diskutiert.

### Einleitung

Als Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung bezeichnet man die baseninduzierte Dehydrohalogenierung von Halogendiaryläthylenen **1**, die unter Wanderung eines Arylrestes Diarylacetylene liefert<sup>3)</sup>. Durch frühere Untersuchungen ist bekannt<sup>4,5)</sup>, daß zumindest in alkoholischem und ätherischem Medium bevorzugt der zum vinylgebundenen Halogen *trans*-ständige Arylrest zum Nachbarkohlenstoff überwechselt und daß demnach intermediär kein Carben  $\begin{matrix} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Ar}' \end{matrix}$  auftritt. Einen vertieften Einblick in den Ablauf des Umlagerungsschrittes gestatten Verbindungen des Typs **2**, welche sich in Tetrahydrofuran (THF) bei hinreichend tiefer Temperatur in stabiler Form herstellen lassen und beim Erwärmen unter Verlust von Lithiumchlorid quantitativ in Diarylacetylene übergehen<sup>6)</sup>. Hiermit ist zunächst zweifelsfrei festgestellt, daß die Umlagerung über eine carbanionide Zwischenstufe (entspr. **2**) verläuft.

Die Zerfallsbereitschaft der Verbindungen **2** wächst in der Reihe R = Cl < H < CH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>O. Daher ist wahrscheinlich, daß der aromatische Rest durch den anionisierten  $\alpha$ -Kohlenstoff von **2** *elektrophil* angegriffen wird, also summarisch be-

1) Stabile Carbenoide XXIV. – XXIII. Mitteil.: I. c. 2).

2) G. Köbrich und Mitarbb., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967).

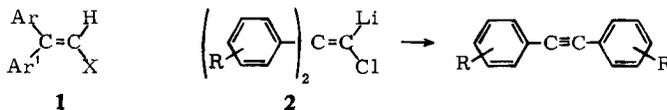
3) Literatur: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 49 (1965).

4) A. A. Bothner-By, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3293 (1955); J. G. Pritchard und A. A. Bothner-By, *J. phys. Chem.* **64**, 1271 (1960).

5) D. Y. Curtin, E. W. Flynn und R. F. Nystrom, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4599 (1958).

6) G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 670, 680 (1966); *Z. Naturforsch.* **18b**, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 1131.

trachtet mit dem bindenden Elektronenpaar wandert. Die Umlagerung zählt damit zur Gruppe der carbenoiden Reaktionen. Hierunter sind elektrophile Umsetzungen von Verbindungen des Typs  $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{Li} \\ \diagup \\ \text{X} \end{smallmatrix}$  (den Carbenoiden) zu verstehen, bei denen es nicht zur Bildung intermediärer Carbene kommt<sup>2)</sup>.



Nun läßt sich bei den Vertretern **2** mit zwei gleichen  $\beta$ -Arylresten nicht entscheiden, inwieweit der Substituenteneinfluß im *wandernden* und inwieweit der im *stationären* Arylrest die Umlagerungsfreudigkeit bestimmt. Zwei Extremfälle legen eine Skala von Zwischenlösungen fest: ein elektronenspendender Substituent im wandernden Rest könnte die Umlagerung nach Art eines Nachbargruppeneffektes stark beschleunigen, während er im stationären Phenyl keinen oder evtl. einen entgegengesetzten Einfluß entfaltet. Zum anderen könnte ein Elektronendruck im stationären Arylrest zu erhöhter Umlagerungsgeschwindigkeit führen, dagegen in der wandernden Gruppe keinen bzw. sogar einen konträren Beitrag leisten. Zur Klärung haben wir die drei Isomerenpaare **3** synthetisiert und die aus ihnen erhaltenen Carbenoide **4**, wie nachfolgend beschrieben, untersucht<sup>7)</sup>.

### Darstellung und sterische Zuordnung der Chlorolefine **3**

Die Substrate **3** sind aus den zugehörigen Phenylarylketonen durch Wittigische Chlorolefinierung<sup>8,9)</sup> bequem zugänglich (Schema 1). Man erhält *cis-trans*-Isomerenmische in einem von 1:1 abweichenden Verhältnis. So besteht das *p*-Chlor-phenyl-Derivat **3a** zu etwa 80% aus dem festen *cis*-Isomeren<sup>\*)</sup>.

Ein zweiter Weg zu **3** geht von den Dichlorolefinen **7** aus, welche ihrerseits aus Dichlormethylithium und Phenylarylketonen über die Carbinole **6** erhältlich sind<sup>9)</sup> (Schema 1). Aus der Umsetzung von **7** mit Butyllithium resultieren quantitativ die Carbenoide **4**, deren Methanolyse zu **3** und deren Carboxylierung zu den Säuren **5** führt (jeweils *cis-trans*-Gemische, s. Versuchsteil). Aus **7a** entsteht **3a** mit einem Anteil von 67% des bei der Wittig-Reaktion benachteiligten *trans*-Isomeren (ermittelt durch IR-Analyse eines **5a**-Gemisches), so daß sich beide Synthesewege ergänzen.

Die Verbindungen **3** kann man durch fraktionierte Kristallisation oder säulenchromatographisch in die reinen Komponenten zerlegen. Nur die zur Metallierung gelangten flüssigen Isomeren **3a** und **3c** enthielten in geringer Menge (< 5%) das zugehörige feste Isomere.

Die Konfigurationszuordnung geschah nach den Dipolmomenten. Die nach der optischen Methode ermittelten Werte verzeichnet Tabelle 1. Wie bei früheren Bei-

\*) Von dem im Versuchsteil beschriebenen, nicht weiter untersuchten *p*-Nitro-Derivat **3** (R = NO<sub>2</sub>) erhielt man — zu 34% — nur ein Isomeres. Offensichtlich besteht ein dirigierender Einfluß des *p*-Substituenten auf das Verhältnis, in dem die Isomeren bei der Wittig-Reaktion gebildet werden.

7) Vgl. G. Köbrich und F. Ansari, Chem. Ber., in Vorbereitung.

8) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

9) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966).

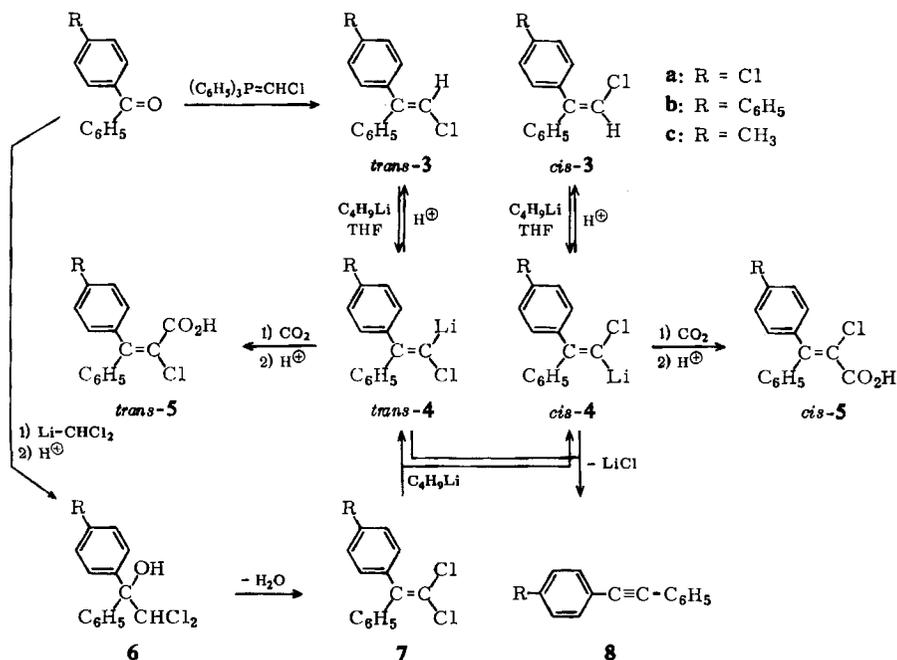
Tab. 1. Charakterisierung der Chlorolefine 3

Verbindung	Ausb. (%) (Wittig-Reaktion)		Schmp.	$\mu$ (D) (in Cyclohexan)	Schmp. der zugehörigen Säure 5
	absol.	relativ			
3 a	<i>cis</i>	~80	104°	2.7 <sub>8</sub>	161–162°
	<i>trans</i>	83	flüssig	2.3 <sub>0</sub>	169–170°
3 b	<i>cis</i>	60–70	99–99.5°	1.9 <sub>5</sub>	197–199°
	<i>trans</i>	80	148–149°	2.6 <sub>9</sub>	161–162°; 154° *)
3 c	<i>cis</i>	50–60	flüssig	2.2 <sub>2</sub>	178–179°
	<i>trans</i>	89	82–83°	2.6 <sub>4</sub>	160–161°

\*) Dimorphie.

spielen<sup>10)</sup> besitzen die höherschmelzenden Isomeren 3 das größere Moment (sie liefern außerdem die Acrylsäuren 5 mit dem niedrigeren Schmp.). Nach Bergmann und Mitarbb.<sup>10)</sup> wird das Dipolmoment von 1-Brom-2,2-diphenyl-äthylen erhöht, wenn man die *p*-Stellung des zum Brom *cis*-ständigen Phenyls durch ein Halogenatom substi-

Schema 1



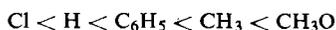
10) 10a) E. Bergmann, L. Engel und H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 446 (1932).—10b) P. Beltrame und S. Carrà, Gazz. chim. ital. **91**, 889 (1962); W. M. Jones und R. Damico, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2273 (1963); P. Beltrame und G. Cortili, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **39**, 284, 475 (1965).

tiert; dies muß auch für *cis*-**3a** zutreffen<sup>11)</sup>. Wenn man statt Cl eine Phenyl- oder Methyl-Gruppe in die *p*-Stellung von **3** einführt, ist eine umgekehrte Dipolvektorrichtung zwischen R und dem Restmolekül zu erwarten<sup>12)</sup>. Die Vektoraddition ergibt dann für die Verbindungen *cis*-**3b** und *cis*-**3c** ein kleineres Gesamtmoment als für die zugehörigen *trans*-Isomeren. Daher ist den höher schmelzenden Vertretern **3b** und **3c** die *trans*-Struktur zuzuordnen (Tab. 1).

#### Thermische Stabilität der Carbenoide **4**

Die Chlorolefine **3** metallierte man unter standardisierten, früheren Versuchen mit **2** (H statt Li) angeglichenen Bedingungen und bestimmte nach definierten Zeiten die im Anschluß an die Carboxylierung resultierenden Verbindungen **3**, **5** und **8** (Schema 1). Nach Tab. 2 werden alle Substrate **3** bereits unterhalb  $-100^\circ$  rasch metalliert (nur *trans*-**3b** setzt sich langsamer um, weil es  $< -30^\circ$  teilweise aus der Lösung abgeschieden wird), ohne daß bei dieser Temp. ein Zerfall zu **8** eintritt. Bei höherer Temp. bildet die Ausbeute an den Säuren **5** und Acetylenen **8** ein relatives Maß für die Stabilität der Carbenoide **4**.

Welche Folgerungen lassen sich aus den Resultaten (Tab. 2) ziehen? Zunächst lehrt der Vergleich mit früheren Messungen, daß die Stabilität der monosubstituierten Vertreter **4a** und **4c** jeweils zwischen der Stammverbindung **2** (R = H) und dem entsprechenden disubstituierten Derivat **2** (R = Cl bzw. CH<sub>3</sub>) liegt. So sind beide Monomethylverbindungen **4c** zerfallsfreudiger als der Stammkörper, jedoch stabiler als **2** (R = CH<sub>3</sub>) (Verss. 17, 21, 23). Umgekehrt lagern sich die beiden Monochlorverbindungen **4a** leichter als **2** (R = Cl), aber weniger leicht als der Grundkörper **2** (R = H) um (Verss. 3 und 6). Eine entsprechende Aussage über **4b** ist wegen der fehlenden Vergleichssubstanz **2** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) nicht möglich, doch ist *trans*-**4b**, bei der sich die Biphenyl-Gruppe umlagert (s. unten), instabiler als **2** (R = H) und stabiler als *trans*-**4c** (Verss. 13 und 23). Damit ist unter Hinzuziehung früherer Ergebnisse<sup>6)</sup> nachgewiesen, daß die Umlagerungsfreudigkeit von Phenylgruppen bei der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung durch *p*-Substituenten in der Reihe



ansteigt. Dies ist interessanterweise die gleiche Folge, die man bei der Pinakol-Umlagerung als typischer und bestuntersuchter Carboniumionen-Umlagerung ermittelt hat<sup>13,14)</sup>.

<sup>11)</sup> Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen (der Übersichtlichkeit halber auch bei den Acrylsäuren **5**) bezeichnen „*cis*“ und „*trans*“ die Stellung des vinylgebundenen Halogens zum *substituierten* Aromaten.

<sup>12)</sup> Für die Phenylgruppe wird dies aufgrund des um 0.19 bis 0.25 D größeren Dipolmomentes von *p*-Phenyl-benzophenon ( $\mu = 3.18$  D) gegenüber Benzophenon ( $\mu = 2.93; 2.99$  D) angenommen; diese Werte sowie die Dipolmomente substituierter Äthylene und anderer, in diesem Zusammenhang interessierender Verbindungen findet man in *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl., Band I, Teil 3, S. 386 ff., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951; s. auch *C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill Book Company, New York-Toronto-London 1955.

<sup>13)</sup> *W. E. Bachmann und J. W. Ferguson, J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2081 (1934); *E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 733, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962.

<sup>14)</sup> Nach *P. B. Sargeant und H. Shechter (Tetrahedron Letters [London] 1964, 3957)* wandert bei der Umlagerung von Triarylmethyl-carbenen (Tosylatmethode) in Triaryläthylene bei sonst gleicher Reihenfolge *p*-Chlor-phenyl rascher als Phenyl.

Tab. 2. Metallierung der Chlorolefine 3a—c bei verschiedenen Temperaturen  
 (Temperaturkonstanz  $\pm 2^\circ$ )

Vers. Nr.	Substrat	Temp.	Reaktionsansatz Zeit (Min.)	3 (mMol)	Sol- vens*) (ccm)	Produkte (%)		
								
						5	3	8
1	<i>cis</i> -3a	-110°	40	20	48	87	13	—
2		- 55°	60	8	20	68		24
3		- 40°	20	10	48	37		60
4	<i>trans</i> -3a	-110°	40	10	24	84	15	—
5		- 55°	60	8	20	51		49
6		- 40°	20	10	48	37		60
7	<i>cis</i> -3b	-108°	45	5	48	72	28	—
8		- 71°	45	5	48	67	27	—
9		- 60°	60	5	20	61		31
10		- 42°	20	5	48	Spur		98
11	<i>trans</i> -3b	-108°	45	5	48 **)	37	62	—
12		- 71°	45	5	48 **)	53	39	
13		- 60°	60	5	40 **)	35	—	44
14		- 42°	20	5	48 **)	Spur		97
15	<i>cis</i> -3c	-103°	45	10	48	84	13	—
16		- 75°	60	8.7	20	42		58
17		- 60°	60	10	48	5		85
18		- 45°	20	10	48	Spur		97
19	<i>trans</i> -3c	-103°	45	10	48	86	9	—
20		- 75°	60	8.7	20	78		22
21		- 60°	60	10	48	14		77
22		- 45°	20	10	48	Spur		96
23	3 (R = H)	- 60°	60	10	48	44		48

\*) Gemisch aus THF/Äther/Petroläther (60–70°) (4:1:1).

\*\*\*) Suspension.

Ferner weisen die Verbindungen *trans*-4a, *trans*-4b und *cis*-4c eine nur wenig höhere Zerfallsrate auf als die zugehörigen Stereoisomeren unter gleichen Bedingungen (Tab. 2). Offensichtlich wirkt sich der Einfluß eines Substituenten R am stationären Phenylrest auf die Umlagerungsgeschwindigkeit in gleicher Richtung aus und ist den Betrag nach von gleicher Größenordnung, wie wenn er an der wandernden Arylgruppe haftet. Dieser Schluß deckt sich mit kinetischen Ergebnissen über baseninduzierte Dehydrohalogenierungen in alkoholischen Medien an einigen anderen als den hier untersuchten Halogenolefinen 3<sup>3,10b</sup>). Er gilt unter den überprüfaren Voraussetzungen (s. unten), daß die intermediären Carbenoide 4 keine nennenswerte *cis-trans*-Isomerisierung erleiden und daß sich der Zerfall zweier *cis-trans*-Isomere 4 stereochemisch gleichartig, etwa als „*trans*-Umlagerung“ vollzieht.

## Stereoisomerisierung

Im Falle einer Isomerisierung  $cis\text{-}4 \rightleftharpoons trans\text{-}4$  hat man ein Stereoisomerengemisch der Carbonsäuren **5** zu erwarten. Nach den Roh-Schmp. und IR-Spektren sind die aus  $trans\text{-}4a$ ,  $cis\text{-}4b$  und  $cis\text{-}4c$  resultierenden Carboxylverbindungen jeweils durch die stereoisomere Säure verunreinigt. Dies ist für  $trans\text{-}4a$  und  $cis\text{-}4c$  wegen der nicht völlig einheitlichen Substrate  $trans\text{-}3a$  und  $cis\text{-}4c$  unsignifikant. Eine Isomerisierung ist daher nur für die Biphenyl-Verbindung  $cis\text{-}4b \rightarrow trans\text{-}4b$  sicher nachweisbar. Die Carbenoide  $cis\text{-}4a$ ,  $trans\text{-}4b$  und  $trans\text{-}4c$  liefern praktisch isomerenfreie Carbonsäuren **5** und erleiden daher unter den Versuchsbedingungen von Tab. 2 keine nennenswerte Isomerisierung<sup>15)</sup>.

## Zur Stereochemie der Umlagerung

Um zumindest in einem Falle zu überprüfen, inwieweit die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung unter unseren Versuchsbedingungen stereochemisch einheitlich abläuft, haben wir die beiden isomerenfrei erhältlichen  $\alpha\text{-}^{14}\text{C}$ -markierten 1-Chlor-2-phenyl-2-biphenyl-äthylene ( $cis\text{-}$  bzw.  $trans\text{-}3b$ ) aus Phenyl-biphenyl-keton und radiomarkiertem Triphenyl-chlormethylen-phosphoran synthetisiert. Die langsame Thermolyse der aus ihnen durch Metallierung erhaltenen Carbenoide **4b** liefert das Acetylen **8b** und dessen Permanganat-Oxydation Benzoesäure und *p*-Phenyl-benzoesäure mit den aus Tab. 3 ersichtlichen spezifischen Aktivitäten.

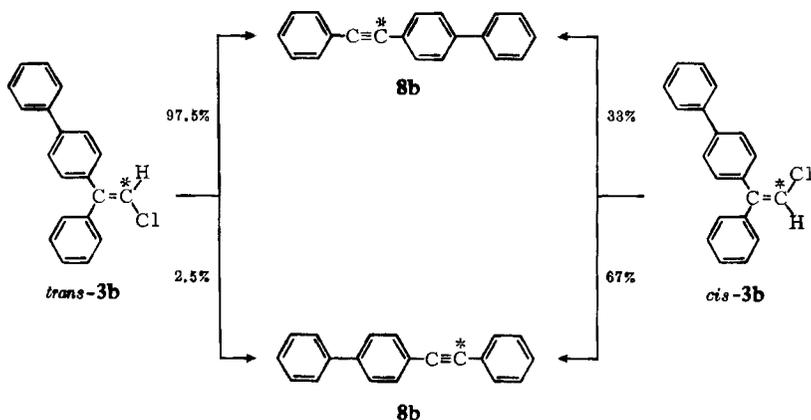
Tab. 3. Spezif. Aktivitäten ( $\mu\text{C}/\text{Mol}$ ) der Chlorolefine **3b** und ihrer Folgeprodukte

	<b>3b</b>	Benzoessäure	<i>p</i> -Phenyl-benzoessäure
<i>cis</i> :	253	168	82
<i>trans</i> :	259	6.6	249

Der Aktivitätsverteilung ist zu entnehmen, daß sich, übereinstimmend mit früheren Ergebnissen<sup>4,5)</sup>, beidemale bevorzugt der zum Vinylchloratom  $trans\text{-}$ ständige Arylrest des Substrates **3b** umgelagert hat (Schema 2, Fehlergrenze  $\pm 1.5\%$ ). Doch ist bei der Zersetzung von  $cis\text{-}3b$  der  $cis\text{-}$ ständige Biphenyl-Rest zu immerhin 33% beteiligt. Es liegt nahe, hierfür eine dem Umlagerungsschritt vorgelagerte Isomerisierung von  $cis\text{-}4b$  in das nachweislich unter Biphenyl-Verschiebung zerfallende  $trans\text{-}4b$  verantwortlich zu machen (s. den vorigen Abschnitt). Tatsächlich erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen aus  $cis\text{-}4b$  nach teilweiser Zersetzung zu **8b** (23%) eine Carbonsäure **5b** (72%), welche zu 15–20% aus der  $trans\text{-}$ Verbindung besteht (11 bis 14% absol.). Zerfalls- und Isomerisierungsgeschwindigkeit von  $cis\text{-}4b$  stehen demnach etwa im Verhältnis 2:1, wie zu erwarten ist, wenn von den beiden – ebenfalls im Verhältnis 2:1 gebildeten – Radiomeren **8b** das in größerer Menge entstehende direkt aus  $cis\text{-}4b$ , das andere über eine Isomerisierung aus  $trans\text{-}4b$  gebildet wird. Auch das aus  $trans\text{-}3b$  zu 2.5% nachgewiesene Radiomere **8b** (Schema 2) kann seine Entstehung einer geringfügigen Isomerisierung von  $trans\text{-}4b$  verdanken. Der Umlagerungsschritt  $4 \rightarrow 8$  verläuft also weitgehend stereoselektiv, vermutlich stereospezifisch.

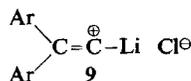
<sup>15)</sup> Dies schließt eine Isomerisierung bei längeren Reaktionszeiten nicht aus, vgl. I. c. 7).

Schema 2



## Diskussion

Die Vorgänge am Carbenoidkohlenstoff der Metallverbindungen **2** und **4** bei der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung lassen sich als Verzahnung vier bestimmender Faktoren verstehen. Zunächst zeigt die hohe Stereoselektivität der Umlagerung, daß auch in THF intermediär kein Carben oder eine ähnliche gemeinsame Zwischenstufe mit einem p-Orbital (etwa **9**) auftritt. Diese energiereichen Zustände werden da-



durch umgangen, daß der wandernde Aromat bereits während der Ablösung des Halogens eine Bindungsbeziehung zum  $\alpha$ -Kohlenstoff aufnimmt<sup>16)</sup>. *Bothner-By*<sup>4)</sup> verglich diesen Vorgang mit der isoelektronischen Beckmann-Umlagerung und vermutete, daß der sich umlagernde Phenylrest vom  $\alpha$ -Kohlenstoff — nach Art von Sextett-Umlagerungen — elektrophil angegriffen wird. Die zunehmende Umlagerungsfreudigkeit bei elektronenspendenden Substituenten im wandernden Rest (s. S. 964) läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme.

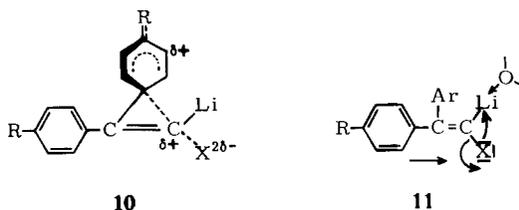
Andererseits ist der Substituenteneinfluß auf die Umlagerungsraten der Verbindungen **2** bzw. **4**, wie sich trotz fehlender quantitativer Daten abschätzen läßt, sicher viel geringer als bei der genau untersuchten<sup>17)</sup> Chapman-Variante der Beckmann-Umlagerung, bei der die substituentenabhängigen Geschwindigkeitskonstanten etliche Zehnerpotenzen überstreichen und für den Umlagerungsschritt einen starken Nachbargruppeneffekt indizieren.

Bei den Carbenoiden leistet der wandernde Aromat offenbar keinen großen Beitrag zur Ablösung des durch den Lithiumliganden schon gelockerten Halogens. Dies legt einen Übergangszustand **10** nahe, dessen positive Partiaalladung am  $\alpha$ -

<sup>16)</sup> Dies schließt nicht aus, daß z. B. bei nicht-metallorganischen Reaktionen eine Carben-Zwischenstufe erreicht wird; vgl. *H. Behringer* und *M. Matner*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 1663.

<sup>17)</sup> *R. Huisgen, J. Witte, H. Walz* und *W. Jira*, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 191 (1957); weitere Literatur bei *P. A. S. Smith* in *P. de Mayo* (Herausgeber), *Molecular Rearrangements*, Vol. I, S. 345, Interscience Publishers, New York-London 1963.

Kohlenstoff (die Negativierung durch die Bindung zum Lithium als konstanter Faktor betrachtet) nunmehr auch die Rolle des stationären Arylrestes erhellt: elektronenspendende Substituenten in dieser Gruppe erhöhen die Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoff<sup>18</sup>; hierdurch wird die Ablösung des  $\alpha$ -Chlors erleichtert (Formel 11), m. a. W. die Partialladung des  $\alpha$ -Kohlenstoffes im Übergangszustand 10 stabilisiert. Die Folge ist eine beschleunigte Umlagerung. Bei fortschreitender Valenzbildung des wandernden Aromaten mit dem  $\alpha$ -C-Atom löst sich seine Bindung zum  $\beta$ -Kohlenstoff. Dessen Elektronendefizit gleicht das vom Lithium her einschwingende Elektronendublett laufend aus, so daß eine nennenswerte positive Aufladung der  $\beta$ -Stellung vermieden wird. Vermutlich ist diese cyclische Elektronenverschiebung bereits im Übergangszustand 10 in Gang gekommen, jedoch noch nicht weit gediehen.



Den Substituenteneinflüssen gesellen sich sterische und Lösungsmittelleffekte zu. Die nachgewiesene umlagerungsbeschleunigende Wirkung *ortho*-ständiger Substituenten im wandernden Rest als Ergebnis einer stärkeren Winkelung zwischen Olefin- und Aromatenebene wurde bereits früher diskutiert<sup>6</sup>. Für den *cis*-ständigen (stationären) Phenylrest läßt sich zudem ein sterischer Einfluß auf das  $\alpha$ -Chloratom absehen: die am Kalottenmodell demonstrierbare, durch einen *o*-Substituenten sicherlich noch verstärkte sterische Wechselwirkung sollte dem  $\alpha$ -Chlor einen ablösungsbeschleunigenden Schub erteilen.

Der „push“, den beide Arylgruppen auf das  $\alpha$ -Chloratom ausüben, wird dem beobachteten Solvenseffekt zufolge durch einen „pull“ seitens des Lithiums unterstützt. Der sehr viel raschere Zerfall der Carbenoide 2 (bzw. 4) in Diäthyläther, verglichen mit THF<sup>19</sup>, legt nämlich nahe, daß das Metallatom nach Art einer Lewis-Säure mit den ungebundenen Elektronenpaaren des räumlich benachbarten Halogens in Wechselwirkung tritt (Formel 11). Umgekehrt wird der Lewis-Säure-Charakter und damit auch die Zugwirkung auf das Halogen abgeschwächt, wenn man den Lithiumliganden durch das stärker komplexbildende THF solvatisiert.

Für die Bevorzugung der „*trans*-Umlagerung“ von 4b gibt es bislang keine zufriedenstellende Deutung. Daß es sich tatsächlich um eine „*trans*-Umlagerung“ handelt, stützt sich allein auf die sterische Zuordnung der Substrate nach ihren Dipolmomenten. In einer folgenden Arbeit soll über ein System berichtet werden, bei dem die „*cis*-Umlagerung“ den Vorzug genießt.

<sup>18</sup>) Die Negativierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffes durch elektronenspendende Arylsubstituenten gibt sich bei der Metallierung der zu 2 führenden Chlorolefine ebenfalls klar zu erkennen. Sie ist auch bei Verbindungen zu beobachten, deren Olefin- und Aromatenebenen durch *o*-ständige Gruppen sehr stark gegeneinander verdreht sind. Daher dürfte hierfür weniger ein verstärkter mesomerer als vielmehr ein gegenüber dem Grundkörper verminderter (elektronenziehender) induktiver Effekt entscheidend sein<sup>6</sup>).

<sup>19</sup>) G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, Tetrahedron Letters [London] 1965, 969; G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966).

Fräulein *S. Rincke* danken wir vielmals für die sorgfältige Aufnahme zahlreicher Spektren, Herrn Dr. *A. Krebs* für freundliche Assistenz bei den Arbeiten mit radioaktiven Verbindungen und Herrn *W. Drischel* für fleißige Mithilfe bei einigen Experimenten. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung*, dem *Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Allgemeines

Schmp. sind korrigiert. Zur Durchführung metallorganischer Reaktionen bei tiefer Temp. und zur Vorbehandlung der Lösungsmittel vgl. 1. c.<sup>6)</sup> Bei säulenchromatograph. Trennungen kam neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm) der Akt.-St. I zur Verwendung, falls nicht anders angegeben.

### 2. Physikalische Methoden

a) Dipolmomente bestimmte man bei Raumtemp. an jeweils fünf 3–10-proz. Cyclohexanlösungen mit dem Gerät<sup>20)</sup> DM 01 der Wiss. Techn. Werkstätten, Weilheim, welches mit Benzol, Chloroform und Cyclohexan geeicht wurde (4-ccm-Meßzelle).

b) Die Acetylene **8a** und **8c** bestimmte man in den nach 5. (Tab. 2) erhaltenen Neutralanteilen UV-spektroskopisch mit dem Perkin-Elmer-Gerät 350 (Schichttiefe 1 cm) in Methanol anhand der Absorptionen bei 300  $\text{m}\mu$  (**8a**,  $\epsilon = 26200$ ) bzw. 298  $\text{m}\mu$  (**8c**,  $\epsilon = 33200$ ). Die entsprechende Bande von **8b** bei 297  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 14700$ , in Cyclohexan) ist von Absorptionen der Chlorolefine **3b** überlagert und deshalb nicht zur quantitat. Bestimmung von **8b** geeignet.

c) Aktivitätsbestimmungen an radiomarkierten Verbindungen wurden mit einem Packard-Szintillationszähler Modell 3101 an jeweils fünf Proben verschiedener Konzentration (jede Impulszählung als Mittel von zehn Einzelmessungen) in Toluol mit 2.5-Diphenyl-oxazol (5 g/l) und 1.4-Bis-[4-methyl-5-phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol (0.4 g/l) ausgeführt. Der bei **3b** und *p*-Phenyl-benzoessäure auftretende Löscheffekt wurde bei der graphischen Auswertung eliminiert.

### 3. Darstellung der Chlorolefine **3**<sup>9)</sup>

In einem zweifach ausgeheizten 1-*l*-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter (Druckausgleich) suspendiert man unter Stickstoff 34.6 g (100 mMol) *Chloromethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid* in 8.6 g über Natriumdraht getrocknetem Piperidin und 50 ccm absol. Äther und versetzt bei Raumtemp. innerhalb von 45 Min. tropfenweise mit 100 mMol *n*-Butyllithium-Lösung. Man rührt 1 Stde. nach und tropft anschließend in 30 Min. eine Lösung von 100 mMol *Diarylketon* in 100 ccm Äther und 100 ccm Benzol (absol.) zu. Die über Nacht gerührte Mischung wird durch Abnutschen von festem Triphenylphosphinoxid befreit, welches man mehrfach mit Äther nachwäscht. Man vereinigt Filtrat und Washwasser und extrahiert das Piperidin 3mal mit verd. Schwefelsäure. Die neutral gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete org. Phase liefert nach Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer einen zähflüssigen braunen Rückstand, den man dreimal mit Petroläther (bis 40°) digeriert und anschließend kurz mit Petroläther (50–60°) auskocht. Die nach Filtration vereinigten, auf 50 ccm eingeeengten petrolätherischen Extrakte unterwirft man der Säulenchromatographie mit dem gleichen Solvens (bis 40°), eluiert solange, bis die stark fluoreszierende Front nicht umgesetzten Ketons den Säulenboden erreicht und befreit das Eluat destillativ vom Lösungsmittel. Ausbeuten und *cis-trans*-Isomerenverhältnisse sind aus Tab. I ersichtlich.

<sup>20)</sup> Das Gerät wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. *H. A. Staab*, Heidelberg, zur Verfügung gestellt.

a) *1-Chlor-2-phenyl-2-[p-chlor-phenyl]-äthylen (3a)*: Man erhält ein teilweise kristallisiertes Produkt, dessen flüss. Anteil man dekantiert. Die Destillation liefert *trans-3a* als farbloses Öl, Sdp.<sub>1.3</sub> 143°,  $n_D^{20}$  1.6212, mit einem geringen Anteil an *cis-3a* (IR-Spektrum). Der feste Anteil (*cis-3a*) liefert aus Äthanol und wenig Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 104° (Sdp.<sub>1.3</sub> 130°).

$C_{14}H_{10}Cl_2$  (249.1) Ber. C 67.49 H 4.06 Cl 28.47  
Gef. C 67.75 H 4.30 Cl 28.31 (*cis*)  
C 67.56 H 4.65 Cl 28.39 (*trans*)

b) *1-Chlor-2-phenyl-2-p-biphenyl-äthylen (3b)*: Beim Extrahieren mit Petroläther vor der Chromatographie erhält man als Rückstand *trans-3b*; aus Äthanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 148–149°. Der in Petroläther lösliche Anteil wird als Adsorbat (30 g  $Al_2O_3$ , Akt.-St. II) chromatographiert und liefert *cis-3b*, aus Äthanol mikrokrist. Nadeln vom Schmp. 99–99.5°.

$C_{20}H_{15}Cl$  (290.8) Ber. C 82.61 H 5.20 Cl 12.19  
Gef. C 82.69 H 5.12 Cl 12.02 (*cis*)  
C 82.78 H 5.40 Cl 11.99 (*trans*)

c) *1-Chlor-2-phenyl-2-p-tolyl-äthylen (3c)*: Aus dem vor der Chromatographie anfallenden Isomergemisch kristallisiert bei längerem Stehenlassen *trans-3c* aus; Schmp. 82–83° (aus Äthanol). Der dekantierte flüss. Anteil wird an  $Al_2O_3$  mit Petroläther (bis 40°) mehrfach chromatographiert und liefert die *cis*-Form als farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.3</sub> 114–118°,  $n_D^{20}$  1.6053, welche laut IR-Spektrum mit wenig *trans-3c* verunreinigt ist.

$C_{15}H_{13}Cl$  (228.7) Ber. C 78.77 H 5.73 Cl 15.50  
Gef. C 78.95 H 5.70 Cl 15.56 (*cis*)  
C 78.73 H 5.93 Cl 15.50 (*trans*)

d) *1-Chlor-2-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-äthylen* erhält man aus *p-Nitro-diphenylketon* nach der allg. Vorschrift in 34-proz. Ausb., Schmp. 99–100°. Da es durch fraktionierte Kristallisation nicht in Isomere trennbar ist, liegt mutmaßlich nur eines der möglichen Stereoisomeren vor.

$C_{14}H_{10}ClNO_2$  (259.7) Ber. C 64.74 H 3.88 Cl 13.66 N 5.39  
Gef. C 64.96 H 3.94 Cl 13.52 N 5.28

#### 4. Darstellung der Dichlorolefine 7<sup>9)</sup>

In einem 1-*l*-Dreihalskolben mit Tropftrichter (Druckausgleich), KPG-Rührer und Tief-temperaturthermometer versetzt man eine Mischung aus 8.5 g (100 mMol) *Dichlormethan*, 160 ccm THF, 20 ccm Äther und 20 ccm Petroläther (60–70°) bei –110° innerhalb von 50 Min. mit 100 mMol *n-Butyllithium*-Lösung, rührt weitere 45 Min. bei dieser Temp. und läßt danach in 25 Min. 100 mMol des *Phenylarylketons* in 100 ccm THF zutropfen. Nach weiteren 150 Min. erwärmt man im Kältebad langsam auf Raumtemp. und hydrolysiert mit 50 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen; die vereinigten wäßr. Lösungen extrahiert man mit Äther. Der organische Anteil wird mit Natriumsulfat getrocknet und vom Solvens befreit. Die Dehydratisierung der rohen *Carbinole 6* geschieht portionsweise durch Verreiben mit konz. *Schwefelsäure* in einer Reibschale, wobei eine intensive Halochromie eintritt. Anschließend gießt man auf Eis, extrahiert mehrfach mit Äther, befreit den neutralgewaschenen Ätherauszug nach Trocknen mit  $CaCl_2$  vom Solvens und reinigt die *Dichlorolefine 7* durch Kristallisation oder Säulenchromatographie.

a) *1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[p-chlor-phenyl]-äthylen (7a)*: Eine Probe des aus 21.6 g (100 mMol) *p-Chlor-benzophenon* erhaltenen rohen *Carbinols 6a* (Ausb. 96%) liefert farblose Kristalle vom Schmp. 80° (aus Petroläther 50–60°).

$C_{14}H_{11}Cl_3O$  (301.6) Ber. C 55.76 H 3.67 Cl 35.27 Gef. C 55.52 H 3.72 Cl 35.52

Nach der Dehydratisierung (tiefrote Halochromie) erhält man **7a** in farblosen Nadeln vom Schmp. 100° (aus Äthanol), Ausb. 85%.

$C_{14}H_9Cl_3$  (283.6) Ber. C 59.29 H 3.20 Cl 37.51 Gef. C 59.33 H 3.28 Cl 37.50

b) *1.1-Dichlor-2-phenyl-2-p-biphenyl-äthylen* (**7b**): Das rohe *Carbinol 6b* (Ausb. 89%) ist ein braunes Öl. Aus Petroläther (50–60°) farblose Kristalle vom Schmp. 116–117°.

$C_{20}H_{16}Cl_2O$  (343.3) Ber. C 70.20 H 4.72 Cl 20.68 Gef. C 69.94 H 4.74 Cl 20.56

Das aus der Dehydratisierung (tiefblaue Halochromie) resultierende **7b** erhält man aus Äthanol in Schuppen vom Schmp. 156°, Ausb. 84%.

$C_{20}H_{14}Cl_2$  (325.2) Ber. C 73.85 H 4.34 Cl 21.80 Gef. C 74.03 H 4.49 Cl 21.98

c) *1.1-Dichlor-2-phenyl-2-p-tolyl-äthylen* (**7c**): Das braune, sirupöse *Carbinol 6c* (Ausb. 96%), welches beim Verreiben mit Petroläther (50–60°) nicht kristallisiert, liefert nach Dehydratisierung (rotbraune Halochromie) **7c** in farblosen Nadeln vom Schmp. 90° (aus Äthanol) (Lit.<sup>21)</sup> 87.5°, Ausb. 84%.

$C_{15}H_{12}Cl_2$  (263.2) Ber. C 68.47 H 4.59 Cl 26.95 Gef. C 68.40 H 4.59 Cl 27.07

### 5. Metallierung der Chlorolefine **3**

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter (Druckausgleich) und Tief-temperaturthermometer löst man das *Chlorolefin* in THF/Äther/Petroläther (60–70°) (4:1:1), kühlt auf die Reaktionstemp. ab und tropft einen 10-proz. Überschuß von *Butyllithium*-Lösung so rasch zu, daß die Solltemp. um nicht mehr als 2° überschritten wird. Man rührt das Gemisch bis zum Ende der in Tab. 2 angegebenen Zeiten bei der gleichen Temp. weiter. Zur Carboxylierung versetzt man bei Temp. < –70° mit einem großen Überschuß an feingepulvertem, ggf. auf die Reaktionstemp. vorgekühltem *Trockeneis*, bei Temp. über –70° gießt man die Mischung in eine Aufschlammung von pulverisiertem *Trockeneis* in absol. Äther ein und fügt nach weiteren 10 Min. 25 ccm Methanol zu. Nach Erwärmen auf Raumtemp. versetzt man mit Wasser, schüttelt die abgetrennte wäbr. Phase mehrfach mit Äther aus, extrahiert die nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure freigesetzte Säure **5** ebenfalls mit Äther, wäscht die beiden organischen Phasen mit Wasser, trocknet sie mit  $CaCl_2$  und destilliert die Lösungsmittel ab. Im Säureanteil entfernt man ggf. vorhandene Valeriansäure im Rotationsverdampfer und bestimmt die als Rückstand verbleibende Säure **5**. Im Neutralauszug erhält man **3** und/oder **8** (IR-Spektrum), von denen man Proben durch Kristallisation oder Säulenchromatographie reinigt und durch IR-Spektrum, ggf. durch Misch-Schmp. identifiziert. Die Anteile an **8a** und **8c** bestimmt man quantitativ nach 2b), den Anteil von **3b** in Gemischen mit **8b** durch Cl-Mikroanalyse (Doppelbestimmung). Die Ergebnisse verzeichnet Tab. 2.

### 6. Umsetzung der Dichlorolefine **7** mit *Butyllithium*

a) 2.8 g (10 mMol) **7a** versetzt man nach 5. in 20 ccm Solvensgemisch bei –75° mit 11 mMol *Butyllithium* (15 Min.), rührt eine weitere Stde., carboxyliert und zersetzt nach weiteren 10 Min. mit 25 ccm Methanol. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus dem Säureauszug 2.80 g (97%) eines unscharf schmelzenden Isomergemisches, welches zu 67% aus *trans-5a* neben 33% *cis-5a* besteht. Zur quantitativen IR-Analyse bestimmte man die Extinktion bei 853 und 736/cm (*trans-5a*) sowie 751/cm (*cis-5a*) in verdünnter  $CS_2$ -Lösung und wertete nach Eichkurven aus, die man aus künstlichen Mischungen der reinen Komponenten erhielt; Mittelwert-Bildung mit Fehler  $\pm 2\%$ .

<sup>21)</sup> F. D. Chattaway und R. J. K. Muir, J. chem. Soc. [London] 1934, 701.

b) 1.65 g (5 mMol) **7b** werden nach 5. in 40 ccm Solvensgemisch bei  $-75^{\circ}$  mit 8 mMol *Butyllithium* umgesetzt (8 Min. zutropfen, 82 Min. nachrühren). Anschließend wird die zunächst rotviolette, später bräunliche Mischung mit 25 ccm Methanol versetzt. Das wie üblich erhaltene Produkt (1.45 g, 100%) enthält neben wenig **8b** (IR-Spektrum) *cis*- und *trans*-**3b** im Verhältnis 62:38 (analog **6a**) durch Vermessung der Absorptionen bei 754/cm (*cis*-**3b**) bzw. 762, 743 und 727/cm (*trans*-**3b**) ermittelt).

c) 1.3 g (5 mMol) **7c** werden nach 5. in 20 ccm Solvensgemisch bei  $-85^{\circ}$  mit 6 mMol *Butyllithium* umgesetzt (15 Min. zutropfen, 75 Min. nachrühren). Die blaßgelbe Lösung liefert nach Carboxylierung und üblicher Aufarbeitung neben wenig **8c** 1.30 g (95%) **5c** im ungefähren *cis-trans*-Verhältnis 55:45 (wegen der Schwerlöslichkeit in  $\text{CS}_2$  bereitete man aus definierten Volumina von Ätherlösungen unterschiedlicher Konzentration Adsorbate an trockenem KBr, die man als Preßlinge registrierte; ausgewertet wurden die Absorptionen bei 545/cm (*cis*-**5c**) und 564/cm (*trans*-**5c**)).

#### 6. Charakterisierung der $\alpha$ -Chlor-acrylsäuren **5**

Sämtliche Verbindungen erhielt man aus Cyclohexan/Benzol (7:3) in farblosen Kristallen mit den in Tab. 1 verzeichneten Schmp.

##### 2-Chlor-3-phenyl-3-[*p*-chlor-phenyl]-acrylsäure (**5a**):

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (293.2)	Ber.	C 61.55	H 3.61	Cl 24.19
	Gef.	C 61.65	H 3.89	Cl 24.34 ( <i>cis</i> )
		C 61.30	H 3.53	Cl 24.39 ( <i>trans</i> )

##### 2-Chlor-3-phenyl-3-*p*-biphenyl-acrylsäure (**5b**):

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ (334.8)	Ber.	C 75.39	H 4.52	Cl 10.61
	Gef.	C 75.32	H 4.42	Cl 10.66 ( <i>cis</i> )
		C 74.82	H 4.46	Cl 10.65 ( <i>trans</i> )

##### 2-Chlor-3-phenyl-3-*p*-tolyl-acrylsäure (**5c**):

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (272.7)	Ber.	C 70.38	H 4.80	Cl 13.02
	Gef.	C 70.10	H 4.82	Cl 13.02 ( <i>cis</i> )
		C 70.32	H 4.79	Cl 13.04 ( <i>trans</i> )

#### 7. Reaktionen mit $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen

a) *cis*- und *trans*-**3b**- $1\text{-}^{14}\text{C}$ : In eine Mischung aus 1.27 mg [ $^{14}\text{C}$ ]Paraformaldehyd (spezif. Aktiv. 140  $\mu\text{C}/\text{mg}$ ), 6.35 g (211 mMol) Paraformaldehyd, 50.5 g (193 mMol) *Triphenylphosphin* und 300 ccm trockenem Äther leitet man unter Feuchtigkeitsabschluß und Rühren trockenes HCl-Gas ein, bis nach etwa 3 Stdn. die Abscheidung farbloser Kristalle beendet ist und HCl-Nebel entweichen. Die abgesaugten Kristalle werden mehrfach mit Äther gewaschen und bei 1 Torr und Raumtemp. 12 Stdn. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet (Ausb. 50 g). Man löst in 160 ccm Methylenchlorid, kocht mit 30 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* 1 Stde. unter Rückfluß und entfernt anschließend Solvens und *Thionylchlorid* destillativ (zuletzt i. Vak.). Nach zweimaligem Lösen in Dichlormethan und vorsichtigem Ausfällen mit Äther erhält man nach sorgfältigem Trocknen (100°, 1 Torr) 36 g (54%, bez. auf *Triphenylphosphin*) [ $^{14}\text{C}$ -Chlor-methyl]-*triphenyl-phosphoniumchlorid* vom Schmp. 262°. Dieses wird nach 3. mit *Phenyl-p-biphenyl-yl-eton* weiter zu **3b** umgesetzt, dessen Isomeren durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol voneinander getrennt und bis zur Schmp.- und Aktivitätskonstanz aus dem gleichen Solvens umgelöst werden.

b) *Metallierung von*  $^{14}\text{C}$ -**3b**: 1.0 g (3.44 mMol) *cis*- $^{14}\text{C}$ -**3b** löst man in 24 ccm THF, 6 ccm Äther und 6 ccm Petroläther (bis 40°) und versetzt nach 5. bei  $-83^{\circ}$  ( $\pm 2^{\circ}$ ) mit 4.0 mMol

*Butyllithium*. Nach weiteren 3 Stdn. bei  $-80^{\circ}$  erwärmt man im Kältebad langsam auf Raumtemp. Die übliche Aufarbeitung erbringt 0.88 g (100%)  $^{14}\text{C}$ -**8b** vom Schmp.  $159-161^{\circ}$  (Mischprobe).

0.8 g (2.75 mMol) *trans*- $^{14}\text{C}$ -**3b** ergeben bei gleicher Behandlung 0.67 g (96%)  $^{14}\text{C}$ -**8b** vom Schmp.  $158-160^{\circ}$ .

c) *Spaltung von 8b*: Die aus *trans*- $^{14}\text{C}$ -**3b** erhaltenen 0.67 g  $^{14}\text{C}$ -**8b** kocht man in einer Mischung aus 40 ccm Pyridin, 4.0 g  $\text{KMnO}_4$ , 1 ccm 10-proz.  $\text{NaOH}$  und 40 ccm Wasser 5 Stdn. unter Rückfluß<sup>5)</sup>. Der Mangandioxid-Niederschlag wird sorgfältig mit Wasser und Äther ausgewaschen. Das aus den Filtraten nach üblicher Aufarbeitung resultierende Säuregemisch (480 mg) kocht man mit 20 ccm Wasser 20 Min. unter Rückfluß und trennt den Rückstand über eine G2-Fritte ab. Durch Ätherextraktion des kalten Filtrates erhält man 180 mg [*Carboxyl*- $^{14}\text{C}$ ] *Benzoessäure*, die nach viermaliger Sublimation (12 Torr,  $80^{\circ}$ ) bei  $120.5-121^{\circ}$  schmilzt und konstante Aktivität besitzt. Der wasserunlösliche Rückstand (300 mg) liefert nach zweimaliger Sublimation (12 Torr,  $160^{\circ}$ ) und nachfolgender Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan (1:4) [*Carboxyl*- $^{14}\text{C}$ ] *p*-*Phenylbenzoessäure* konstanter Aktivität vom Schmp.  $222-223^{\circ}$ .

Die aus 0.88 g  $^{14}\text{C}$ -**8b** (aus *cis*- $^{14}\text{C}$ -**3b**) erhaltenen rohen Säuren (220 mg *Benzoessäure* sowie 350 mg *p*-*Phenylbenzoessäure*) werden analog gereinigt. Die nach 2c) bestimmten spezif. Aktivitäten finden sich in Tab. 3.

[399/66]