

fehlt. Daraus folgt, daß die N-C-2-Bindung im Kation $(3) \leftrightarrow (3a)$ Doppelbindungscharakter annehmen und die Bredtsche Regel im Fall energiereicher Zwischenprodukte durchbrochen werden kann.

Über den Einfluß des Nucleophils auf konkurrierende β -Eliminierung und S_N2 -Substitution

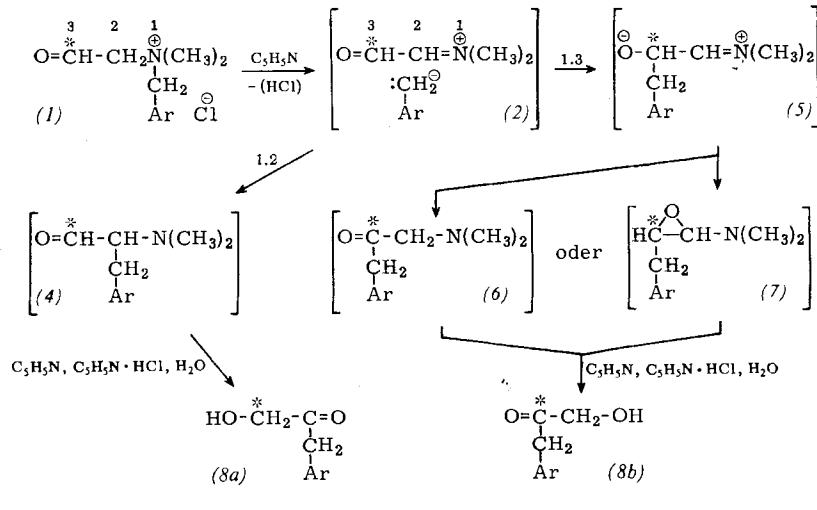
R. F. Hudson (Vortr.) und G. Klopman, Genf (Schweiz)

Die Reaktion von β -Phenyl-äthylbromid und Natriumphenolat/Phenol in alkoholischer Lösung führt zu etwa gleichen Ausbeuten an Äther (1) und Olefin (2). Die Eliminierung ist allgemein basenkatalysiert (wie für einen synchronen

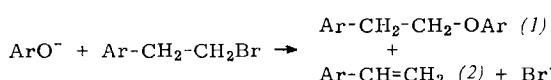
Über den Mechanismus anionoider Umlagerungen. — Eine Stevens-1.3-Umlagerung

E. F. Jenny (Vortr.) und K. Schenker, Basel (Schweiz)

Das in der Carbonylgruppe mit ^{14}C markierte Ammoniumsalz (1) gibt beim Erwärmen in feuchtem Pyridin die radioisomeren Hydroxyketone (8a) und (8b) im Verhältnis 57:43. Den ungewöhnlichen Verlauf dieser Umlagerung erklären wir mit dem Auftreten des Ionenpaares (2) [3] als Zwischenprodukt. Das Carbanion von (2) kann sich an die beiden elektrophilen Zentren C-2 und C-3 des Kations anlagern. Im ersten Fall entsteht das normale Stevens-1.2-Umlagerungsprodukt, der Aminaldehyd (4), im zweiten Fall durch 1.3-Verschiebung über das Zwitterion (5) das Aminoketon (6) oder das



E2-Mechanismus zu fordern) [1]. Bei hoher Phenolkonzentration können eine Olefinbildung durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -Ionen vernachlässigt und die simultanen S_N2 - und E2-Reaktionen des Phenolat-Ions verfolgt werden. Die Olefinausbeute steigt mit dem pK_a -Wert des Phenols.



Für verschiedene Alkylbromide wurden die Geschwindigkeitskonstanten k für die Substitution und Eliminierung bestimmt und gemäß der Brönsted-Gleichung, $\log k = \alpha \cdot \text{pK}_a + \text{const.}$, gegen die pK_a -Werte der Phenole aufgetragen. Wir glauben, daß die α_S - und α_E -Werte (für Substitution bzw. Eliminierung) ein Maß für die im Übergangszustand gebildete Bindung sind (siehe Tab. 1).

Während α_S auf eine Substitution am β -C-Atom nicht sehr empfindlich ist, erhöht sich bei der β -Eliminierung α_E — und

Oxyd (7). Verbindungen dieser Art können jedoch nicht isoliert werden, weil sie mit Pyridin und anderen Aminen weiterreagieren [4]. So erhielten wir in Gegenwart von Anilin das unter den Versuchsbedingungen verhältnismäßig stabile p -Nitrobenzyl-anilinomethylketon [(6) mit $\text{Ar} = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ und mit $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ statt $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. In Abwesenheit primärer Amine kann Wasser deren Rolle übernehmen: es entsteht das Hydroxyketon (8) mit 40–50% Ausbeute. Bei all diesen Umlagerungen bleibt das Kohlenstoffskelett intakt [4]. Deshalb ist es erlaubt, aus der ^{14}C -Verteilung in (8) zu schließen, daß die gewöhnliche Stevens-1.2-Umlagerung von einer bisher noch nicht beobachteten Stevens-1.3-Umlagerung begleitet ist.

Eine nachträgliche Isomerisierung der Endprodukte (8a) und (8b) wurde experimentell ausgeschlossen. Durch Protonierung des Carbanions in (2) entsteht in irreversibler Reaktion p -Nitrotoluol (3) als Nebenprodukt (12%; aus der Isotopenverdünnung bestimmt).

Tabelle 1. Beobachtete α_S - und α_E -Werte [*].

	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHBr}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
α_S	0,27	0,36	0,37	0,35	—
α_E	0,39	—	—	0,56	0,72

damit die Bindung über den β -ständigen Wasserstoff — mit der Möglichkeit zur Konjugation im primär entstehenden Carbanion. Die Änderung von α_E zeigt den gleichen Gang wie der primäre Isotopie-Effekt für die Hofmann-Eliminierung bei entsprechenden Tetraalkylammonium-Salzen [2]. Beide Reaktionen liefern also übereinstimmende Aussagen für den Übergangszustand bei der β -Eliminierung.

[1] R. F. Hudson u. G. Klopman, J. chem. Soc. (London) 1964, 5.

[*] Berechnet aus den Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für 0,1 M Lösungen. Folgende Phenole $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ wurden untersucht: $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$, CH_3 , H , Br , CH_3CO und NO_2 .

[2] H. Simon u. G. Müllhofer, Chem. Ber. 97, 2202 (1964).

Der Ionenpaarmechanismus der Stevens-Umlagerung fügt sich zwangsläufig in das Bild der übrigen anionoiden 1.2-Umlagerungen ein. Wie die Wittig-Umlagerung [5, 6], die Gro-

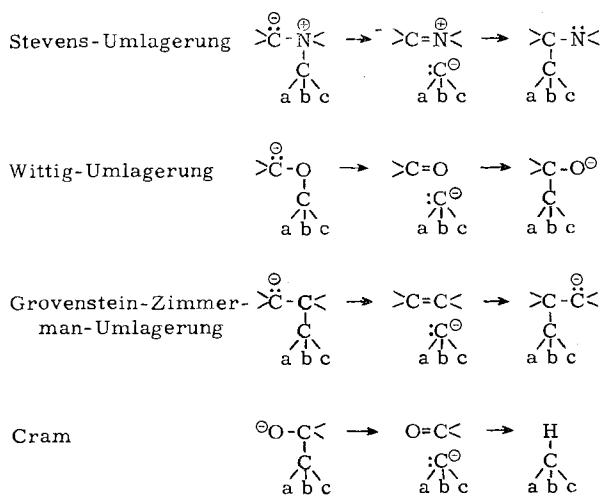
[3] E. F. Jenny u. J. Druey, Angew. Chem. 74, 152 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 155 (1962).

[4] K. L. Nelson, J. C. Robertson u. J. J. Duvall, J. Amer. chem. Soc. 86, 684 (1964); C. L. Stevens, R. D. Elliott, B. L. Winch u. I. L. Klundi, ibid. 84, 2272 (1962).

[5] U. Schöllkopf u. W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961); U. Schöllkopf u. D. Walter, ibid. 654, 27 (1962); P. T. Lansbury u. V. A. Patterson, J. Amer. chem. Soc. 84, 4295 (1962); J. org. Chemistry 27, 1933 (1962).

[6] t -Alkyläther könnten auch radikalisch umlagern: P. T. Lansbury u. J. D. Sidler, Tetrahedron Letters 1965, 691.

venstein-Zimmermann-Umlagerung [7, 8] und die von Cram [9] untersuchte thermische Zersetzung von Alkoholaten folgt auch die Stevens-Umlagerung einem S_{E1} -Mechanismus. Die Natur der Zwischenprodukte kann den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen befriedigend erklären. Ein möglicher



S_{Ni} -Mechanismus für anionoide 1,2-Wanderungen ist bis jetzt nur bei Arylverschiebungen gefunden worden [7]. Wandert dagegen ein gesättigtes Kohlenstoffatom, so scheint Fragmentierung und Rekombination (S_{E1}) bevorzugt zu sein.

Wasserstoff- und Elektronen-Übertragung bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff

Th. Kaden und S. Fallab (Vortr.), Basel (Schweiz)

Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-Ionen autoxydieren in saurer wäßriger Lösung nur äußerst langsam. Eine meßbare Autoxydation beobachtet man erst mit dem Auftreten hydrolyserter Partikeln wie V(OH)_2^+ im Falle des Vanadium(III). Die Annahme einer Wasserstoff-Übertragung auf den oxydierenden Sauerstoff, bei der in einem Schritt VO_2^+ bzw. VO_2^+ gebildet wird, drängt sich daher auf.



Das eingehende Studium der Autoxydation eines VO_2^+ -Chelats mit α -Picolinsäure in verschiedenen pH-Bereichen ergab die folgenden Resultate: In schwach saurer Lösung liegt das Chelat $\text{VO}(\text{Pi})_2$ vor ($\text{Pi} = \alpha$ -Picolinat), dessen Reaktionsfähigkeit gegenüber molekularem Sauerstoff äußerst gering ist. Für die scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante kann eine obere Grenze angegeben werden: $k \leq 0,14 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (25°C). Für eine Wasserstoff-Übertragung besteht hier keine Möglichkeit. Daß auch eine Oxydation unter Elektronen-Übertragung langsam sein muß, wird verständlich, wenn man – bei Festlegung der VO-Bindungssachse als z-Achse – annimmt, daß sich das eine d-Elektron des Zentralions in d_{xy} aufhält. Ein direkter Elektronen-Übergang auf das in der noch freien Koordinationsstelle in trans-Stellung zur VO-Gruppe befindliche O_2 -Molekül ist dann aus Symmetriegründen erschwert.

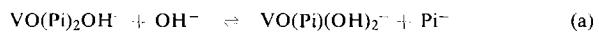
Ebenso ist verständlich, daß das hydrolysierte Ion $[\text{VO}(\text{Pi})_2\text{OH}]^-$ nur langsam mit O_2 reagieren kann ($k \leq$

[7] E. Grovenstein, jr. u. G. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. 85, 3305 (1963); E. Grovenstein, jr. u. L. C. Rogers, ibid. 86, 854 (1964).

[8] H. E. Zimmerman u. F. J. Smentowski, J. Amer. chem. Soc. 79, 5455 (1957); H. E. Zimmerman u. A. Zweig, ibid. 83, 1196 (1961).

[9] D. J. Cram et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 5785 (1959) und vorangehende Veröffentlichungen.

$1,4 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$), da hier alle 6 Koordinationsstellen besetzt sind. Bei fortschreitender Hydrolyse in schwach alkalischer Lösung nimmt die Geschwindigkeit der Autoxydation proportional $[\text{OH}^-]$ zu. Struktur und Zusammensetzung der hierbei gebildeten Produkte stehen noch nicht endgültig fest. Die Dissoziation von mindestens einem Liganden Pi^- schafft jedenfalls freie Koordinationsstellen, so daß sowohl H-Übertragung als auch e^- -Übertragung auf ein koordinativ gebundenes O_2 -Molekül prinzipiell möglich sind.



Für die Reaktion des nach Gl. (a) gebildeten Hydrolyseprodukts mit O_2 errechneten wir eine scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k = 840 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (25°C). Zur Entscheidung der Frage, ob die Oxydation mit O_2 durch H- oder e^- -Übertragung stattfindet, untersuchten wir die Kinetik in D_2O . Unter Bedingungen, da die Hydrolyse (a) unvollständig ist, beträgt der Isotopenfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 4,1$. Da jedoch unter diesen Bedingungen die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig von $[\text{O}_2]$ ist, muß angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der eigentlichen Umsetzung mit O_2 liegt und der gemessene Isotopeneffekt daher nicht kinetischer Natur ist, sondern auf ein Hydrolysegleichgewicht vom Typ (a) zurückgeführt werden muß.

Ist die Hydrolyse (a) dagegen vollständig, so wird die Geschwindigkeit der Autoxydation vom pH unabhängig aber proportional $[\text{O}_2]$. Unter diesen Bedingungen ermittelten wir einen Isotopenfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 0,92$ (25°C). Die Redoxreaktion zwischen Vanadium(IV) und molekularem Sauerstoff besteht daher sehr wahrscheinlich in einer Elektronen-Übertragung.

Über die Geometrie des Übergangszustands der Claisen-Umlagerung

H. Schmid (Vortr.), A. Habich und G. Frater, Zürich (Schweiz)

Viele Experimente führten zum Postulat, daß die thermische Claisen- und Cope-Umlagerung quasi-cyclische Übergangszustände durchlaufen. Die Geometrie dieser Übergangszustände kann entweder einem Sessel oder einer Wanne ähnlich sein. Doering und Roth haben kürzlich gezeigt [10], daß die Stereochemie der Cope-Umlagerung nicht-cyclischer Systeme einen sesselartigen Übergangszustand erfordert. Über die Stereochemie der Claisen-Umlagerung ist trotz vieler Bemühungen noch wenig bekannt [10]. Neue Experimente sollten näheren Aufschluß geben:

Beim Erhitzen (186°C ; in N,N-Diäthylanilin) von cis- oder trans-4-Methylphenyl-crotyläther resultiert ausschließlich 2-(α -Methylallyl)-4-methylphenol. Werden hingegen cis- und trans-3,5-Dimethylphenyl-crotyläther erhitzt, so entstehen Gemische aus 2-(α -Methylallyl)-3,5-dimethylphenol und 4-Crotyl-3,5-dimethylphenol [11]; aus dem cis-Äther im Verhältnis 9,8:1, aus dem trans-Äther im Verhältnis 3,1:1. Das aus beiden Äthern gebildete 4-Crotyl-3,5-dimethylphenol besteht zu über 95% aus dem trans-Isomeren. Die thermische Umlagerung von cis- und trans-2,6-Dimethylphenyl-crotyläther läßt ein Gemisch aus den stereoisomeren 4-Crotyl-2,6-dimethylphenolen entstehen; aus dem cis-Äther mit einem trans/cis-Verhältnis von 2,2, aus dem trans-Äther mit einem solchen von 9,6. Der beim Versuch mit dem cis-Äther nach 90-proz. Umsatz zurückgewonnene 2,6-Dimethylphenyl-crotyläther enthielt nur 7–8% trans-Äther. Aus den Experimenten kann man schließen, daß Allyl- und Crotylphenyläther in die ortho-Stellung im wesentlichen stereochemisch einheitlich über einen sessel- oder wannenartigen Übergangszustand umlagern. Die sich gegebenenfalls anschließende ortho \rightarrow para-Umlagerung ist nicht mehr unbedingt stereo-

[10] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[11] H. Schmid, Österr. Chem.-Ztg. 65, 109 (1964).