

Gert Köbrich¹⁾, Gunther Reitz²⁾ und Ute Schumacher

Zum Mechanismus der Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung. Stereochemie der Thermolyse von Kalium-2-chlor-3.3-diaryl-acrylaten und lithierter 1-Chlor-2.2-diaryl-äthylene³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 14. Januar 1972)

Die α -Fragmentierung der stereoisomeren Kalium-2-chlor-3-phenyl-3-[biphenyl-(4)]-[2-¹⁴C]-acrylate (**10**) bei 160–190° in HMPT zu Phenyl-[biphenyl-(4)]-acetylen (**11**) vollzieht sich ebenso wie die Thermolyse der strukturanalogen Carbenoide, 1-Chlor-2-phenyl-2-[biphenyl-(4)]-vinyllithium (**8**), bei tiefer Temperatur stereospezifisch unter Wanderung der zum Halogen *trans*-ständigen Arylgruppe. Bei den Acrylaten ist die „*trans*-Selektivität“ (81% bei *trans*-**10**, 77% bei *cis*-**10**) geringer als bei den Carbenoiden (97% bei *trans*-**8**⁴⁾, 95% bei *cis*-**8**). Für den *cis*-spezifischen Anteil der α -Fragmentierung wird eine Stereoisomerisierung am intermediären Halogencarbanion **2** experimentell ausgeschlossen und daher eine „wahre *cis*-Umlagerung“ postuliert, die wie die *trans*-Umlagerung entweder im Spätstadium der Halogenablösung vom α -Kohlenstoff oder am Carben-Salzkomplex **22** einsetzt.

Mechanism of the Fritsch-Buttenberg-Wiechell Rearrangement. — The Stereochemistry of the Thermolysis of Potassium 3.3-Diaryl-2-chloroacrylates and of Lithiated 2.2-Diaryl-1-chloroethylenes³⁾

The α -fragmentation of the stereoisomeric potassium 3-(4-biphenyl)-2-chloro-3-phenyl-[2-¹⁴C]acrylates (**10**) at 160–190° in HMPT, and the thermolysis of the corresponding carbenoids, 2-(4-biphenyl)-1-chloro-2-phenylvinylithium (**8**), into (4-biphenyl)phenylacetylene at low temperature both proceed stereospecifically with migration of the aryl substituent in *trans*-position of the halogen atom. The „*trans*-selectivity“ is lower for the acrylates (81% for *trans*-**10**, 77% for *cis*-**10**) than for the carbenoids (97% for *trans*-**8**⁴⁾, 95% for *cis*-**8**). An „apparent *cis*-rearrangement“, consisting in the stereoisomerization of the halocarbanion intermediate **2** with a consecutive *trans*-migration, is excluded for the α -fragmentation by experimental evidence. In conclusion, a „true *cis*-rearrangement“ is postulated, which, like the *trans*-rearrangement, either starts at a late stage of the C–halogen bond breaking or after the formation of the carbene salt complex **22**.

Zwischenstufe der als Fritsch-Buttenberg-Wiechell (FBW)-Umlagerung bezeichneten baseninduzierten α -Eliminierung 2.2-diarylierter Halogenolefine **1** zu Diarylacetylenen (**4**) ist in protisch-polaren Medien das Carbanion **2**, unter lithiumorganisch-

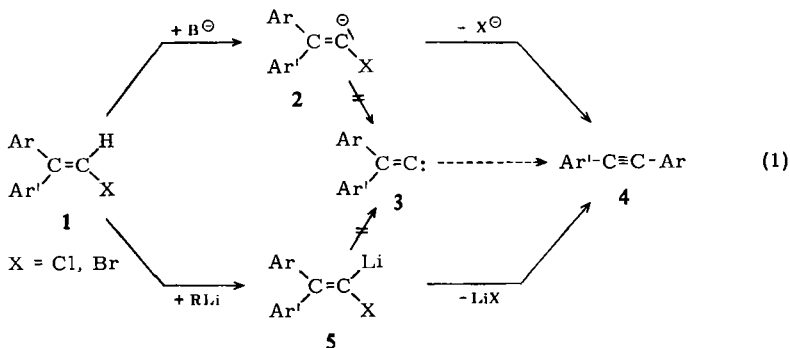
¹⁾ Korrespondenzadresse: Institut für Organische Chemie der Techn. Universität, 3 Hannover, Schneiderberg 1 B.

²⁾ Diplomarbeit G. Reitz, Univ. Heidelberg 1969.

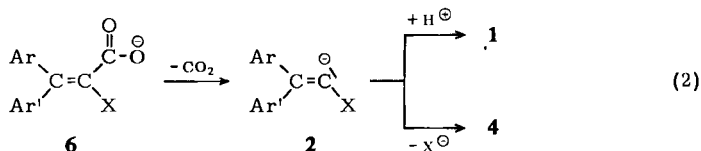
³⁾ Stabile Carbenoide, XLVIII. — XLVII. Mitteil.: Lit. 15b).

⁴⁾ G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, Chem. Ber. **100**, 961 (1967).

aprotischen Bedingungen das Carbenoid **5** (Gleich. 1)⁵⁾. Die an radiomarkierten Substratisomerenpaaren **1** ($\text{Ar} \neq \text{Ar}'$) nachgewiesene Stereospezifität^{4,6,7)} — wandert überwiegend der zum Halogen *trans*-ständige Arylrest zum 1-Kohlenstoff — schließt eine Carben-Zwischenstufe **3** aus.



Diarylacetylene entstehen auch bei der thermischen Decarboxylierung 3,3-diarylierter 2-Halogen-acrylate **6** in dipolar-aprotischem Solvens (z. B. DMSO)⁸⁾. Die Carbanion-Zwischenstufe **2** gibt sich hier durch Protoneneinfang zum Halogenolefin **1** zu erkennen; die α -Fragmentierung⁹⁾ mündet also wahrscheinlich beim Carbanion **2** in die FBW-Umlagerung ein⁸⁾.



Zur Stereochemie der α -Fragmentierung

Es schien klärens wert, ob sich die Arylwanderung bei der Acrylat-Thermolyse ähnlich stereospezifisch vollzieht wie bei der baseninduzierten FBW-Umlagerung, oder ob sie unter diesen ganz anderen Reaktionsbedingungen an der Sextett-Zwischenstufe **3** stattfindet. Wir haben daher die früher beschriebenen, 2-markierten Chlorolefin-Isomeren **7**⁴⁾ über die Carbenoide **8** in die Acrylsäuren **9** übergeführt, die sich stereoisomerenfrei gewinnen ließen. Ihre konstitutionelle Zuordnung liegt eindeutig fest^{4,10,11)}.

5) Übersichten: G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 49 (1965); *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 41 (1967); G. Köbrich und P. Buck, *Chemistry of Acetylenes* (Herausgeber H. Viehe), S. 99ff., Marcel Dekker, New York 1969.

6) A. A. Bothner-By, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3293 (1955).

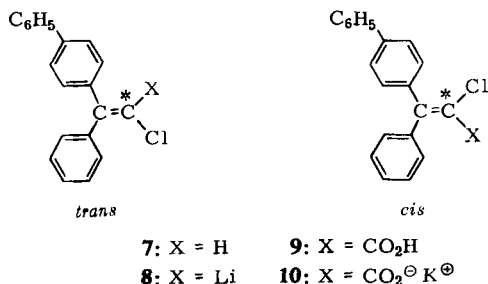
7) D. Y. Curtin, E. W. Flynn und F. Nystrom, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4599 (1958).

8) G. Köbrich und H. Fröhlich, *Chem. Ber.* **98**, 3637 (1965).

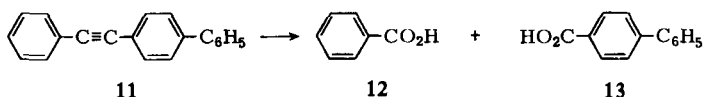
9) C. A. Grob und P. W. Schieß, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 1 (1967).

10) G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **101**, 2660 (1968).

11) Der Übersichtlichkeit halber bezeichnen „*cis*“ und „*trans*“ in dieser Arbeit stets die Stellung des Halogens zum größeren β -Substituenten.



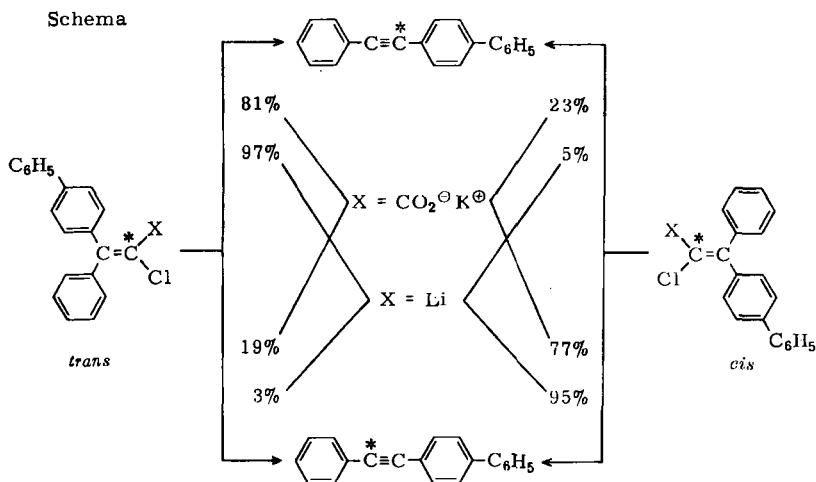
Die Thermolyse der Kaliumsalze **10** bei 160–190° in trockenem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), das sich als Solvens noch besser eignet als das basenempfindlichere DMSO, lieferte 90% *p*-Phenyl-tolan (**11**) neben 10% Chlorolefin **7**. Die Permanganat-Oxydation von **11** in wäßrig-alkalischem Pyridin⁷⁾ ergab Benzoesäure (**12**) und *p*-Phenyl-benzoesäure (**13**) mit den in der Tabelle (Versuchsteil) verzeichneten



spezifischen Aktivitäten, aus denen sich das im Schema (s. unten) veranschaulichte Verhältnis von Biphenyl- zu Phenyl-Umlagerung errechnet. Hiernach lagert sich bei der α -Fragmentierung beider **10**-Isomeren jeweils vorwiegend (zu **81** bzw. **77%**) der zum Halogen *trans*-ständige Arylrest um. Damit scheidet auch für die α -Fragmentierung ein Carbenmechanismus als *Hauptreaktion* aus.

Zur Stereochemie der Carbenoid-Thermolyse

Wasserspuren im Solvens lenken die **10**-Thermolyse in Richtung der Chlorolefine **7** (Gleich. 2); in HMPT mit 2% Wasser werden sie quantitativ gebildet. Von den so rückgewonnenen Isomeren schmolz *cis*-**7** bei 110–110,5°, und es zeigte sich, daß das



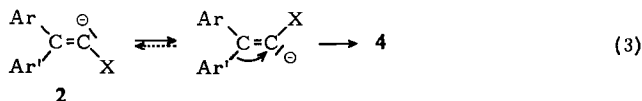
unmittelbar durch Chlorolefinierung dargestellte Präparat (Schmp. 99.5–100°)⁴⁾ trotz wiederholter Kristallisation mit *trans*-Isomerem verunreinigt war. Damit bedurfte das früher⁴⁾ für das Carbenoid *cis*-**8** abgeleitete Umlagerungsverhältnis der Korrektur. Wiederholung der Versuche mit reinem, durch Decarboxylierung von radiomarkiertem *cis*-**10** gewonnenen Chlorolefin *cis*-**7** ergab für die Thermolyse des Carbenoids *cis*-**8** nunmehr einen *trans*-Wanderungsanteil von 95% und damit eine fast gleich hohe Selektivität wie für *trans*-**8** (Schema).

Zum Mechanismus der *cis*-Umlagerung

Die geringere Stereospezifität bei der α -Fragmentierung läßt sich mit einem Nivellierungseffekt deuten: bei der Decarboxylierung von **10** entsteht ein im Vergleich zum Carbenoid **8** energiereicheres Carbanion-Zwischenprodukt **2**, das zwischen der *trans*-Umlagerung und einem konkurrierenden, energetisch aufwendigeren „zweiten Weg“, für den die *cis*-Wanderung typisch ist, weniger scharf selektiert. Für diesen „zweiten Weg“ sind diskutabel:

a) die Carben-Zwischenstufe **3**;

b) eine „scheinbare *cis*-Umlagerung“, vorgetäuscht durch eine Stereoisomerisierung des intermediären Carbanions **2**¹²⁾ (bzw. Carbenoids **5**) mit anschließender *trans*-Umlagerung:



c) eine „wahre *cis*-Umlagerung“ an der auch für die *trans*-Umlagerung verantwortlichen Zwischenstufe.

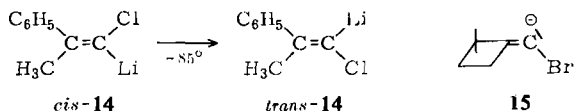
Die Carben-Zwischenstufe **3** ergäbe beide Radiomeren **11**, sie müßte daher bei der α -Fragmentierung für rund 40% und bei der Carbenoid-Thermolyse für knapp 10% der Produkte verantwortlich sein. Hiergegen spricht das Fehlen jeglicher Nebenreaktionen, wie man sie bei einem so energiereichen Teilchen erwarten sollte.

A priori wahrscheinlicher ist die „scheinbare *cis*-Umlagerung“ nach Gleich. (3). Sie wurde schon früher für den nicht *trans*-spezifischen Anteil der FBW-Umlagerung (im System Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol)⁶⁾ verantwortlich gemacht. Die Stereoisomerisierung eines β,β -diarylierten Carbenoids **5** oder entsprechenden Carbanions **2** ist (nachdem das früher angenommene⁴⁾ Beispiel *cis*-**8** durch die im vorigen Abschnitt besprochenen Befunde hinfällig geworden ist) bis jetzt unbekannt. Eine Carbenoid-Isomerisierung wurde jedoch beim *mono*-arylierten *cis*-**14** erstmals und zweifelsfrei nachgewiesen¹³⁾ und kürzlich auch beim (allerdings β,β -dialkylierten) Carbanion **15** festgestellt¹⁴⁾. Wir haben deshalb die Frage nach der Isomerisierung β,β -diarylierter Spezies **2** bei der α -Fragmentierung eingehend geprüft.

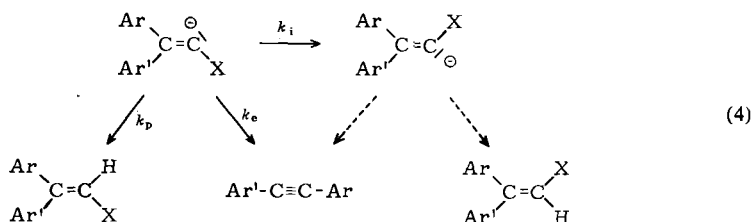
¹²⁾ Bei der 2-Isomerisierung könnte es sich entweder um eine Carbanionen-Inversion oder um eine carbenoide Reaktion — Ablösung und Readdition des α -Halogens — handeln, vgl. l. c.¹³⁾.

¹³⁾ G. Köbrich und F. Ansari, Chem. Ber. **100**, 2011 (1967).

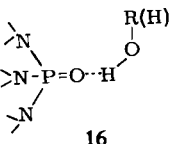
¹⁴⁾ K. L. Erickson, J. org. Chemistry **36**, 1033 (1971).



Die als Nebenprodukte der 10-Decarboxylierung (unmarkiertes Material) anfallenden Chlorolefine **7** waren IR-spektroskopisch und chromatographisch zu mindestens 99% sterisch einheitlich. Vor der *Protonierung* von **2** findet demnach keine Isomerisierung statt. Für das diskutierte Problem ist dies aber nicht beweiskräftig, weil die Protonierung rascher eintritt als die Umlagerung (s. oben) ($k_p \gg k_e$, Gleich. 4). Isomerisierung und Umlagerung könnten trotzdem vergleichbar schnell sein ($k_e \approx k_i$) und erst nach Aufzehrung aller Wasserspuren im Solvens einsetzen. Für die Umlagerung ist also die Geometrie der Chlorolefine **7** nur mit $k_p \approx k_e$ aussagekräftig. Wir führten daher 10-Thermolysen in wasserfreiem HMPT unter Zusatz überschüssiger Protonendonatoren aus. Dabei ergab sich folgender merkwürdiger Befund: Weder mit Benzylalkohol ($pK_s = 18$; 50 Mol/Mol *cis*-**10**) noch mit Phenol ($pK_s = 10$; 4 Mol/Mol *cis*-**10**) erhielt man nennenswerte Mengen Chlorolefin **7**, vielmehr zu 95 bzw. 94%



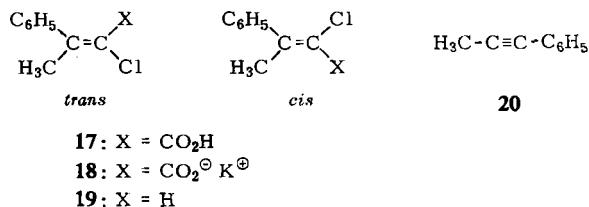
das Fragmentierungsprodukt **11**. Die Fähigkeit zur Protonierung von **2** hängt offenbar nicht primär vom pK_s -Wert des Protonendonators ab, sondern ist für Wasser abnorm groß. Wir vermuten, daß die Hydroxylprotonen so fest an Solvensmoleküle gebunden werden (Formel **16**), daß sie nicht die erstrebte Protonierung auslösen; beim Wasser könnte das zweite Proton weniger fest gebunden und daher für die Protonierung



verfügbar sein. Ist diese Annahme richtig, müßte auch ein schwacher Protonenspender das Carbanion **2** abfangen können, sofern er in größerer molarer Menge *als das Solvens* eingesetzt wird, weil dann nicht alle Hydroxylgruppen durch HMPT blockiert werden könnten.

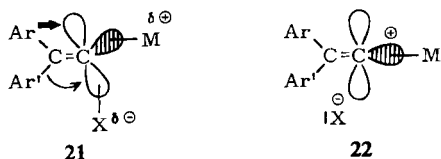
Tatsächlich ergab die *cis*-**10**-Thermolyse in Benzylalkohol/HMPT-Gemischen mit Benzylalkohol-Überschuß (in reinem siedendem Benzylalkohol trat keine Decarboxylierung ein) neben dem Acetylen **11** (13%) nunmehr überwiegend das Chlorolefin *cis*-**7**. Bei sorgfältiger chromatographischer Analyse ließ sich darin kein *trans*-**7** auffinden. Die Carbanion-Zwischenstufe **2** isomerisiert demnach nicht.

Dieser Schluß bestätigte sich bei der Thermolyse der isomeren Kaliumacrylate **18** in reinem HMPT bzw. Benzylalkohol/HMPT-Gemisch, die jeweils 50–60% 1-Phenyl-propin-(1) (**20**) ergab. Das aus *cis*-**18** gebildete Chlorolefin *cis*-**19** erwies sich



ebenso wie das aus *trans*-**18** resultierende *trans*-**19** bei gaschromatographischer Prüfung als sterisch einheitlich (Erfassungsgrenze: $\leq 1\%$). Damit ist die „scheinbare *cis*-Umlagerung“ nach b) ausgeschlossen, und es bleibt per exclusionem die „wahre *cis*-Umlagerung“ nach c), die auch für die Umlagerung des Carbenoids *cis*-**14** als gesichert gelten darf¹³⁾.

Der Mechanismus der (*trans*- und *cis*-) Arylwanderung läßt sich nun wie folgt eingrenzen: Bekanntlich können die β -Substituenten die FBW-Umlagerung durch sterische Wechselwirkung insbesondere mit dem α -Halogen beschleunigen, sie leisten aber keine nennenswerte (elektronische) Nachbargruppenhilfe bei der Ablösung des Halogens^{13, 15)}. Die Arylwanderung kommt also erst im Spätstadium der C–Halogen-Heterolyse oder sogar erst nach völliger Ionisierung in Gang. Im ersten Fall ist das sich aus dem sp^2 -Hybrid der C–Halogen-Bindung bildende p-Orbital zu Beginn der Umlagerung noch unsymmetrisch bezüglich der Olefinachse und bietet so den Orbitalen des *trans*-Aromaten die größere Überlappungschance (Formel **21**). Im zweiten Fall liegt ein Carben-Salzkomplex mit einem zur Olefinachse symmetrischen p-Orbital



vor (Formel **22**), bei dem allein sterische Wechselwirkungen zwischen Halogen und *cis*-Substituent die *trans*-Umlagerung begünstigen. Mit einem Carben-Salzkomplex hat man immer dann zu rechnen, wenn die *trans*-Stellung keine wanderungsfreudige Gruppe trägt (Alkyl), so beim Carbenoid *cis*-**14**, dessen Stereoisomerisierung und dessen Chlor/Brom-Austausch¹³⁾ mit LiBr eine Carben-Salzkomplex-Zwischenstufe nahelegen¹⁶⁾. Daß bei der α -Fragmentierung von *cis*-**18** trotz der zu *cis*-**14** analogen Carbanion-Zwischenstufe keine Stereoisomerisierung eintritt, zeigt, daß die Stereoisomer-

¹⁵⁾ 15a) G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 680 (1966); 15b) G. Köbrich, Angew. Chem., im Druck.

¹⁶⁾ Als Alternative zu freien Carbenen können Carben-Salzkomplexe auch für die bei Carbenoiden mit zwei β -Alkyl-Gruppen bekannten elektrophilen Folgereaktionen verantwortlich sein; vgl. H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. **86**, 526 (1964); G. Köbrich und W. Drischel, Tetrahedron [London] **22**, 2621 (1966); G. Köbrich, H. Heinemann und W. Zündorf, ebenda **23**, 565 (1967).

merisierung kein notwendiges Kriterium für den Carben-Salzkomplex darstellt und sich demnach zwischen den skizzierten Alternativen experimentell nur in günstigen Fällen entscheiden läßt.

Frau S. Schneider und Fräulein I. Sieburger danken wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren und Gaschromatogramme, Herrn Dr. A. Krebs für freundliche Assistenz bei den Aktivitätsbestimmungen. Die Arbeit wurde dankenswerterweise durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, unterstützt.

Beschreibung der Versuche

1. *Darstellung der [2-¹⁴C]Acrylsäuren 9*: Nach der Vorschrift von Köbrich, Trapp und Hornke⁴⁾ bereitete man aus 3.7 mg [¹⁴C]Paraformaldehyd (spezif. Aktivität 140 μ Ci/mg) und 19.05 g inaktivem Paraformaldehyd mit 151.5 g Triphenylphosphin in 900 ccm trockenem Äther ein [¹⁴C]Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid der spezif. Aktivität 677 μ Ci/Mol; Schmp. 260–261°, Ausb. 179 g (89%, bez. auf Triphenylphosphin). Dieses wurde mit *p*-Phenyl-benzophenon zum Chlorolefin 7 umgesetzt⁴⁾; Roh-Ausb. 83 g (95%). Zur Grobtrennung der Isomeren löste man in knapp 2 l heißem Äthanol. Die beim Erkalten abgetrennten Kristalle wurden abgesaugt und weitere 3 mal aus je 2 l Äthanol umgelöst. Man erhielt 17 g reines *trans*-7 vom Schmp. 149–150° (Lit.⁴⁾: 148–149°. Aus den vier vereinigten Filtraten resultierte nach restlosem Entfernen des Lösungsmittels angereichertes *cis*-7 (57.1 g), Schmp. 75–85°. Die Tieftemperaturmetallierung dieser Menge mit 220 mMol *n*-Butyllithium (in Petroläther 60–70°) in 1440 ccm Trapp-Mischung bei –108°⁴⁾ (Wartezeit 3 Stdn.) erbrachte nach der Carboxylierung eine Rohsäure (56.0 g), aus der sich durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Äthanol 43.6 g (66%) reines *cis*-9 vom Schmp. 197–199° (Lit.⁴⁾: 197–199° abtrennen ließen. Aus 17.1 g *trans*-7 erhielt man entsprechend (–80°, 61 mMol *n*-Butyllithium, 528 ccm Trapp-Mischung, Wartezeit 3 Stdn.) 16.7 g (85%) rohes und nach Umlösen (3mal aus verd. Äthanol) 14.5 g (74%) reines *trans*-9 vom Schmp. 156° (Lit.⁴⁾: 154 und 161–162°).

2. Darstellung der Kalium-[2-¹⁴C]acrylate 10

trans-10: 14.5 g *trans*-9 löste man in wenig heißem Wasser und versetzte bis zur Rötung von Phenolphthalein mit verd., wäßr. Kaliumhydroxid, entfernte das Solvens im Rotationsabdampfer und trocknete den Rückstand bei 80°/1 Torr über P₄O₁₀. Ausb. 16.0 g (99%). Zers.-P. 308°.

cis-10: Entsprechend neutralisierte man 43.5 g *cis*-9, die in 2 l heißem Wasser suspendiert waren. Die Lösung des Kaliumsalzes wurde heiß filtriert; die sich beim Erkalten abscheidenden farblosen Plättchen wurden weitere 3 mal aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 33.5 g (69%), Zers.-P. 326°; spezif. Aktivitäten s. Tabelle.

3. *Decarboxylierungen in entwässertem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)*: In einen zweifach ausgeheizten und mit Reinst-N₂ gefüllten 250-ccm-Dreihalskolben, bestückt mit Rückflußkühler, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Gaseinleitungsrohr, brachte man 3.73 g (10 mMol) sorgfältig getrocknetes Acrylat 10 ein, evakuierte das Gefäß erneut, spannte mit Reinst-N₂ und versetzte mit 50 ccm HMPT, das wie folgt vorbehandelt war: Käufliches HMPT wurde mit gepulvertem Calciumhydrid einige Stdn. bei 1 Torr rückfließend gekocht und anschließend bei 65° i. Vak. destilliert; je 10% Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Dieses praktisch wasserfreie, aber stark hygroskopische Präparat destillierte man vor Gebrauch über Lithiumalanat direkt in den Tropftrichter des Thermolysegefäßes ein. — Nachdem an den Rückflußkühler ein Trockenrohr (Blaugel) mit nachgeschaltetem Blasen-

zähler angeschlossen worden war, erhitze man die Mischung im gelinden N_2 -Strom unter Rühren rasch auf 160° (innen; Ölbad: 215°), worauf sich das Salz unter Gasentwicklung zu lösen begann, und weiter auf 190° (Badtemp.: 240°). Die zunächst heftige Gasentwicklung klang ab, als die Lösung zu sieden begann. Vom Anfang bis zum Ende der Decarboxylierung vergingen 3–5 Min. — Das erkaltete Thermolysegemisch goß man in Wasser und trennte mit Äther als zweiter Phase in Säure- und Neutralteil. Beide Ätherauszüge wurden nach üblicher Weiterbehandlung zur Trockne gebracht. Der Säureauszug hinterließ keinen Rückstand, **10** war demnach vollständig zersetzt worden. In der wäbr. Phase bestimmte man durch potentiometrische Titration mit wäbr. $n/10$ $AgNO_3$ freigesetztes Chlorid und errechnete hieraus die Ausbeute an *p*-Phenyl-tolan (**11**) (nach Kontrollversuchen erlaubt).

Ergebnisse: 10 mMol *trans*-**10** [*cis*-**10**] setzten 9.4 mMol (94%) [8.8 mMol (88%)] Chlorid frei; aus 2.4 g [2.6 g] rohem Neutralteil isolierte man nach Umlösen aus Äthanol 1.8 g (71%) [1.7 g (67%)] **11** vom Schmp. $163-164^\circ$.

4. **Gewinnung der Chlorolefine 7:** Man verfuhr nach 3., versetzte jedoch 50 ccm HMPT mit 1 ccm Wasser und verzichtete auf das Eindestillieren ins Thermolysegefäß.

Ergebnisse: 10 mMol *trans*-**10** [*cis*-**10**] ergaben 0.2 mMol [0.2 mMol] Chlorid und im Neutralteil 2.80 g (96%) [2.85 g (98%)] stereochemisch einheitliches *trans*-**7** [*cis*-**7**] vom Schmp. $149-150^\circ$ [$110-110.5^\circ$] (Lit.⁴⁾: $148-149^\circ$ [$99-99.5^\circ$]) nach Filtrieren über eine Al_2O_3 -Säule (Woelm, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther ($60-70^\circ$) und Umkristallisieren aus Äthanol; identifiziert durch die IR-Spektren.

5. **Thermolyse von *cis*-**8**⁴⁾:** In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Tieftemperaturthermometer löste man 2.05 g (6.9 mMol) nach 4. bereitetes [$1-^{14}C$]-*cis*-**7** (Schmp. $110-110.5^\circ$) in 72 ccm Trapp-Mischung, versetzte bei -83° (innen) tropfenweise mit 7.6 mMol petroläther. *n*-Butyllithium und ließ nach weiteren 3 Stdn. bei -83° ohne Entfernung des Kältebades unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen. Nach üblicher Auftrennung titrierte man in der wäbr. Phase 6.9 mMol (100%) Cl^\ominus und isolierte aus der organischen Phase 1.8 g rohes **11** vom Schmp. 160° , das nach dreimaligem Umlösen (1.2 g) bei $163-164^\circ$ schmolz.

6. **Aktivitätsbestimmungen:** Die oxydative Spaltung von **11**, die Reinigung der resultierenden Benzoesäuren **12** und **13** sowie die Aktivitätsbestimmungen der radiomarkierten Verbindungen folgten früheren Angaben⁴⁾. Die Szintillationszählung geschah an jeweils zwei Proben mit Einwaagen zwischen 3 und 12 mg in je 15 ccm Bray-Lösung. Die Meßwerte differierten um weniger als 0.7%.

Tabelle. Spezifische Aktivitäten ($\mu Ci/Mol$) der Substrate **10** und **7** sowie der Produkte **12** und **13**

	13	% vom Substrat	korrigiert	12	% vom Substrat	korrigiert
<i>cis</i> - 10 : 673	150	22	23 %	503	75	77 %
<i>trans</i> - 10 : 684	550	80	81 %	115	17	19 %
<i>cis</i> - 7 : 691	34	4.9	5 %	627	91	95 %

Die Summe der Aktivitäten von **12** + **13** aus **10** betrug in beiden Versuchen 97% der Substrataktivität, der geringe Verlust dürfte auf die im Blindversuch bestätigte Oxydation von etwas Chlorolefin **7** (sofern es nicht zuvor von **11** getrennt wird) und auf etwas Benzoesäure zurückgehen, die durch eine Verunreinigung von Toluol im (zur Spaltung als Solvens dienenden) Pyridin (150 mg/l) eingeschleppt wird. Dies berücksichtigt, sind die auf 100% Substrataktivität korrigierten Prozentzahlen der Tabelle die zuverlässigsten Werte; Fehlergrenze: ● 1.5 %.

7. Prüfung auf Stereoisomerisierung

a) *In Gegenwart von Wasser*: Bei einer Thermolyse von 10 mMol *cis*-10, bei der man dem HMPT kein Wasser zusetzte, aber auf die strengen Vorkehrungen zum Wasserausschluß nach 3. verzichtete, titrierte man im wäbr. Auszug 6.5 mMol (65%) Chlorid und fand als Neutralteil 2.65 g einer Mischung, die bei der Säulenchromatographie (100 × 6 cm) an Al₂O₃ (2 kg, Woelm, neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (60–70°) (Elutionsgeschwindigkeit: etwa 1 cm/Min.) nach mehrwöchiger Elution folgende Fraktionen ergab:

Fraktion:	1	2	3	4	5	6
Menge (mg):	111	660	160	22.6	24.6	1400
Schmp.:	105–106°	110°	108–109°	105–106°	90–100°	162°

In Kontrollversuchen trat *cis*-7 vor *trans*-7 aus; *trans*-7 ging unter den Bedingungen der Chromatographie nicht in *cis*-7 über. Da die Fraktionen 2–4 aus praktisch reinem *cis*-7 bestanden und Fraktion 6 reines 11 darstellte (IR-Spektrenvergleich), konnte *trans*-7 allenfalls in Fraktion 5 vorhanden sein. Das IR-Spektrum von Fraktion 5 wies auf *cis*-7, daneben auf unbekannte Verunreinigungen; es fehlten die Schlüsselbanden von *trans*-7 und 11. Da 30% *trans*-7 in *cis*-7 sicher erkannt werden können, enthielt Fraktion 5 sicher weniger als 8 mg *trans*-7, das Chlorolefin aus der Thermolyse (Fraktionen 1–5: 978 mg) bestand demnach zu > 99% aus *cis*-7.

b) *In Gegenwart von Benzylalkohol*: 0.784 g (2.1 mMol) *cis*-10 wurden nach 3. in 40 ccm wasserfreiem HMPT unter Zusatz von 10 ccm Benzylalkohol (über Molekularsieb destilliert) thermolysiert. Man titrierte in der nach üblicher Aufarbeitung resultierenden wäbr. Phase 1.98 mMol (95%) Chlorid [ein analoger Versuch, bei dem man 0.696 g *cis*-10 unter Zusatz von 0.636 mg (6.8 mMol) dest. Phenol anstelle von Benzylalkohol thermolysierte, ergab 1.76 mMol (94%) Chlorid].

Eine weitere Thermolyse [3.735 g (10 mMol) *cis*-10 in 80 ccm HMPT und 210 ccm Benzylalkohol] erbrachte im wäbr. Auszug 1.3 mMol Chlorid (entspr. 13% Umlagerung). Aus der organ. Phase destillierte man die Hauptmenge Benzylalkohol i. Vak. ab, der Rest wurde durch Filtrieren über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe II, Laufmittel Äther) entfernt. Das vom Solvens befreite Eluat (2.584 g 10 + 11) chromatographierte man nach 7.a) an 2 kg Al₂O₃ und eluierte mit Petroläther (60–70°) in 11 Fraktionen insgesamt 2.284 g (79%) 7, das sich auf Grund des IR-Spektrums als reines *cis*-Isomeres erwies.

c) *Decarboxylierung von 18*: Die nach Köbrich und Ansari¹³⁾ aus den gaschromatographisch reinen 19-Isomeren bereiteten Carbonsäuren 17 überführte man nach 2. durch Neutralisation in siedendem Wasser in die Kaliumsalze 18. Die Thermolyse von *cis*-18 [0.2 g (0.85 mMol) in 10 ccm HMPT] nach 3. ergab in der wäbr. Phase 0.46 mMol (54%, im Wiederholungsversuch 60%) Chlorid. Die organische Phase enthielt laut Gaschromatogramm¹³⁾ 3 Substanzen, von denen zwei als *cis*-19 und 20 identifiziert wurden (Mischchromatogramme); *trans*-19 war nicht nachweisbar.

Die Thermolyse von *trans*-18 [0.198 g (0.84 mMol) in 20 ccm Benzylalkohol und 10 ccm HMPT] nach 7.b) ergab 0.47 mMol (56%) Chlorid und im organ. Auszug *trans*-19 (kein *cis*-19) und 20 (gaschromatographisch identifiziert).