

**Diss. Nr. 4489**

**Beitrag zur thermischen  
und basenkatalysierten Reaktivität  
von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren**

ABHANDLUNG

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

**RENATUS WIEDMER**

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 17. Januar 1940  
von Diepflingen (Kt. Basel-Land)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. H. Zollinger, Referent  
Prof. Dr. P. Pino, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1970

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

Für die Untersuchung der thermischen und basenkatalysierten Reaktivität  $\beta, \gamma$ -ungesättigter Carbonsäuren wurden die Synthese von 2-Methyl-4-phenyl-3-penten-1-säure und deren Trennung in die geometrischen E- und Z-Isomeren (71) und (72) durchgeführt. Verschiedene Versuche zur Racematspaltung von (71) zeigten, dass die Säure am besten über diastereomere  $\alpha$ -Phenyläthylamide in Enantiomere aufgetrennt werden könnte.

Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des basenkatalysierten H/D-Austausches von (71) und (72) und der analogen Methylester (84) und (85) in Methanol und Natriummethylat als Base bestimmt. Der E-Ester tauschte aus sterischen Gründen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ca. 15 mal, bei  $0^{\circ}\text{C}$  ca. 6 mal bzw. die E-Säure bei  $60^{\circ}\text{C}$  ca. 3 mal schneller aus als der Z-Ester bzw. die Z-Säure. Extrapolation der Austauschgeschwindigkeiten von (84, 85) auf  $60^{\circ}\text{C}$  zeigte, dass der E-Ester ca.  $1,7 \cdot 10^5$  mal bzw. der Z-Ester ca.  $3,4 \cdot 10^5$  mal rascher reagierten als die entsprechenden Säuren. Die gleichen extrapolierten Werte ergaben für den ungesättigten E- bzw. Z-Ester eine Beschleunigung um das  $1,3 \cdot 10^3$ - bzw.  $7,7 \cdot 10^2$ -fache gegenüber dem gesättigten 2-Methyl-4-phenylbuttersäuremethylester. Der  $\alpha$ -Methylsubstituent bewirkte bei  $60^{\circ}\text{C}$  Verminderung der Reaktivität der E- bzw. Z-Säure um das  $2,7 \cdot 10^3$ - bzw.  $9,3 \cdot 10^3$ -fache im Vergleich mit trans-4-Phenyl-3-buten-1-säure.

Schliesslich wurden noch Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage der basenkatalysierten Isomerisierungsreaktion von (84) und (85) ermittelt. Letztere lag wegen der 1,3-Wechselwirkung der 2,4-Substituenten und der dadurch bedingten sterischen Mesomeriehemmung bei  $60^{\circ}\text{C}$  zu 76% auf der Seite des E-Esters (84). Die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Strukturisomeren waren nicht nachweisbar.

Die thermische Fragmentierung der racemischen Säuren (71) und (72) ergab neben anderen Produkten erwartungsgemäss cis- und trans-2-Phenyl-3-penten (91b) und (91a). Letztere wurden auf unabhängigem Weg hergestellt und aufgetrennt. Ausgehend von E-Säure (71) bzw. Z-Säure (72) resultierten 90% (91a) und 10% (91b) bzw. 96% (91a) und 4% (91b).