

Die Ätherschicht wurde neutral gewaschen, getrocknet, destilliert und so Citronellylacetone (XVIII) in einer Ausbeute von 247 g (69%) isoliert. Sdp. 130–132°/11 Torr;  $n_D^{25} = 1,4480$ .

$C_{13}H_{24}O$  Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,33 H 12,47%

Das Semicarbazone von XVIII schmolz bei 76–77° (aus 60-proz. Alkohol).

$C_{14}H_{27}ON_3$  Ber. C 66,35 H 10,74 N 16,58% Gef. C 66,79 H 10,78 N 16,89%

6,7-Dihydro-nerolidol (III). Vinylmagnesiumbromid (aus 8,0 g Magnesium und 39,9 g Vinylbromid) in 250 ml Tetrahydro-furan wurde mit einer Lösung von 58,8 g XVIII in 50 ml Tetrahydro-furan versetzt. Die weitere Durchführung und Aufarbeitung erfolgte wie für VII beschrieben. Erhalten 42 g (62%) 6,7-Dihydro-nerolidol (III). Sdp. 94–95°/0,2 Torr;  $n_D^{25} = 1,4624$ .

$C_{15}H_{28}O$  Ber. C 80,29 H 12,58% Gef. C 80,24 H 12,70%

1,2,6,7-Tetrahydro-nerolidol (V). Äthylmagnesiumbromid (aus 8,0 g Magnesium und 39,1 g Äthylbromid) in 150 ml Äther wurde mit einer Lösung von 58,8 g XVIII in 50 ml Äther versetzt. Die weitere Durchführung und Aufarbeitung erfolgte wie für II beschrieben. Man erhielt 55,1 g (81%) 1,2,6,7-Tetrahydro-nerolidol (V). Sdp. 90–92°/0,2 Torr;  $n_D^{25} = 1,4580$ .

$C_{15}H_{30}O$  Ber. C 79,58 H 13,36% Gef. C 79,69 H 13,68%

Die Analysen wurden unter Leitung von Dr. A. STEYERMARK ausgeführt.

#### SUMMARY

A number of  $C_{15}$  alcohols related to nerolidol have been synthesized and characterized. Gas chromatography is an efficient tool for separation of *cis-trans* isomers.

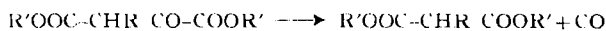
Technical Development Department of  
HOFFMANN-LA ROCHE, INC., Nutley, N.J., U.S.A.

## 277. Zum Mechanismus der thermischen Decarbonylierung von Oxalessigestern<sup>1)</sup>

von K. Banholzer und H. Schmid

(8. IX. 59)

Mono-substituierte Oxalessigsäureester, die durch CLAISEN-Kondensation aus Oxalestern und Carbonsäureestern  $R \cdot CH_2 \cdot COOR'$  leicht zugänglich sind, gehen, wie WISLIGENUS<sup>2)</sup> gefunden hat, beim Erhitzen auf ca. 150–180° unter Kohlenmonoxyd-Abspaltung in substituierte Malonester über:



Diese glatt verlaufende Reaktion ist von grossem präparativem Interesse<sup>3)4)5)</sup>, gelingt es doch mit ihrer Hilfe, reine mono-alkylierte Malonester herzustellen, während bei der direkten Alkylierung von Malonestern bekanntlich schwer trennbare Gemische resultieren. Die Oxalessigester-methode eignet sich ferner zur Darstellung

1) Versuche mit <sup>14</sup>C: 16. Mitteilung.

2) W. WISLIGENUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 792 (1894) und folgende Mitteilungen.

3) D. E. FLOYD & S. E. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 69, 2354 (1947).

4) H. HENECKA, Chemie der beta-Dicarbonylverbindungen, S. 103 ff., Berlin, Heidelberg, Göttingen 1950.

5) R. B. WAGNER & H. D. ZOOK, Synthetic Organic Chemistry, S. 494, New York 1953.

solcher Monosubstitutionsprodukte von Malonestern, die, wie etwa Phenylmalonester, durch direkte Substitution nicht zugänglich sind.

Einer Diskussion möglicher Mechanismen dieser Decarboxylierungsreaktion, denen bisher nur wenige Arbeiten gewidmet worden sind, müssen zunächst die folgenden Beobachtungen zugrunde gelegt werden.

1. Die Decarboxylierung findet statt beim einfachen Erhitzen des Oxalessigesters in Substanz oder einem inerten, hochsiedenden Lösungsmittel<sup>6)</sup>. Die Reaktion scheint keinen Zusatz von Katalysatoren zu erfordern, obwohl manchmal Glaspulver zugesetzt wurde, siehe z. B. 7). Decarboxylierungen sind mit Oxalessigestern ausgeführt worden, in denen der Substituent -H, -Alkyl, -Aryl, - $\alpha$ -Thienyl, - $\alpha$ -Furyl, -OR, -OAr, -S-Ar und -COOR' ist. Decarboxyliert zu werden scheinen auch ( $\beta$ -Cyclohexyl-vinyl)-oxalessigester<sup>8)</sup> und halogenierte Oxalessigester<sup>2)9)</sup>, wenn auch nur relativ langsam. Im Falle mancher monosubstituierter Ester verläuft die Reaktion fast quantitativ und zwar sowohl in bezug auf das abgespaltene Kohlenmonoxyd als auch in bezug auf den gebildeten Malonester, wenn dieser thermisch stabil ist. So entstehen z. B. aus Methyloxalessigsäure-diäthylester und aus Phenyloxalessigsäuredimethylester die entsprechenden Malonester in 97%<sup>10)</sup> bzw. 93,8%<sup>11)</sup> Ausbeute.

2. Nach WATSON<sup>6)</sup> stellt die Zersetzung eine Reaktion erster Ordnung dar. Seine wichtigsten Daten sind, zusammen mit den daraus berechneten Aktivierungsparametern, zur Orientierung nachfolgend zusammengestellt<sup>12)</sup>.

Decarboxylierung von  $H_5C_2OOC-CHR-CO COOC_2H_5$  bei 160°

R	$k^{160} \cdot 10^4 [\text{sec}^{-1}]$	$\Delta E [\text{kcal/Mol}]$	$\Delta H^\ddagger [\text{kcal/Mol}]$	$\Delta S^\ddagger [\text{cal/Grad} \cdot \text{Mol}^{-1}]$
-CH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	3,08	33,9	33,0	+ 0,9
-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	2,10	35,6	34,7	+ 4,1
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	23,4	44,6	43,7	+ 29,6
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	0,58	37,2	36,3	+ 5,2

a) in Substanz    b) in Phenylmalonsäure-diäthylester

Die Versuche wurden in einem konstanten CO<sub>2</sub>-Strom ausgeführt. HCl, SO<sub>2</sub> und Spuren von Wasser, ebenso wie Lösungsmittel (Bromnaphthalin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylmethyläther), beeinflussen die Zersetzungsgeschwindigkeit nur in geringem Masse. Ohne Durchleiten von CO<sub>2</sub> wird die Reaktion verlangsamt, ist aber noch immer von erster Ordnung. Aus der Reihe fällt die Phenylverbindung, indem ihre Zersetzung in Substanz autokatalytisch verläuft; auch hinsichtlich der  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta S^\ddagger$ -Werte unterscheidet sie sich stark von den drei anderen Oxalessigestern. Eine Überprüfung

<sup>6)</sup> D. L. WATSON, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **58**, 132 (1925).

<sup>7)</sup> F. F. Blicke & M. F. Zienty, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2945 (1941); F. F. Blicke & R. F. Feldkamp, *ibid.* **66**, 1087 (1944).

<sup>8)</sup> E. R. Blout, J. Fried & R. C. Elderfield, J. org. Chemistry **8**, 37 (1943).

<sup>9)</sup> W. Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 3528 (1911).

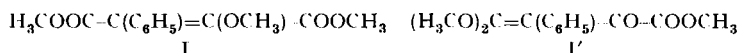
<sup>10)</sup> F. B. Cox & S. M. McElvain, Org. Synthesis **17**, 56 (1937).

<sup>11)</sup> Siehe exper. Teil.

<sup>12)</sup> Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten benützte der Autor an Stelle der natürlichen die dekadischen Logarithmen; seine Werte sind deshalb um den Faktor 2,303 zu klein.

und Erweiterung der Versuche WATSON'S, namentlich auch durch den Einbezug von verschiedenen polaren Lösungsmitteln, erscheint geboten.

3. Disubstituierte Oxalessigester sind thermisch stabil: Dimethyloxalessigsäure-diäthylester kann ohne Veränderung auf 220–230° erhitzt werden<sup>13)</sup>. Der entsprechende Dimethylester verlor nach 8 Std. Erhitzen auf 250° (Badtemperatur) in Substanz oder in Diphenyläther nur ca. 2% CO und ca. 1,5% CO<sub>2</sub><sup>14)</sup>. Di-carbomethoxy-oxalessigsäure-dimethylester lässt sich bei 285–286° destillieren, wobei nur geringe Zersetzung unter Bildung von CO<sub>2</sub> (kein CO) und Oxalsäure-dimethylester stattfindet<sup>15)</sup>. Thermostabil sind auch Äthyl-phenyl-oxalessigester<sup>16)</sup> und  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -keto-aconitsäure-triäthylester<sup>17)</sup>. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass nur die in der Regel stark enolisierten<sup>15)</sup><sup>18)</sup> monosubstituierten Oxalessigesterderivate zur thermischen Spaltung in CO und Malonester geeignet sind. Andererseits ist auch der Enolmethyläther I von Phenyloxalessigsäure-dimethylester thermisch weitgehend stabil, da seine Diphenylätherlösung (c = 0,25-m.) nach 10 Std. bei 180° nur 8–9% CO und 0,6–0,7% CO<sub>2</sub> abgab<sup>19)</sup>. Den Äther I vom Smp. 60,5–61,5° erhielt man durch tropfenweises Versetzen der methanolischen Lösung von Phenyloxalessigsäure-dimethylester mit ätherischer Diazomethanlösung; er gibt keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion und zeigt im IR. (CCl<sub>4</sub>)-Banden bei 1732 und 1712 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl) und 1625 cm<sup>-1</sup> (Enol-Doppelbindung); Dimethyloxalessigsäure-dimethylester zeigt im IR. (CCl<sub>4</sub>) hingegen Banden bei 1762 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl der  $\alpha$ -Ketoestergruppierung) und eine wenig aufgelöste Doppelbande bei 1736 und 1727 cm<sup>-1</sup> (zweites Estercarbonyl und Ketogruppe); dem Enol-methyläther ist daher die Formel I (und nicht I') zuzuschreiben.



Die für die Abklärung des Decarbonylierungsmechanismus wichtige Frage nach der Herkunft des Kohlenmonoxyds blieb bisher unbeantwortet. Zwar haben CALVIN & LEMMON<sup>20)</sup> gezeigt, dass Brenztraubensäure-[ $\alpha$ -<sup>14</sup>C]-äthylester beim Erhitzen auf 110–130° zu 90% CO absplattet, das inaktiv ist, also der Carbäthoxygruppe entstammt. Ein Analogieschluss in bezug auf Oxalessigester erscheint wegen der grossen Verschiedenheit der Systeme nicht berechtigt, um so mehr, als kürzlich FREY<sup>21)</sup> gefunden hat, dass das beim Erhitzen von Brenztraubensäure-äthylester und -butylester mit und ohne Zusatz von Glaspulver und in verschiedenen Lösungsmitteln (Mesitylen, Pyridin, Chinolin) auf 120–130° entweichende Gas aus CO<sub>2</sub> mit nur

<sup>13)</sup> W. WISLICENUS & M. KIESEWETTER, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 194 (1898).

<sup>14)</sup> Siehe exper. Teil.

<sup>15)</sup> R. SCHOLL & W. EGERER, Liebigs Ann. Chem. **397**, 301 (1913).

<sup>16)</sup> P. GALIMBERTI, Gazz. chim. ital. **72**, 125 (1942).

<sup>17)</sup> R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5168 (1951).

<sup>18)</sup> K. H. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 2843 (1912); I. BLANK, J. MAGER & E. D. BERGMANN, J. chem. Soc. **1955**, 2190.

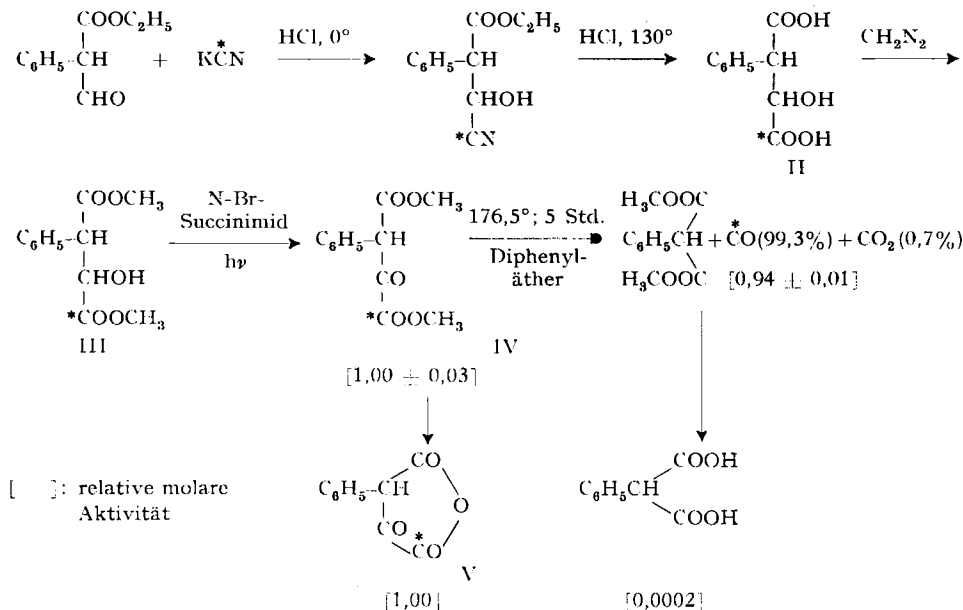
<sup>19)</sup> Hingegen zerfällt nach A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **58**, 570 (1936),  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthoxy-maleinsäure-diäthylester beim Erhitzen auf 220° unter Äthylen- und CO-Abspaltung in Chlor-malonsäure-diäthylester, vermutlich über Chloroxalessigsäure-diäthylester als Zwischenprodukt.

<sup>20)</sup> M. CALVIN & R. M. LEMMON, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1232 (1947).

<sup>21)</sup> H. M. FREY, Thermal Decomposition of Pyruvic Acid and its Esters Leading to CO<sub>2</sub>, UCRl.-3358, April 1956.

wenigen Prozenten CO besteht. Offenbar war bei der Arbeit von CALVIN & LEMMON ein bisher unbekannter Katalysator beteiligt.

Zur Lösung der aufgeworfenen Frage haben wir deshalb Phenyloxalessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester (IV) auf dem nachstehenden Weg synthetisiert<sup>22</sup>); die übliche Oxalestersynthese kommt für die Bereitung der Verbindung natürlich nicht in Frage.



Schwierigkeiten bereitete die Dehydrierung von 2-Hydroxy-3-phenyl-bernsteinsäureester zum Phenyloxalessigester; sie gelang schliesslich in 35–40% Ausbeute mit N-Bromsuccinimid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung. Der erhaltene radioaktive Phenyloxalessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester (IV) wurde über das krist. Kupfersalz und durch sorgfältige Hochvakuumdestillation bei 90–95° (Luftbad) gereinigt; er gab korrekte Analysenwerte und zeigte mit denjenigen von reinstem, inaktivem Phenyloxalessigsäure-dimethylester identische UV.- und IR.-Spektren.

Zur Zersetzung hat man eine 0,1–0,12-m. Lösung des markierten Esters in Diphenyläther in einer im experimentellen Teil näher beschriebenen Apparatur in schwachem Stickstoffstrom 5 Std. auf 176,5° erhitzt. Das entweichende CO<sub>2</sub> (0,6–0,7%) und CO (98–100,5%) – letzteres nach Oxydation mittels CuO bei 620–630° – hat man als Bariumcarbonat gefällt und bestimmt. Der verbliebene Phenylmalonester wurde verseift, die resultierende Phenylmalonsäure sorgfältig gereinigt und direkt im Vergleich zu dem aus IV mit konz. Schwefelsäure hergestellten krist. Anhydrid V ausgezählt. Aus den gefundenen relativen molaren Aktivitäten ersicht man, dass die Phenylmalonsäure praktisch inaktiv ist und das bei der Decarboxylierung frei werdende CO vom C-1 herrührt.

Mit dem radioaktiven Ester IV haben wir die Decarboxylierungsreaktion auf einen intermolekularen (kinetischen) Isotopieeffekt hin untersucht. Die Reaktion

<sup>22</sup>) Vorläufige Mitteilung: Angew. Chem. 69, 483 (1957).

wurde diesmal bei 151° ausgeführt, die entweichenden Gase wurden durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und anschliessend über Jodpentoxyd bei 118° geleitet. Nach Ausfrieren des Jods wurde das CO<sub>2</sub> aus CO in üblicher Weise als Bariumcarbonat gefällt, gewogen und sorgfältig ausgezählt.

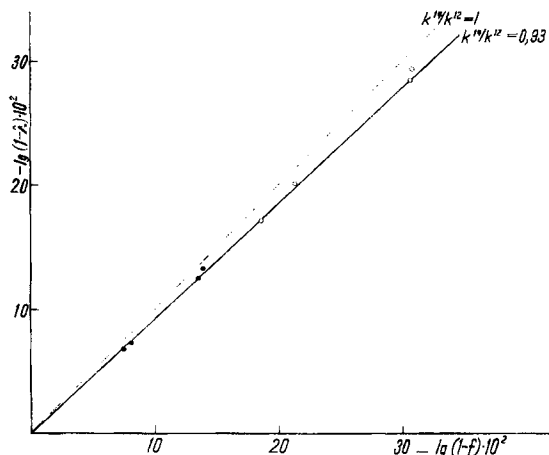
Der intermolekulare Isotopeneffekt wurde nach der etwas umgeschriebenen Formel von BIGELEISEN<sup>23)</sup> berechnet.

$$k^{14}/k^{12} = \log(1-\lambda)/\log(1-f)$$

f = umgesetzter Bruchteil des Oxalylesters, bestimmt aus der Menge des erhaltenen Bariumcarbonats

$\lambda = \frac{N_x}{N_{x0}} \cdot f$   $N_x$ : spez. Aktivität des BaCO<sub>3</sub> aus dem CO bei f = f

$\lambda = \frac{N_{x0}}{N_{x0}} \cdot 1$   $N_{x0}$ : spez. Aktivität des BaCO<sub>3</sub> aus dem CO bei f = 1



Isotopeneffekt bei der Decarboxylierung von Phenyloxalelessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester bei 150° in Diphenyläther

Die Umsätze wurden jeweils bis f = 0,16–0,27 für die ersten bzw. 0,35–0,5 für die kumulativen Fraktionen getrieben. Für die «100%»-Umsätze (f = 1) hat man die Reaktionszeit auf mehr als 12 Halbwertszeiten ausgedehnt (Gef. CO: 99,7%) und dabei darauf geachtet, dass die erhaltene Bariumcarbonatmenge ungefähr derjenigen aus den fraktionellen Umsätzen entsprach. Insgesamt hat man je vier fraktionelle und totale Decarboxylierungen ausgeführt.

Man fand als gewogenes Mittel aus den acht Einzelwerten, wobei die Werte aus den ersten Fraktionen mit dem Gewicht 1, die 4 Werte der kumulativen Fraktionen mit dem Gewicht 1/2 eingesetzt wurden, für

$$k^{14}/k^{12} = 0,93 \pm 0,02 \text{ (vgl. Fig.)}$$

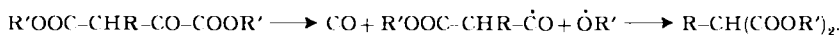
Die Decarboxylierung von Phenyloxalelessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester zeigt somit einen normalen, positiven Isotopeneffekt; die Spaltung der <sup>14</sup>C<sub>1</sub>-O und/oder <sup>14</sup>C<sub>1</sub>-<sup>12</sup>C<sub>2</sub>-

<sup>23)</sup> J. BIGELEISEN, *Science* **110**, 14 (1949); A. A. BOTHNER-BY & J. BIGELEISEN, *J. chem. Physics* **19**, 755 (1951).

Bindung muss daher in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Decarbonylierungsreaktion vorkommen<sup>24)</sup>.

Abschliessend seien nun mögliche Mechanismen der Decarbonylierungsreaktion diskutiert.

HENECKA<sup>4)</sup><sup>25)</sup> nimmt einen radikalischen Zerfall der Ketoform des Oxalessigesters in CO und zwei radikalische Bruchstücke an, die sich dann zum Malonester vereinigen sollen:



Gegen diesen Mechanismus lassen sich folgende Argumente vorbringen:

a) Die thermische Stabilität der nicht enolisierbaren, disubstituierten Oxalessigsäureester.

b) Freie Acylradikale zerfallen bei Abwesenheit von Radikalfängern leicht in CO und Alkylradikal<sup>26)</sup>. Da es ganz unwahrscheinlich ist, dass das Acylradikal, bevor es zerfällt, ausschliesslich im Sinne einer «Käfig»-Reaktion<sup>27)</sup> mit gleichzeitig gebildetem Alkoxyradikal zum Malonester reagiert, müsste bei der Decarbonylierung noch Kohlenmonoxyd aus der Ketogruppe auftreten und eine höhere als die berechnete Menge CO und eine verminderte Malonester-Ausbeute beobachtet werden. Dies steht aber im Widerspruch zu den oben angeführten experimentellen Befunden, die auf einen intramolekularen Mechanismus hinweisen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass nach WATSON<sup>6)</sup> die thermische Decarbonylierung von Äthoxy-oxalessigsäure-diäthylester durch UV.-Licht ( $\lambda > 320 \mu\mu$ ) nicht beschleunigt wird und dass der – allerdings nur bedingt verwertbare – Radikaltest mit N,N,N',N'-Tetraäthyl-p-phenylendiamin nach FRANZEN<sup>28)</sup> mit Phenyloxalessigester bei 170° negativ verlief.

Wenig attraktiv erscheint auch ein Decarbonylierungsmechanismus, bei dem der enolisierte Oxalessigsäureester nach einem quasi-cyclischen Mechanismus in ein substituiertes Keten, Alkohol und CO zerfällt; rasche Reaktion der beiden ersten Bruchstücke würde zum Malonester führen. Da aber bis gegen Ende der Reaktion der enolisierte Oxalessigsäureester in viel höherer Konzentration als der Alkohol vorliegen würde, hätte man eher eine Reaktion des Ketenbruchstückes mit ersterem unter Bildung eines acylierten Enols zu erwarten. Infrarotspektroskopisch liess sich jedenfalls kein Zwischenprodukt nachweisen: Die IR.-Spektren von reinem, unter Stickstoff auf 150° bis zu 50 bzw. 75% Zerfall erhitztem Phenyloxalessigsäure-dimethylester waren identisch mit denjenigen einer entsprechenden Mischung aus dem Oxalylester und Phenylnalonsäure-dimethylester (flüssig und als 10-proz. CCl<sub>4</sub>-Lösung). Beim Erhitzen des Oxalylesters tritt zwar eine schwache Gelbfärbung auf,

<sup>24)</sup> Vergleichsweise sei erwähnt, dass bei den durch Schwefelsäure bewirkten Decarbonylierungen Isotopieeffekte  $k^{14}/k^{12}$  von ca. 0,92 für Ameisensäure (G. A. ROPP, A. J. WEINBERGER & O. K. NEVILLE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5573 (1951)); H. EYRING & F. W. CAGLE, J. phys. Chemistry **56**, 889 (1952)), ca. 0,91 (G. A. ROPP, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6691 (1958)) bzw. 0,94-0,98 (B. FINGERMAN & R. M. LEMMON, The Isotope Effect in the Decarbonylation of Benzoylformic Acid, UCRL-8731 (1959)) für Benzoylameisensäure-[1-<sup>14</sup>C] und ca. 0,965 für Benzoylameisensäure-[2-<sup>14</sup>C] (G. A. ROPP, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6691 (1958)) gefunden wurden.

<sup>25)</sup> Vgl. auch R. MAYER, Chem. Ber. **88**, 1859 (1955).

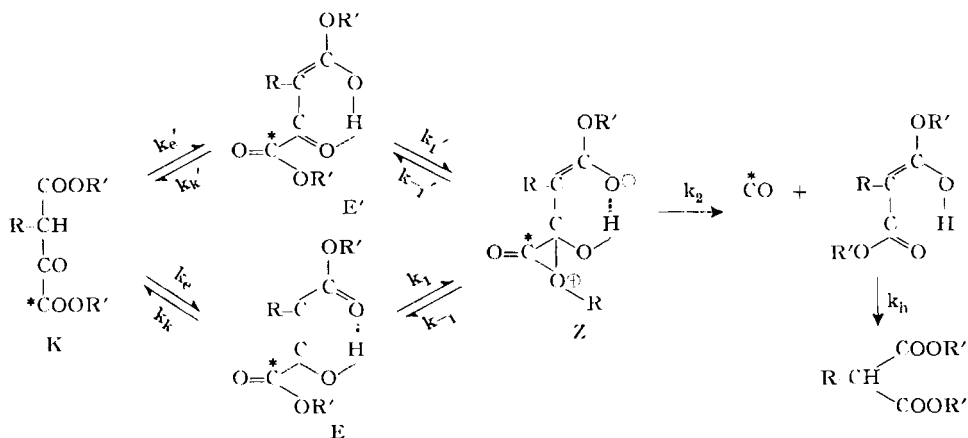
<sup>26)</sup> Vgl. z. B. CH. WALLING, Free Radicals in Solution, S. 273 ff., New York 1957.

<sup>27)</sup> J. FRANCK & E. RABINOWITSCH, Trans. Faraday Soc. **30**, 120 (1934); R. G. W. NORRISH, *ibid.* **33**, 1521 (1937); CH. WALLING, Free Radicals in Solution, S. 76, New York 1957.

<sup>28)</sup> V. FRANZEN, Chem. Ber. **88**, 1697 (1955).

aber deren Intensität nimmt mit steigendem Umsatz zu, um am Ende der Reaktion konstant zu bleiben; die Färbung kann daher nicht von einem für die eigentliche Decarbonylierungsreaktion wichtigen Zwischenprodukt herrühren.

Zur Diskussion stellen möchten wir den folgenden, intramolekularen Mechanismus, der mit den bisher bekanntgewordenen Tatsachen der Decarbonylierungsreaktion im Einklang zu stehen scheint.



Der Mechanismus impliziert die Auffassung von Z als Zwischenprodukt, obwohl ein solches durch die experimentellen Befunde nicht gefordert, aber auch nicht ausgeschlossen wird.

Dieses Reaktionssystem lässt sich durch die kinetische Gleichung (1) erfassen.

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{Malonester}]}{dt} = \frac{K_e k_1 + K_e' k_1'}{1 + K_e + K_e'} \frac{k_2}{k_{-1} + k_{-1}' + k_2} [\text{Oxalylester}]. \quad (1)$$

$$[\text{K}] + [\text{E}] + [\text{E}'] = [\text{Oxalylester}]; \quad \frac{[\text{E}]}{[\text{K}]} = K_e = \frac{k_e}{k_k}; \quad \frac{[\text{E}']}{[\text{K}]} = K_e' = \frac{k_e'}{k_k'}$$

wenn folgende Randbedingungen erfüllt sind:

a)  $(k_e + k_k)$ ,  $(k_e' + k_k')$  sowie  $k_H$  sind gross gegenüber der spez. Geschwindigkeit der Decarbonylierung. Messungen über die Geschwindigkeit der Einstellung des Keto-Enolgleichgewichts bei Oxalessigsäureestern sind unseres Wissens nicht ausgeführt worden; man wird aber kaum stark fehlgehen, wenn man sie ungefähr derjenigen von Acetessigester gleichstellt. Bei in Glasgefässen aufbewahrttem flüssigem Acetessigester beträgt die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung bei  $15^\circ \sim 7 \cdot 10^4 \text{ sec}^{29)}$ , beim im Quarzgefäss aufbewahrtten  $\sim 10^5 \text{ sec}^{30)}$ . Bei Annahme der üblichen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich abschätzen, dass  $\tau^{160^\circ}$  höchstens wenige sec betragen kann. Die Halbwertszeit der Decarbonylierung von Oxalessigsäureestern bei  $160^\circ$  beträgt aber  $10^2$ – $10^4 \text{ sec}$ .

b) Z stellt ein quasi stationäres Zwischenprodukt dar, das – abgesehen von Anfangs- und Endphase der Decarbonylierung – in kleiner und konstanter Konzentration vorkommt ( $d[\text{Z}]/dt \approx 0$ ).

<sup>29)</sup> K. H. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **380**, 212 (1911).

<sup>30)</sup> K. H. MEYER & V. SCHOELLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **53**, 1410 (1920).

Wenn nun  $(k_{-1} + k_{-1}') \gg k_2$ , so geht (1) über in

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} \approx \frac{K_e k_1 + K_e' k_1'}{1 + K_e + K_e'} \cdot \frac{k_2}{k_{-1} + k_{-1}'} [\text{Oxalylester}] \quad (2)$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist linear proportional  $k_2$ , der spez. Geschwindigkeit derjenigen Stufe, die mit einem Isotopeneffekt verbunden ist: die Decarboxylierung muss, in Übereinstimmung mit dem Experiment, einen grossen kinetischen Isotopieffekt zeigen. Kein Isotopeneffekt würde bei  $(k_{-1} + k_{-1}') \ll k_2$  beobachtet werden.

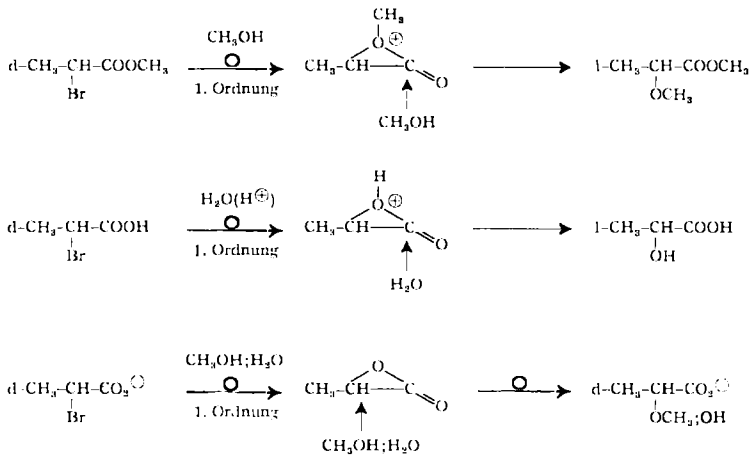
Die Decarboxylierung ist nach (2) erster Ordnung in bezug auf den Oxalylester, wenn die während der Reaktion auftretende Milieuänderung den Ausdruck mit den Konstanten unbeeinflusst lässt bzw. wenn bei unveränderten Geschwindigkeitskonstanten auch  $K_e$  und  $K_e'$  konstant bleiben<sup>31)</sup>. Bei stark enolisierten Oxalessigestern würde sich eine kleine Änderung von  $K_e$  und  $K_e'$  allerdings kaum bemerkbar machen. WATSON<sup>6)</sup> hat, wie schon erwähnt, die erste Ordnung gefunden.

Die Formulierung von Z als  $\alpha$ -Lacton mag etwas ungewöhnlich erscheinen; es sei aber darauf hingewiesen, dass ähnliche reaktive Zwischenprodukte bei der Hydrolyse und Methanolyse erster Ordnung von  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren bzw. ihren Estern postuliert worden sind<sup>32)</sup>.

Nur die Fähigkeit monosubstituierter Oxalessigsäureester, in beide Richtungen zu enolisieren, verleiht dem C-2 genügend elektrophilen Charakter und ermöglicht damit die Bildung des chelierten, resonanzstabilisierten Zwischenproduktes Z. Es ist daher verständlich, dass z. B. Benzylcyanid-oxaloester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN})\text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  beim Erhitzen nicht decarboxyliert wird<sup>4)</sup>.

<sup>31)</sup> Die Enolgehalte sind bekanntlich stark lösungsmittelabhängig.

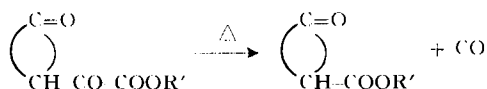
<sup>32)</sup> Zusammenfassung in J. HINE, Physical Organic Chemistry, S. 117, New York 1956; die Verhältnisse lassen sich wie folgt schematisch darstellen:



Die beiden Spaltungsmöglichkeiten des  $\alpha$ -Lactonringes (Acyl-Sauerstoff bzw. Alkyl-Sauerstoff) finden im Verhalten von  $\beta$ -Lactonen eine Parallele (cf. C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 766, New York 1953; J. HINE, *ibid.* S. 272).



Wahrscheinlich in engem Zusammenhang mit der Decarboxylierung von Oxal-essigestern steht diejenige von 2-Ketooxalylestern, namentlich cyclischen nach KÖTZ<sup>33)</sup>.



Während die Oxalylester von Cyclohexanon und seinen höheren Homologen in der Regel leicht CO abspalten, sind Cyclopentanon-oxalylester bis zu hohen Temperaturen relativ stabil<sup>34)</sup>. Falls dieser Unterschied im reaktiven Verhalten – wie angenommen wird<sup>25)35)</sup> – auf die geringe Tendenz der Fünfring-Verbindung zur Ausbildung eines endocyclischen Enols beruht, muss sich diese Tendenz bei dem von uns diskutierten Mechanismus im Sinne einer Destabilisierung des von dem E entsprechenden Enol ( $K_e'$  sehr klein) zu Z führenden Übergangszustandes, d. h. in einer starken Herabsetzung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit bemerkbar machen.

Auch bei den Decarboxylierungen von cyclischen Keto-oxalylestern, die nach HENECKA<sup>4)</sup> in möglichst reiner Form vorliegen sollen, werden manchmal Zusätze (Glaspulver<sup>36)</sup>, Glaspulver und Eisen<sup>37)</sup>, Borsäure<sup>38)</sup>) empfohlen. Es ist möglich, dass diese Stoffe zum Teil durch ihre feste Oberfläche den Zerfall des Zwischenproduktes Z katalysieren<sup>39)</sup>.

Zur Bestätigung des voranstehend diskutierten Mechanismus der Decarboxylierung bzw. zur endgültigen Abklärung der Decarboxylierungsreaktion von Oxalessigestern und verwandten Verbindungen müssen aber noch mehr Experimente, namentlich kinetischer Natur, beigebracht werden. Schliesslich darf die Möglichkeit nicht übersehen werden, dass in manchen Fällen die Decarboxylierung mechanistisch einheitlich verlaufen kann.

Der «Schweiz. Studienkommission für Atomenergie» und der «Kommission für Atomwissenschaft des Schweiz. Nationalfonds» danken wir herzlich für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil<sup>40)</sup>

2-Hydroxy-3-phenylbernsteinsäure-1-<sup>14</sup>C<sup>41)</sup> (II). 1,575 g KCN-[<sup>14</sup>C] mit einer Aktivität von ca. 1 mC, das nach SIXMA<sup>42)</sup> aus BaCO<sub>3</sub>-[<sup>14</sup>C] hergestellt worden war, hat man zusammen mit 4,621 g reinstem, über das Kupfersalz gereinigtem Phenylformylessigsäure-äthylester in 40 ml Äther aufgeschlämmt. Unter kräftigem Rühren mit einem HERSHBERG-Rührer liess man bei 0° durch eine Kapillare gleichmässig während 6 Std. 2.5 ml 36-proz. Salzsäure zutropfen. Nach dem Stehen über Nacht bei 0° wurde vom Kaliumchlorid abgesssen, dieses mehrmals mit Äther nachgewaschen und die ätherische Lösung bei 30° unter Stickstoff im Vakuum eingedampft. Das

<sup>33)</sup> A. KÖTZ & L. HESSE, Liebigs Ann. Chem. **342**, 306 (1905), und spätere Mitteilungen.

<sup>34)</sup> A. KÖTZ, Liebigs Ann. Chem. **348**, 111 (1906).

<sup>35)</sup> F. C. FUSON, Advanced Organic Chemistry, S. 390, New York 1950; P. B. RUSSEL, Chemistry and Industry **1956**, 326.

<sup>36)</sup> W. E. BACHMANN, W. COLE & A. L. WILDS, J. Amer. chem. Soc. **62**, 824 (1940); A. M. DESSERT & I. F. HALVERSTADT, *ibid.* **70**, 2595 (1948).

<sup>37)</sup> H. R. SNYDER, L. A. BROOKS & S. H. SHAPIRO, Org. Synthesis, Coll. Vol. II, 531 (1943).

<sup>38)</sup> V. PRELOG & W. HINDEN, Helv. **27**, 1854 (1944).

<sup>39)</sup> Vgl. hierzu M. S. NEWMAN & E. G. CAFLISCH, J. Amer. chem. Soc. **80**, 862 (1958).

<sup>40)</sup> Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt.

<sup>41)</sup> Vgl. H. ALEXANDER, Liebigs Ann. Chem. **258**, 67 (1890).

<sup>42)</sup> F. L. J. SIXMA, H. HENDRIKS, K. HELLE, U. HOLLSTEIN & R. VAN LING, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **73**, 161 (1954).

resultierende, ölige Cyanhydrin (5,06 g) hat man anschliessend mit 50 ml 25-proz. Salzsäure 5 Std. bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluss gekocht (Badtemp. 130°). Unter Kühlung mit Eis hat man nun den grössten Teil der Salzsäure mit 50-proz. Kalilauge neutralisiert, die noch kongosaure Lösung mit Kaliumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Den nach dem Abdampfen des Äthers erhaltenen öligen Rückstand liess man zur vollständigen Verseifung mit 60 ml 5-proz. Kalilauge 12 Std. bei 20° stehen, schüttelte nachher mit Äther aus, brachte die wässrige Phase unter Kühlung mit 25-proz. Salzsäure auf kongosaure Reaktion und extrahierte nach dem Sättigen mit Kaliumchlorid erschöpfend mit Äther. Die radioaktive Säure II hat man aus Aceton-Methylenchlorid umgelöst. Smp. unscharf 151–160°.

$C_{10}H_{10}O_5$  (210,18) Ber. C 57,14 H 4,80% Gef. C 56,85 H 4,93%

*2-Hydroxy-3-phenyl-bernsteinsäure-[1- $^{14}C$ ]-dimethylester* (III). Das voranstehend erhaltene Präparat hat man mit ätherischer Diazomethanlösung in üblicher Weise methyliert, das Rohprodukt mehrmals aus Äther-Petroläther umkristallisiert und bei 85–95° (Luftbad)/0,01 Torr destilliert. Smp. der farblosen Kristalle (2,49 g) 81,5–82,5°.

$C_{12}H_{14}O_5$  Ber. C 60,50 H 5,92  $OCH_3$  26,05%  
(238,23) Gef. „ 60,24 „ 5,75 „ 26,07%

Zur Weiterverarbeitung hat man das radioaktive Präparat mit 1,50 g inaktivem Material verdünnt.

*2-Oxo-3-phenyl-bernsteinsäure-[1- $^{14}C$ ]-dimethylester* (*Phenyloxalessigsäure-[1- $^{14}C$ ]-dimethylester*) (IV). 100 mg des vorstehend beschriebenen Esters löste man bei 40° in 15 ml reinstem Tetrachlorkohlenstoff, setzte 82 mg (1,1 Mol) reinstes, feinst pulverisiertes N-Bromsuccinimid<sup>43</sup> zu und brachte unter Rühren mittels eines Stickstoffstromes die Reaktion durch Bestrahlen mit einer 250-Watt-Wärmelampe, die 1–2 cm unterhalb des Kolbenbodens angebracht worden war, in Gang. Nach einigen Min. Kochen färbt sich die Reaktionsmischung dunkelbraun. Die Färbung verschwindet bei gut verlaufenden Ansätzen in 1–2 Min. wieder. Nach ca. 2-stdg. Kochen ist die HBr-Entwicklung beendet. Anschliessend wird bei 40° im Vakuum eingedampft, der Rückstand zwischen Wasser und Äther verteilt und die Ätherphase dreimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Anschliessend hat man erschöpfend mit 5-proz. Sodalösung ausgeschüttelt, diese Auszüge mit Äther gewaschen und sofort mit 2-n. HCl auf kongosaure Reaktion gebracht. Den ausgeschiedenen Ketoester hat man in Äther gelöst, die Ätherlösung mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen und wie üblich weiter verarbeitet. Der resultierende Ester wurde dann bei 90–95° (Luftbad)/0,01 Torr destilliert (40 mg, durchschnittliche Ausbeute 35–40%). Zur Reinigung versetzte man eine Lösung von 100 mg rohem Ketoester in 1 ml Methanol mit 50 mg Kupferacetat in 1 ml Wasser. Das anfänglich ölige Kupfersalz wurde bald kristallin. Nach längerem Stehen hat man abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das Kupfersalz mit Äther und 5-proz. Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Std. auf der Maschine geschüttelt. Anschliessend wurde die Ätherphase, wie oben beschrieben, weiter aufgearbeitet. Der so erhaltene Ketoester wurde vor den weiteren Reaktionen stets frisch im Hochvakuum destilliert.

$C_{12}H_{12}O_5$  (236,22) Ber. C 61,01 H 5,12% Gef. C 61,09 H 5,21%

Die UV- und IR-Spektren des auf diese Weise bereiteten Phenyloxalessigsäure-[1- $^{14}C$ ]-dimethylesters sind identisch mit den Spektren von reinstem, über das Kupfersalz gereinigtem inaktivem Phenyloxalessigsäure-dimethylester<sup>44</sup>). Dasselbe gilt für die Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

Ohne Belichtung erfolgt keine Reaktion von III mit N-Bromsuccinimid. Es ist notwendig, in kleinen Ansätzen zu arbeiten; die intermediär auftretende Braunfärbung soll möglichst rasch wieder verschwinden, ansonsten bromierte Produkte entstehen.

Keines der zahlreichen anderen ausprobierten Oxydationsverfahren (Chromtrioxyd in Pyridin und Eisessig, Kupfersulfat-Pyridin, tert.-Butylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff und das FENTON-Reagens) führte zum Ziel.

Für die nachfolgenden Versuche hat man den oben erhaltenen markierten Phenyloxalessigsäure-dimethylester (781,1 mg) mit 1,573 g inaktivem Material verdünnt.

<sup>43</sup>) N-Bromsuccinimid wurde zweimal aus Eisessig umgelöst, bei 30° im Hochvakuum getrocknet und frisch pulverisiert.

<sup>44</sup>) Organic Synthesis **16**, 33 (1936); M. RISING & J. STIEGLITZ, J. Amer. chem. Soc. **40**, 723 (1918).

*Anhydrid der Phenylxolessigsäure-[1-<sup>14</sup>C] (V)*<sup>45)</sup>. 217 mg Phenylxolessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester hat man magnetisch mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung und Wasserausschluss bis zum Erstarren der Reaktionsmasse gerührt (ca. 2 Std.). Man liess 48 Std. bei 20° stehen und extrahierte die Masse wiederholt mit wasserfreiem Methylchlorid. Die über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat-Natriumsulfat getrockneten Auszüge hat man eingeeengt, das Anhydrid mit Petroläther ausgefällt und zur Reinigung bei 110–130° (Luftbad)/0,02 Torr destilliert und aus einem wasserfreien Gemisch aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Smp. der hygroskopischen, schwach gelblich gefärbten Nadeln 163°. Ausbeute 121 mg (69%).

$C_{10}H_8O_4$  (190,15) Ber. C 63,16 H 3,18% Gef. C 63,16 H 3,33%

*Thermische Decarboxylierung von Phenylxolessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester (IV)*. Für die Decarboxylierungen hat man im wesentlichen die früher<sup>46)</sup> beschriebene Apparatur verwendet. Das Reaktionsgefäss Z bestand aus einem ca. 50 ml fassenden Flachkolben mit einem durch einen Schliffzapfen verschlossenen seitlichen Ansatzrohr und angeschmolzenem LTBIG-Kühler mit Ein- und Ausleitrohr. Das Einleitrohr für den gereinigten Stickstoff reichte unmittelbar bis zum Flüssigkeitsspiegel. Der in einem Ölbad auf  $176,5 \pm 0,2^\circ$  thermostatisierte Kolbeninhalt wurde magnetisch gerührt. Um ein Mitreissen von organischer Substanz in das Absorptionsgefäss  $L_2$  und den Verbrennungsofen zu verhindern, wurde vor das Absorptionsgefäss  $L_2$  eine auf  $-80^\circ$  gekühlte Ausfrierflasche eingeschaltet. Die Absorptionsgefässe  $L_3$  und F hat man mit 5 bzw. 40 ml 0,5-n. carbonatfreier Natronlauge beschickt, nachdem die Apparatur gründlich mit dem reinen Stickstoff gespült worden war. Dann wurden durch den seitlichen Ansatz 10 ml reiner Diphenyläther zugefügt und nach 10 Min. ca. 1 mM des radioaktiven Ketoesters in einer dünnwandigen Glasampulle eingebracht, die durch den Magnetrührer dann zerschlagen wurde. Die Geschwindigkeit des Gasstromes ( $N_2 + CO$ ) wurde stets auf 10 ml/Min. gehalten. Temperatur des Verbrennungsofens  $620-630^\circ$ . Nach 5 Std. wurde das im Absorptionsgefäss F absorbierte Kohlendioxyd wie üblich als Bariumcarbonat gefällt. Das Ausfriergefäss brachte man nachher auf  $20^\circ$ , leitete noch während ca. 1 Std. Stickstoff durch die Apparatur und wandelte anschliessend das in  $L_2$  absorbierte Kohlendioxyd in Bariumcarbonat um.

Nach beendeter Reaktion hat man den Kolbeninhalt mit 5 g Kalilauge in 100 ml 80-proz. Methanol 24 Std. bei  $20^\circ$  geschüttelt. Anschliessend wurde im Vakuum bei  $30^\circ$  vom Methanol befreit, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und zur Abtrennung des Diphenyläthers erschöpfend mit Äther extrahiert. Die wässrige Phase brachte man dann unter Kühlung auf kongosaure Reaktion und zog die Phenylmalonsäure mit Äther aus. Nach der üblichen Aufarbeitung hat man die Säure durch Umlösen aus Äther-Petroläther, Schwefelkohlenstoff-Äther und Methylchlorid-Äther bis zur konstanten Aktivität gereinigt. Smp. 148,5–149,5° (Zers.).

$C_9H_8O_4$  (180,15) Ber. C 60,00 H 4,48% Gef. C 59,95 H 4,60%

Eine Probe hat man thermisch decarboxyliert. Smp. der Phenylxolessigsäure  $75,5^\circ$ . Die Bestimmung der Radioaktivität erfolgte, wie früher beschrieben.

Versuchs-Nr.	1	2	3	Mittel
% $BaCO_3$ aus $CO_2$ in $L_2$ . .	0,63	0,90	0,6	0,71
% $BaCO_3$ aus CO in F . .	97,93	99,5	100,5	99,3
ipm des $BaCO_3$ aus F . .	6523	6441	6437	$6467 \pm 89^*)$
ipm des $BaCO_3$ aus drei Verbrennungen von IV .				$575,1 \pm 16,5^*)$
*) 95% Vertrauensgrenze				

Die Phenylmalonsäure wurde direkt ausgezählt ( $8,7 \pm 1,1$  ipm). Zum Vergleich hat man das radioaktive Anhydrid V mit der dreifachen Menge an inaktivem Material verdünnt und unter

<sup>45)</sup> Cf. J. BOUGAULT, C. r. Séances hebdomadaires Acad. Sci. **162** (1), 760 (1916).

<sup>46)</sup> K. BANHOLZER & H. SCHMID, Helv. **39**, 548 (1956).

denselben Verhältnissen ausgezählt (13684 ipm). Die relative molare Aktivität der Phenylmalonsäure beträgt somit 0,015% von IV.

*Weitere Versuche mit Phenylxolessigsäure-dimethylester.* a) 5,868 g reiner Phenylxolessigsäure-dimethylester wurde ohne Lösungsmittel unter Durchleiten von reinem Stickstoff 5 Std. auf 155° (Badtemperatur) erhitzt. Der Rückstand wurde bei 95–105°/0,01 Torr (Luftbad) destilliert. Das krist. Destillat (4,850 g; 93,8% Ausbeute) gab folgende Analyse:

$C_{11}H_{12}O_4$  (208,21) Ber. C 63,45 H 5,81% Gef. C 63,68 H 5,99%

Das noch unscharf schmelzende Rohprodukt zeigte nach Umlösen aus Äther-Petroläther den Smp. 49,0°.

b) Für den Radikaltest nach FRANZEN<sup>28)</sup> wurden 27,2 mg Phenylxolessigsäure-dimethylester in 2 ml reinstem Diphenyläther mit 24 mg N,N,N',N'-Tetraäthyl-p-phenylendiamin unter Reinstickstoff in eine etwa 7 cm lange Ampulle eingeschmolzen und im Phosphorsäurebad 2½ Std. auf 170° erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigte sich eine starke Blasenbildung. Anzeichen einer blauen Farbreaktion waren sowohl bei diesem wie einem anderen Experiment, bei dem Reagens und Estermenge erhöht waren, nicht zu erkennen.

*Bestimmung des intermolekularen Isotopieeffektes.* Die früher verwendete Apparatur wurde etwas modifiziert: Das kleinere Reaktionsgefäß hatte diesmal einen birnenförmigen Kolben von ca. 10 ml Inhalt und trug kein seitliches Ansatzrohr. Die Substanz wurde vor Versuchsbeginn durch die Öffnung für das Stickstoffeinleitrohr eingeworfen. An Stelle des Absorptionsgefäßes L<sub>2</sub> hat man eine mit flüssiger Luft gekühlte, wirksame Falle eingesetzt. Zur Oxydation des Kohlenmonoxyds verwendete man frisch aus 60-proz. Salpetersäure umkristallisiertes Jodpentoxyd (110 g), das in einem dicht gepackten Pyrexrohr (410 × 11 mm) durch einen Ofen (0,75 A; 220 V) auf 118° geheizt wurde<sup>47)</sup>. Das gebildete Kohlendioxyd passierte zunächst zur Entfernung von Jod eine auf 0° gekühlte Falle und wurde dann in einem kleinen, mit 10 ml 0,5-n. carbonatfreier Lauge beschickten Absorptionsgefäß aufgefangen und wie üblich in BaCO<sub>3</sub> umgewandelt.

Nachdem in das kalte Zersetzungsgefäß Z zwischen 180–260 mg (für die fraktionierten) bzw. 40–50 mg (für die totalen Decarboxylierungen) Phenylxolessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester und reinstem Diphenyläther (2 ml pro 150 mg Ester) eingebracht wurden, hat man die betriebsbereite Apparatur mit 250–500 ml Reinstickstoff (Strömungsgeschwindigkeit 5 ml/Min) gespült. Dann brachte man das mit einem Vibrator geschüttelte Reaktionsgefäß in ein auf 151° ± 0,5° erhitztes Ölbad. Nach bestimmten, an Hand einer rohen Kinetik ermittelten Zeiten wurde die Reaktion unterbrochen, indem man das Reaktionsgefäß möglichst rasch auf 0° abkühlte. Anschliessend hat man noch während 30 Min. mit N<sub>2</sub> gespült und schliesslich das in F absorbierte Kohlendioxyd als Bariumcarbonat gefällt, das quantitativ abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz bei 115° getrocknet wurde. Nach Einsetzen eines frischen Absorptionsgefäßes F hat man die Prozedur zur Gewinnung der zweiten CO<sub>2</sub>-Fraktion wiederholt. Für die Totaldecarboxylierungen wurde die Reaktionszeit auf mehr als 12 Halbwertszeiten, d. h. 3½–4½ Std. ausgedehnt. Die betriebsbereite Apparatur, inklusive die verwendete Lauge, hat man mehrmals auf Abwesenheit eines Blindwertes und «memory»-Effektes kontrolliert. Fällungen, Filtrationen und Trocknen des Bariumcarbonats sowie das Herstellen der Bariumcarbonat-Platten (31,8 mg/cm<sup>2</sup>) wurden bei allen Experimenten stets genau gleich ausgeführt. Beim Auszählen der stets mit derselben Blende versehenen Platten wurde auf gute Konstanz der Zählbedingungen geachtet. Von jeder Bariumcarbonatprobe hat man zwei Platten hergestellt, die auf einen Standardfehler von ± 0,25% ausgezählt wurden.

*Enolmethyläther des Phenylxolessigsäure-dimethylesters (I).* 2,45 g Phenylxolessigsäure-dimethylester in 25 ml Methanol versetzte man während 5 Std. bei 20° tropfenweise mit ätherischer Diazomethanlösung, bis die jeweils auftretende schwache Gelbfärbung längere Zeit bestehen blieb. Nach dem Ausschütteln mit 5-proz. Sodalösung und üblicher Aufarbeitung wird der Enoläther bei 105–110° (Luftbad)/0,02 Torr destilliert und anschliessend aus Äther-Pentan umkristallisiert. Smp. 60,5–61,5°; Ausbeute 85%. Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{13}H_{14}O_6$  Ber. C 62,39 H 5,64 OCH<sub>3</sub> 37,20%  
(250,24) Gef. „ 62,41 „ 5,44 „ 37,54%

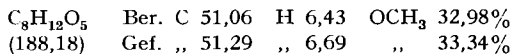
47) J. UNTERZAUCHER, Mikrochem. 1956, 822.

Versuch Nr.	umgesetzter Bruchteil f	relative Aktivität des BaCO <sub>3</sub> = $\frac{N_x}{N_{x0}}$	k <sup>14</sup> /k <sup>12</sup>
1, 3, 5, 7	1,00 (Gef. 0,997)	1,00 ± 0,02	
2	0,170	0,911	0,90 <sub>3</sub>
(2')	(0,178)	(0,955)	
2+2'	0,348	0,934	0,91 <sub>9</sub>
4	0,266	0,941	0,93 <sub>2</sub>
(4')	(0,240)	(0,960)	
4+4'	0,506	0,950	0,92 <sub>9</sub>
6	0,273	0,965	0,95 <sub>9</sub>
(6')	(0,230)	(0,995)	
6+6'	0,503	0,979	0,95 <sub>7</sub>
8	0,158	0,913	0,90 <sub>6</sub>
(8')	(0,230)	(0,983)	
8+8'	0,388	0,954	0,94 <sub>2</sub>
Gewogenes Mittel 0,93 ± 0,02*) <sup>48)</sup>			
*) 95% Vertrauensgrenze			

Der Enoläther spaltet beim Erhitzen nur sehr langsam Kohlenmonoxyd ab, wie aus folgenden Experimenten hervorgeht:

Versuch Nr.	mg Enoläther	Bad-temp.	Erhitzungs-dauer	mg BaCO <sub>3</sub> aus CO (%)	mg BaCO <sub>3</sub> aus CO <sub>2</sub> (%)
1	182 in 3 ml Diphenyläther .	180°	10 Std.	13 (9,1)	0,8 (0,6)
2	217 in 3 ml Diphenyläther .	180°	10 Std.	14 (8,2)	1,2 (0,7)
3	205 ohne Lösungsmittel . . .	250°	10 Std.	2 (1,2)	3 (1,9)

*Decarbonylierungsversuche mit Dimethyloxalessigsäure-dimethylester.* Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von SCHREIBER<sup>49)</sup> hergestellt und durch mehrfache Vakuumdestillation gereinigt.  $n_D^{25} = 1,4264$ ; Sdp. 95–97°/15 Torr.



Versuch Nr.	mg Dimethylverbindung	Bad-temp.	Erhitzungs-dauer	mg BaCO <sub>3</sub> aus CO (%)	mg BaCO <sub>3</sub> aus CO <sub>2</sub> (%)
1	334 in 3 ml Diphenyläther .	175°	8 Std.	2,1 (0,6)	1,5 (0,4)
2	314 in 3 ml Diphenyläther .	250°	8 Std.	8 (2,4)	6 (1,7)
3	852 ohne Lösungsmittel . . .	250°	8 Std.	17 (1,9)	11,8 (1,3)

<sup>48)</sup> Bei der Berechnung des Mittels wurden die Einzelwerte für den Isotopieeffekt aus den kumulativen Versuchen mit dem Gewicht 1/√2 diejenigen aus den ersten Fraktionen mit dem Gewicht 1 eingesetzt.

<sup>49)</sup> J. SCHREIBER, Bull. Soc. chim. France 1952, 61.

Aus dem Versuch 3 liess sich durch Hochvakuumdestillation bei 60–70° (Luftbad) der Ester zum grossen Teil unverändert zurückisolieren (Kontrolle durch korrekte Analyse und IR.-Spektrum).

### Zusammenfassung

Es wird die Synthese von Phenyloxalessigsäure-[1-<sup>14</sup>C]-dimethylester beschrieben. Der radioaktive Ester geht beim Erhitzen in inaktiven Phenylmalonsäure-dimethylester und radioaktives Kohlenmonoxyd über, das somit der, der Ketogruppe benachbarten Carbomethoxygruppe entstammt. Die Decarbonylierung zeigt bei 150° einen intermolekularen Isotopeneffekt  $k^{14}/k^{12} = 0,93 \pm 0,02$ . Für diese Reaktion wird auf Grund dieser und anderer Beobachtungen ein möglicher Mechanismus diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

## 278. Cyclisation des *trans*-Geraniumsäure-methylesters mit Jod

von P. A. Stadler und P. Oberhänsli

(26. IX. 59)

In verschiedenen neueren Arbeiten über die Biogenese der cyclischen Terpene und der Steroide<sup>1)2)</sup> wurde wiederholt eine oxydative Cyclisation von aliphatischen Polyenen, wie Squalen, zu cyclischen Derivaten als wesentlicher Reaktionsschritt postuliert, wobei das Ion OH<sup>+</sup> formal als Cyclisationsinitiator vorgeschlagen wurde. Im Zusammenhang mit dieser Hypothese schien es von Interesse, nach einer analogen Reaktion *in vitro* zu suchen.

Auf Grund der Erfahrungen, die man auf dem Gebiete der heute ziemlich gut bekannten säurekatalysierten Cyclisation von Polyenen<sup>1)2)3)</sup> gemacht hatte, scheinen aus Analogiegründen folgende Eigenschaften für den Initiator einer solchen oxydativen Cyclisation wesentlich zu sein: Das Cyclisationsreagens muss mit Doppelbindungen reversibel zu einem kationoiden System reagieren können, und dieses Kation muss dann seinerseits zu einer weiteren Reaktion mit Doppelbindungen befähigt sein. Es ist nun bekannt, dass Jod mit Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>4)</sup> sowie mit Olefinen<sup>5)</sup> reversibel zu Komplexen reagiert. In der

<sup>1)</sup> L. RUZICKA, *Experientia* **9**, 357 (1953); A. ESCHENMOSER, L. RUZICKA, O. JEGER & D. ARIGONI, *Helv.* **38**, 1890 (1955).

<sup>2)</sup> G. STORK & A. W. BURGSTAHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5068 (1955).

<sup>3)</sup> R. HELG, F. ZOBRIST, A. LAUCHENAUER, K. BRACK, A. CALIEZI, D. STAUFFACHER, E. ZWEIFEL & H. SCHINZ, *Helv.* **39**, 1269 (1956); G. GAMBONI, H. SCHINZ & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **37**, 964 (1954); P. A. STADLER, A. NECHVATAL, A. J. FREY & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 1373 (1957); P. A. STADLER, A. ESCHENMOSER, H. SCHINZ & G. STORK, *Helv.* **40**, 2191 (1957).

<sup>4)</sup> H. A. BENESI & I. H. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).

<sup>5)</sup> D. R. LONG & R. W. NEUZIL, *Analyt. Chemistry* **27**, 1110 (1955); L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 458 (1952); S. FREED & K. M. SANCIER, *ibid.* **74**, 1273 (1952).