

raturen leiteten Crawford und Cameron^[71] ab, daß der Ringschluß der angenommenen diradikalischen Zwi-

schensstufe sehr viel rascher zu (130) als zum Cyclopenten führt.

Daß die thermische Umlagerung von (132) schneller abläuft als die von (67) ($R=CH_3$, $n-C_3H_7$), kann man mit Konformationseffekten erklären. Die Umwandlung (132) \rightarrow (134) erfordert offensichtlich nur geringe konformelle Änderungen, da die Konformation von (132) im Grundzustand fast die gleiche ist wie im Übergangszustand (133).

Eingegangen am 5. Februar 1968 [A 646]
Übersetzt von Dr. Barbara Schröder, Heidelberg

[71] R. J. Crawford u. D. M. Cameron, Canad. J. Chem. 45, 691 (1967).

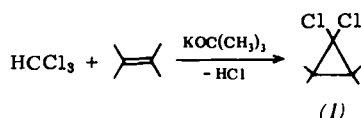
Synthese von Cyclopropyläthern und Cyclopropanolen durch Carben-Übertragung – Acetolyse von Cyclopropyltosylaten^[**]

VON U. SCHÖLLKOPF^[*]

Durch Umsetzung von Chlormethylphenyläther mit Butyllithium in Olefinen erhält man Phenoxycyclopropane. Auf ähnlichem Wege sind, wenngleich in bescheidenen Ausbeuten, 1-Chlor-1-phenoxycyclopropane darstellbar. Alkoxycyclopropane entstehen, wenn man in Gegenwart von Olefinen Dichlormethylalkyläther mit Methyllithium-Lithiumjodid behandelt. (β -Chloräthoxy)cyclopropane lassen sich mit Butyl- oder Äthyllithium oder mit Basen in guten Ausbeuten in Cyclopropanole umwandeln. – Wie Acetolyseversuche mit sterisch definierten Cyclopropyltosylaten ergaben, vollzieht sich die Umwandlung eines Cyclopropylderivates in ein Allylkation in Übereinstimmung mit den von Woodward und Hoffmann sowie DePuy formulierten Regeln. Für die Solvolyse von exo-Bicyclo[n.1.0]-alkyltosylaten werden „halbgeöffnete“ Zwischenstufen postuliert, die eine Mittelstellung zwischen einem Allylkation und einem Cyclopropylkation einnehmen.

1. Einleitung

Angeregt durch kinetische Studien Hines^[1] über den Mechanismus der basischen Halogenoform-Hydrolyse ließen Doering und Hoffmann^[2] Chloroform in Olefinen mit Kalium-tert.-butanolat reagieren und erhielten glatt Dichlorcyclopropane (1).



Damit war der Startschuß zur stürmischen Entwicklung der Carben-Chemie gefallen; zugleich war ein vielfältig abwandelbares Syntheseprinzip erschlossen,

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Symposium über die Chemie kleiner Ringe (Louvain, Belgien, vom 12.–15. September 1967).

[1] J. Hine, J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 (1950), und spätere Arbeiten.

[2] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

die „Carben-Übertragung“, die einen einfachen Zugang zu zahlreichen heterosubstituierten Cyclopropanen^[3] und Cyclopropenen^[3] öffnete und damit der Forschung auf dem Gebiet der kleinen Ringe kräftige Impulse verlieh^[3].

Wenn wir das Verfahren unverbindlich als „Carben-Übertragung“ bezeichnen, so deshalb, weil in den meisten Fällen unklar ist, wie sich der Dreiring bildet. Zwar steht fest, daß intermediär α -Metall- α -halogen-Verbindungen auftreten, doch ist umstritten, ob diese unmittelbar, d.h. carbenoid^[4], mit der Doppelbindung reagieren oder mittelbar über ein Carben (vgl. etwa Schema 1).

[3] Zusammenfassungen: B. Jerosch-Herold u. P. P. Gaspar, Fortschr. chem. Forsch. 5, 89 (1965); E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963); W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959); 73, 161 (1961); H. Kloosterziel, Chem. Weekbl. 59, 77 (1963); W. E. Parham u. E. E. Schweizer, Org. Reactions 13, 55 (1963); W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, London, New York 1964; speziell zur Synthese von Cyclopropenen s. A. W. Krebs, Angew. Chem. 77, 10 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 10 (1965); G. L. Closs in H. Hart u. G. J. Karabatsos: Advances in Alicyclic Chemistry. Academic Press, New York, London 1966, Bd. 1, S. 53.

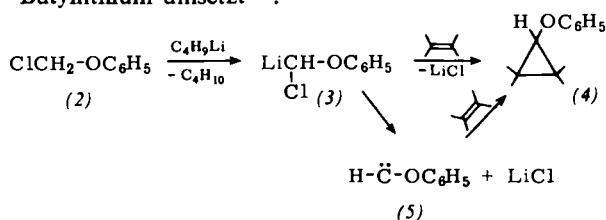
[4] Zur Definition s. G. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964); vgl. ferner W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1 (1965); G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

Die Carben-Übertragung eignet sich vortrefflich zur Synthese von Alkoxy- und Aryloxy-cyclopropanen^[5]. Darüber und über eine ergiebige Cyclopropanol-Synthese wird im ersten Teil dieses Aufsatzes berichtet; der Zweite ist der Acetolyse von Cyclopropylosylaten gewidmet. Ziel dieser Untersuchungen, die wir gegenwärtig mit *Schleyer* und Mitarbeitern (Princeton University) ausführen, ist es, die von *Woodward* und *Hoffmann* sowie *DePuy* formulierten Regeln zur Stereochemie der Umwandlung eines Cyclopropylderivates in ein Allylkation experimentell zu überprüfen.

2. Zu den Synthesen

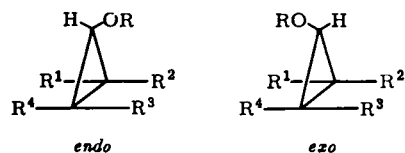
2.1. Phenoxy-cyclopropane

Phenoxy-cyclopropane (4) bilden sich (vgl. Tabelle 1, Spalte 6), wenn man Chlormethylphenyläther (2)^[6] bei -15 bis -20°C in Gegenwart eines Olefins mit Butyllithium umsetzt^[7].



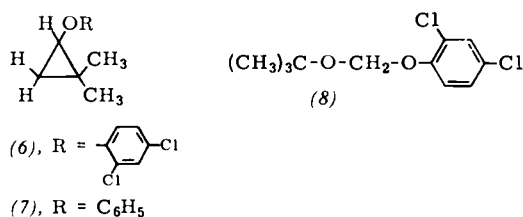
Schema 1. Synthese von Phenoxy-cyclopropanen (4) (mit mechanistischen Alternativen).

Tabelle 1. Dargestellte Cyclopropyläther und Cyclopropanole.

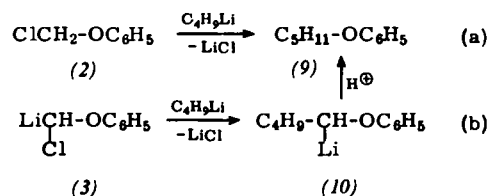


Man darf annehmen (vgl. oben), daß die Reaktion mit einer Metallierung, d.h. einem Wasserstoff-Metall-Austausch einsetzt. Der dabei entstehende Lithium-chlormethylphenyläther (3), eine thermisch ungemein labile Verbindung, die bisher noch nicht abgefangen werden konnte, reagiert dann mit der olefinischen Doppelbindung weiter – entweder carbenoid^[4] oder über Phenoxy-carben (5) als Zwischenprodukt (vgl. Schema 1 und unten).

Soweit bisher untersucht, ist die Synthese auch auf kernsubstituierte Chlormethyläther übertragbar. Beispielsweise liefert die Umsetzung von Chlormethyl-(2,4-dichlorphenyl)äther mit Butyllithium in Isobuten



zu 50 % 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-1,1-dimethylcyclopropan (6)^[7]. Heterocyclische Chlormethyläther sollten analog reagieren.



Schema 2. Mögliche Bildungsweisen für Pentylphenyläther (a) durch Wurtz-Reaktion, (b) durch carbenoide Kopplung.

Neben den Addukten (4) entsteht in geringer Menge Pentylphenyläther (9). Ob dieser durch Wurtz-Reaktion (Schema 2, a)

Olefin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R = C ₆ H ₅ [a]		R = C ₆ H ₅ [b]		R = CH ₃ [b]		R = n-C ₆ H ₁₃ [b]		R = CH ₂ -CH ₂ Cl		R = H
					Ausb. (%)	endo: exo	Ausb. (%)	endo: exo	Ausb. (%)	endo: exo	Ausb. (%)	endo: exo	Ausb. (%)	endo: exo	Ausb. (%)
Isobuten	H	H	CH ₃	CH ₃	65		24		55		79		78		87 [c] 73 [d]
trans-2-Buten	H	CH ₃	H	CH ₃	69		70		52				57		94 [c]
cis-2-Buten	H	CH ₃	CH ₃	H	59	≈ 3,7:1	67	≈ 3:1	49	≈ 7:1			74	≈ 3:1	85 [c]
2-Methyl-2-buten	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	53	≈ 3,1:1	78	≈ 2,1:1					23	≈ 1,4:1	59 [c]
2,3-Dimethyl-2-buten	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	70		68						63		91 [c]
Ketendi-äthylacetal	H	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅											
Äthylvinyl-äther	H	H	H	OC ₂ H ₅					51						
Styrol	H	H	H	C ₆ H ₅											
Butadien	H	H	H	CH=CH ₂					65		76		70		81 [c]
Cyclopenten	H	-(CH ₂) ₃ -	H	H					16	≈ 1:2	20	≈ 1:2	57	≈ 1:2,5	74 [c]
Cyclopentadien	H	-CH=CH-CH ₂ -	H	H					51	≈ 3,8:1	70	≈ 3,8:1	86		
Cyclohexen	H	-(CH ₂) ₄ -	H	H	40	≈ 1:2,4	40	≈ 1:1	31	≈ 1:1,7	36	≈ 1:3,6	48	≈ 1:4	94 [c]
Cyclohepten	H	-(CH ₂) ₅ -	H	H									36	≈ 1:1,5	64 [c]
Cycloocten	H	-(CH ₂) ₆ -	H	H					43	≈ 2:1			65	≈ 1:1,8	93 [c]
p-Dioxen	H	-O-(CH ₂) ₂ -O-	H	H	21	≈ 1:2,4									

[a] Aus ClCH₂-OC₆H₅, C₄H₉Li und Olefin.

[c] Umwandlung von -OCH₂-CH₂Cl in -OH mit C₄H₉Li und folgender Hydrolyse.

[5] Vgl. *H. Groß* u. *E. Höft*, *Angew. Chem.* 79, 358 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 335 (1967).

[6] *H. J. Barber*, *R. F. Fuller*, *M. B. Greene* u. *H. T. Zwartoun*, *J. appl. Chem.* 3, 266 (1953); *C. S. Davis* u. *G. S. Loughheed*, *Org. Syntheses* 47, 23 (1967).

[7] *U. Schöllkopf*, *A. Lerch* u. *J. Paust*, *Chem. Ber.* 96, 226 (1963).

[b] Aus Cl₂CHOR, CH₃Li·LiJ und Olefin.

[d] Umwandlung von -OCH₂-CH₂Cl in -OH mit Base und folgender Hydrolyse.

zustandekommt oder durch carbenoide Umsetzung von Lithiumchlormethylphenyläther (3) mit Butyllithium zum Lithiumpentylphenyläther (10) und anschließende Protonierung (Schema 2, b), sei dahingestellt. Verwendet man Kalium-tert.-butanolat anstelle von Butyllithium, so wird die

Substitution zur Hauptreaktion. Als Beispiel sei die Umsetzung dieser Base mit Chlormethyl-(2,4-dichlorphenyl)-äther (in Cyclohexen) angeführt, die zu 77 % (2,4-Dichlorphenoxy)-tert.-butyloxy-methan (8) liefert [7].

Die Struktur der Phenoxycyclopropane (4) folgt eindeutig aus ihren NMR-Spektren [7]. Beweisend sind die hohen Resonanzfeldstärken der Cyclopropylprotonen [8] sowie die Größe der geminalen [9] und vicinalen [10] Kopplungskonstanten. Als Beispiel sei das Spektrum des 1,1-Dimethyl-2-phenoxycyclopropane (7) herausgegriffen, das dem leicht analysierbaren ABX-Typ [11] angehört (Abb. 1). Mit J_{AB} 5,9 Hz, J_{BX} 3,1 Hz, J_{AX} 6,6 Hz sowie $\nu_X = 6,7 \tau$, $\nu_A = 9,36 \tau$ und $\nu_B = 9,47 \tau$ stimmen das berechnete und das experimentell gefundene Spektrum befriedigend überein. Die chemischen Verschiebungen liegen beträchtlich höher als die entsprechender Wasserstoffatome von offenkettigen Phenylalkyläthern. Der relativ kleine Wert für die geminale Kopplungskonstante J_{AB} läßt auf einen H-C-H-Winkel von $114-118^\circ$ schließen [10], wie er bei Cyclopropanen anzunehmen ist [12].

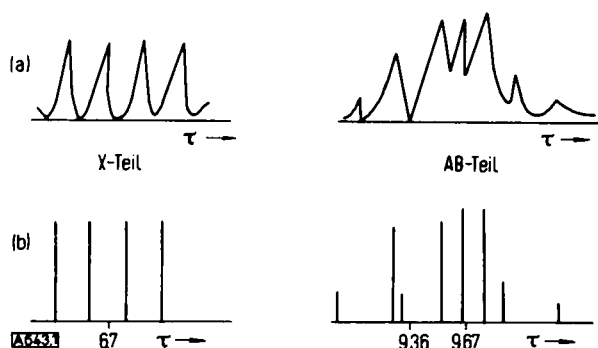


Abb. 1. (a) Beobachtetes, (b) berechnetes NMR-Spektrum der Cyclopropylprotonen von 1,1-Dimethyl-2-phenoxycyclopropan (7).

Mit Olefinen ohne Symmetriezentrum oder Symmetrieachse längs der Doppelbindung bilden sich jeweils zwei Stereoisomere (*exo*- und *endo*-Isomere). Mit *cis*-2-Buten oder 2-Methyl-2-buten entstehen bevorzugt die *endo*-, mit Cyclohexen oder *p*-Dioxen überwiegend die *exo*-Isomeren (vgl. Tabelle 1). Das weist auf ein

[8] Die Ursache der erhöhten Abschirmung von Cyclopropylprotonen ist noch unklar. Möglicherweise rührt sie von einem Ringstrom her, den die relativ beweglichen Bindungselektronen im Magnetfeld bilden; vgl. D. J. Patel, M. E. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 85, 3218 (1963); K. B. Wiberg u. B. J. Nist, ibid. 83, 1226 (1961).

[9] a) Zur Winkelabhängigkeit geminaler Kopplungskonstanten s. H. S. Gutowsky, M. Karplus u. D. M. Grant, J. chem. Physics 31, 1278 (1959). Obwohl gegen diese Beziehung Bedenken geltend gemacht wurden, stimmen die bei Cyclopropanen gefundenen Werte (dem Betrage nach) gut mit den erwarteten (4,5–7 Hz) überein. Vgl. b) J. D. Graham u. M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 84, 2249 (1962); K. B. Wiberg u. B. J. Nist, ibid. 85, 2788 (1963); D. J. Patel, M. E. Howden u. J. D. Roberts, ibid. 85, 3218 (1963); H. M. Hutton u. T. Schaefer, Canad. J. Chem. 41, 684, 1623, 2429 (1963); U. Schöllkopf, G. J. Lehman, J. Paust u. H.-D. Härtl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964).

[10] Zur Winkelabhängigkeit vicinaler Kopplungskonstanten s. M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959); zu den vicinalen Kopplungskonstanten *trans*- und *cis*-ständiger Protonen im Dreiring s. [9b].

[11] Zur Definition vgl. J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1959, S. 98.

[12] Vgl. E. Goldish, J. chem. Educat. 36, 408 (1959).

delikates und nicht leicht durchschaubares Zusammenspiel sterischer und elektronischer Faktoren im Übergangszustand der Cycloaddition hin [13].

Da nach aller Erfahrung [9b] und nach der Theorie [9b] im Dreiring die Spin-Spin-Kopplung *cis*-ständiger Protonen wirksamer ist als die *trans*-ständiger, läßt sich die Konfiguration der Isomeren eindeutig aus ihren NMR-Spektren ableiten. In Abbildung 2 sind (schematisch) die Signale der α -Protonen dargestellt, wobei das Flächenverhältnis der Banden

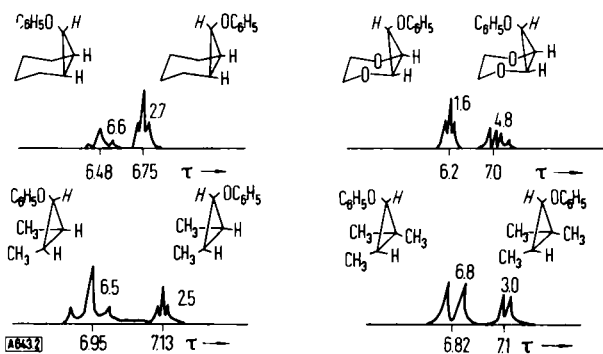


Abb. 2. NMR-Signale der α -Protonen stereoisomerer Phenoxycyclopropane (die Ziffern über den Signalen geben die Kopplungskonstanten in Hz an). ($J_{cis} > J_{trans}$ im Dreiring.)

dem Isomerenverhältnis entspricht. Bei den Addukten an die offenkettigen Olefine ist jeweils das größere der beiden Signale weiter aufgespalten, weshalb man es dem *endo*-Epimeren zuzuordnen hat. Für die Addukte an Cyclohexen und *p*-Dioxen gilt das Umgekehrte.

Abgesehen vom Wasserstoffatom des *p*-Dioxen-Adduktes absorbiert das (*endo*-ständige!) Wasserstoffatom der *exo*-Isomeren jeweils bei höherem Feld (s. Abb. 2). Wie wir vermutet haben [14] und wie neuerdings Longone [15] auch quantitativ zeigen konnte, liegt ein zu einer C-C-Bindung *cis*- bzw. *trans*-ständiges Cyclopropylproton derart im Anisotropiebereich dieser Bindung, daß es verstärkte bzw. verminderte Abschirmung erfährt (Abb. 3). Der Effekt, den wir außer bei Alkoxycyclopropanen (vgl. Abb. 5) auch bei Phenylthio- [16] und Phenylselenocyclopropanen [17] beobachtet haben, kann zu Konfigurationsbestimmungen herangezogen werden, wenn die Kopplungskonstanten nicht aus den Spektren ableitbar sind.

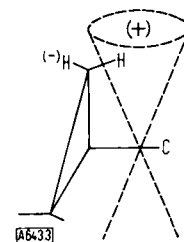


Abb. 3. Cyclopropylprotonen im Anisotropiefeld einer C-C-Bindung (schematisch).

Wie die Versuche mit *cis*- und *trans*-2-Buten verraten, vollzieht sich die Cyclopropan-Bildung *cis*-stereospezifisch. Die produktbildende Spezies weist sich somit als Elektrophil aus. Übereinstimmend damit wird Ketendiäthylacetal mit seiner elektronenreichen Dop-

[13] Vgl. dazu U. Schöllkopf u. H. Görth, Liebigs Ann. Chem. 709, 97 (1967).

[14] a) U. Schöllkopf u. W. Pitteroff, Chem. Ber. 97, 636 (1964); b) U. Schöllkopf u. J. Paust, ibid. 98, 2221 (1965).

[15] D. T. Longone u. A. H. Miller, Chem. Commun. 1967, 447.

[16] U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust u. H.-D. Härtl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964).

[17] U. Schöllkopf u. H. Küppers, Tetrahedron Letters 1963, 105.

pelbindung 16-mal rascher angegriffen als Isobuten (Tabelle 2)^[13]. Allerdings reagiert das gleichfalls nucleophile 2-Methyl-2-buten nur wenig schneller, 2,3-Dimethyl-2-buten sogar langsamer als Isobuten. Die fördernden elektronischen Effekte werden hier offenbar durch hemmende sterische kompensiert oder überspielt. Ähnliches Verhalten, wenngleich weniger deutlich ausgeprägt, hat man auch bei Additionsreaktionen anderer (elektrophiler) Carbene beobachtet^[18].

Tabelle 2. Konkurrenzkonstanten (k_{rel}) der Addition von (3) oder (5) an Olefine (s. dazu Schema 1).

Olefin	Isobuten	Keten-diäthyl-acetal	2-Methyl-2-buten	2,3-Dimethyl-2-buten	Cyclohexen
$k_{rel} (-15^\circ\text{C})$	1	16	1,03	0,45	0,2

Für die Bildung des Dreirings – das gleiche gilt mutatis mutandis auch für die unter 2.2. und 2.3. beschriebenen Synthesen – hat man zwei Mechanismen zu diskutieren (vgl. Schema 1): die carbenoide^[4] Addition von Lithiumchlor-methylphenyläther (3) an die olefinische Doppelbindung und den Verlauf über das Phenoxycarben (5). Da man für beide Zwischenstufen elektrophiles Verhalten annehmen muß^[4],

	Olefin	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(12) Ausb. (%)	Fp (°C)	(12) + CH ₃ OH [b] k_{rel} (80 °C)	(13) + CH ₃ COOH k_{rel} (100 °C)
(a)	Isobuten	CH ₃	CH ₃	H	H	28–43	3–4	66,9	82,5
(b)	trans-2-Buten	H	CH ₃	H	CH ₃	5	—	61,7	65
(c)	cis-2-Buten	CH ₃	H	H	CH ₃	4 [a]	35–36	1	1
(d)	2-Methyl-2-buten	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	42 [a]	ca. –20	34,4	20
(e)	2,3-Dimethyl-2-buten	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	11	34–35	10130	1375

[a] Nur ein Isomeres isolierbar. [b] In Gegenwart von NaOCH₃.

erlaubt der Nachweis der Elektrophilie keine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten. Auch die Resultate einer weiteren Versuchsserie (Tabelle 3), bei der unter vergleichbaren Bedingungen Fluormethyl-, Chlormethyl- und Brommethyl-phenyläther mit Butyllithium in Cyclohexen umgesetzt wurde, bieten keinen präzisen Hinweis. Metalliert man mit LiBr-haltigem Butyllithium, so ist das *endo/exo*-Verhältnis des (jeweils entstehenden) Phenoxynorcarans – und mithin die Selektivität der Zwischenstufe – von der Natur der Abgangsgruppe nahezu völlig unabhängig (Tabelle 3, Spalte 2). Dies spricht auf den ersten Blick für den Carben-Verlauf; denn hier – so könnte man argumentieren – wird das Lithiumhalogenid vor dem produktbildenden Schritt eliminiert und übt demzufolge im Übergangszustand keinen spezifischen Einfluß mehr aus. In Wirklichkeit liegen die Dinge aber verwickelter. Die Invarianz des Isomerenverhältnisses scheint ein Zufallsergebnis zu sein. Setzt man nämlich salzfreies Butyllithium ein, so steigt das Epimerenverhältnis in der Reihe Bromid, Chlorid, Fluorid an (Tabelle 3, Spalte 3). Diesen Befund könnte man eher zugunsten des Carbenoid-Verlaufs [(3) → (4)] interpretieren^[13], doch ist es unwahrscheinlich, daß der Wechsel im Medium einen Wechsel im Mechanismus zur Folge hat.

Tabelle 3. *endo/exo*-Verhältnisse der aus Halogenmethylphenyläthern, Butyllithium und Cyclohexen entstehenden 7-Phenoxynorcarane.

Halogen	mit LiC ₄ H ₉ (LiBr-haltig)	mit LiC ₄ H ₉ (salzfrei)
F	1:2,15	1:6,2
Cl	1:2,45	1:4,8
Br	1:2,1	1:4,3

[18] Vgl. M. Jones jr., A. Kulczycki Jr. u. K. F. Hummel, Tetrahedron Letters 1967, 183, dort weitere Lit.

2.2. 1-Chlor-1-phenoxycyclopropane

1-Chlor-1-phenoxycyclopropane (12) beanspruchen als mögliche Vorstufen für phenoxysubstituierte, d.h. resonanzstabilisierte Cyclopropylkationen Interesse. Man erhält sie (Tabelle 4) – soweit bisher geprüft, allerdings nur in schlechten Ausbeuten und auch nicht mit allen Alkenen – wenn man aus Dichlormethyl-phenyläther (11)^[19] in Olefinen den Chlorwasserstoff mit Kalium-tert.-butanolat abspaltet^[20].

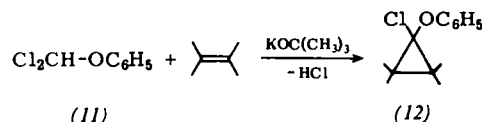
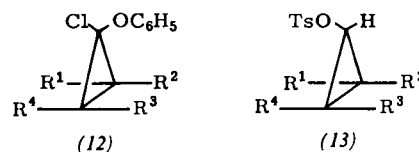


Tabelle 4. Dargestellte 1-Chlor-1-phenoxycyclopropane (12). Vergleich der relativen Solvolysengeschwindigkeiten für die Methanolyse von (12a)–(12e)^[20] und die Acetolyse der Tosylate (13a)–(13e).



Versuche mit Butyllithium, das sich bei der Herstellung der halogenfreien Phenoxycyclopropane (4) gut bewährte, führten hier nicht zum Ziele; sie lieferten – gleichgültig ob man mit oder ohne Olefin arbeitete – ein komplexes Gemisch, aus dem sich folgende Verbindungen isolieren ließen^[21]: *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-1,2-diphenoxyäthylen, *cis*- und *trans*-1-Chlor-1,2-diphenoxy-1-hexen, (1-Butyl)pentylphenyläther sowie *trans*-4-Nonen. Offenbar reagiert der als Zwischenprodukt anzunehmende Lithiumdichlormethyl-phenyläther (Li(Cl₂)–OC₆H₅) carbenoid bevorzugt mit sich selbst oder mit anderen in der Lösung befindlichen Lithiumorganen. Das Produktverhältnis hängt von den Versuchsbedingungen ab, mit drei Äquivalenten Butyllithium beispielsweise entsteht *trans*-4-Nonen zu 82%^[21]. Ob dieser Reaktion, die auch auf andere Lithiumalkane übertragbar ist, Bedeutung als Olefinsynthese zukommt^[22], werden weitere Versuche zeigen müssen.

Bei den Versuchen mit *cis*-2-Buten und 2-Methyl-2-buten konnte jeweils nur ein Isomeres gefaßt werden – vermutlich die „*endo*-Chlor“-Form (12c) bzw. (12d). Diese Konfigurationszuordnung stützt sich auf die Methanolyse-Konstanten der Verbindungen, die sich untereinander – und von den übrigen Gliedern der Reihe – um ähnliche Faktoren unterscheiden wie die Acetolyse-Konstanten der entsprechenden (konfigura-

[19] H. Laato u. P. Lehtonen, Suomen Kemistilehti 1964, 169.

[20] E. Ruban, Dissertation, Universität Göttingen, 1968.

[21] E. Ruban, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1966.

[22] Analogien s. K. D. Berlin u. B. S. Rathore, Tetrahedron Letters 1964, 2547; V. Franzen u. L. Fikentscher, Chem. Ber. 95, 1958 (1962).

tiv gesicherten) Cyclopropyltosylate (13) (vgl. Tabelle 4). Möglicherweise fallen die *exo*-Isomeren, die nach der Woodward-Hoffmann-DePuy-Regel (vgl. unten) thermolabiler sein sollten als die *endo*-Epimeren, bei der Aufarbeitung bevorzugt der Vernichtung anheim. Der scharfe Schmelzpunkt (vgl. Tabelle 4) sowie die Gerade im $\ln \frac{V_0 - V_\infty}{V_t - V_\infty}$ / Zeit-Diagramm der Methanolyse (Abb. 4) bürgen für die Isomerenreinheit der beiden Präparate.

Weil die relativen Solvolysengeschwindigkeiten in beiden Serien parallel laufen und weil andererseits für die Acetolyse der Tosylate (13a)–(13c) der Synchronmechanismus gesichert ist (vgl. unten), möchten wir annehmen, daß sich auch bei der (zu Allylverbindungen bzw. Dienen führenden^[20]) Methanolyse der Chloride (12a)–(12c) Ionisation und Ringöffnung synchron vollziehen. Offenbar reicht der mesomere Effekt eines Phenoxy-Sauerstoffatoms nicht aus, um das Energieniveau eines Cyclopropylkations unter dasjenige des entsprechenden Allylkations zu senken^[20].

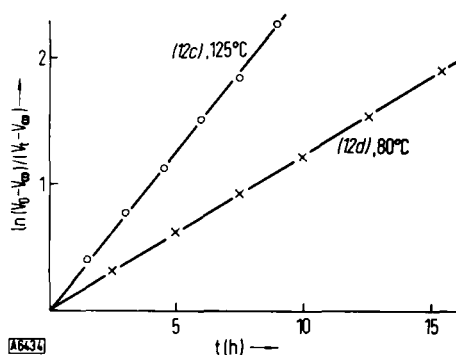


Abb. 4. Kinetik der Methanolyse von (12c) und (12d) [20] (in Gegenwart von überschüssigem Natriummethylat). V = ml wäßriger HCl-Lösung bei der Titration aliquoter Proben.

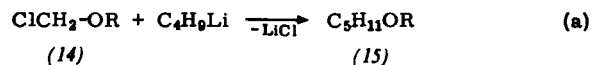
2.3. Alkoxy-cyclopropane

Zum Unterschied von den Chlormethylaryläthern reagieren Chlormethylalkyläther (14) mit *n*-Butyllithium nicht metallierend, sondern substituierend^[14a] (Schema 3, a). Der Austausch von Phenyl gegen Alkyl setzt die Acidität der Methylenwasserstoffatome herab und erhöht zugleich die Austauschfreudigkeit des Halogens^[23].

Lithiumchlormethylalkyläther (16) bilden sich aber – wenigstens zu ca. 50 % – wenn man das voluminösere *tert*.-Butyllithium einsetzt. Bei der Metallierung in Olefinen lassen sich Alkoxy-cyclopropane (17) in Ausbeuten bis zu ca. 60 % isolieren^[14a] (vgl. Schema 3, b).

Als präparative Methode zur Synthese von (17) ist das Verfahren allerdings nicht empfehlenswert. *tert*.-Butyllithium ist ein unerfreuliches Reagens, das Solventien zersetzt und mit Olefinen reagiert, wobei lästige Nebenprodukte entstehen. Es galt daher, eine schonendere Methode für die Herstellung der metallierten Halogenäther (16) zu finden.

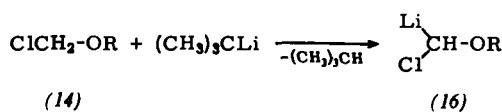
[23] Nach H. Böhme u. A. Dörries, Chem. Ber. 98, 719 (1965), solvolysieren Chlormethylaryläther langsamer als Chlormethylalkyläther. Bei den hier anzunehmenden S_N2-Substitutionen dürften die Reaktivitätsunterschiede allerdings kleiner sein.



(14)

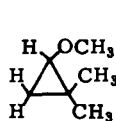
(15)

R = Alkyl

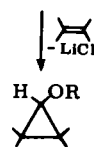


(14)

(16)



(17a), 32%



(17)

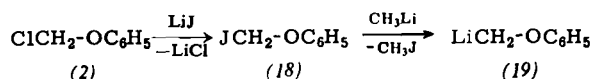
(17b), R = CH₃, 34%, *endo:exo* ≈ 1:4

(17c), R = C₄H₉, 37%, *endo:exo* ≈ 1:4,5

(17d), R = (CH₃)₂CH, 55%, *endo:exo* ≈ 1:7

Schema 3. Umsetzung von Chlormethylalkyläthern (a) mit *n*- und (b) mit *tert*.-Butyllithium in Olefinen.

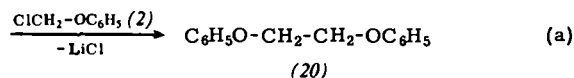
Einen Fingerzeig, wie dieses Ziel erreichbar sein könnte, bot folgende Beobachtung^[24]: Als man Chlormethylphenyläther (2) mit Methyllithium (statt Butyllithium) in Isobuten umsetzte, entstand nicht 1,1-Dimethyl-2-phenoxy-cyclopropan (7), sondern überraschenderweise 1,2-Diphenoxyäthan (20). Da das verwendete Methyllithium aus Methyljodid hergestellt worden war, also ein mol Lithiumjodid enthielt, lag folgende Deutung nahe (vgl. Schema 4, a): Durch nucleophilen Chlor/Jod-Austausch entsteht zunächst Jodmethylphenyläther (18); dieser unterliegt dann einem Halogen-Metall-Austausch mit Methyllithium zum Lithiummethylphenyläther (19), welcher seinerseits mit noch vorhandenem (2) zu (20) weiterreagiert. Träfe diese Deutung zu, dann sollte man [über die Zwischenstufen (22)] zu den gesuchten Lithiumchlorme-



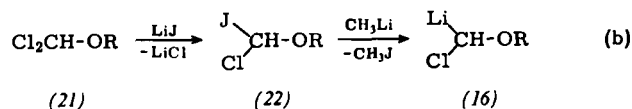
(2)

(18)

(19)



(20)



(21)

(22)

(16)

Schema 4. Bildungsweisen für (a) Diphenoxyäthan (20) und (b) Lithiumchlormethylalkyläther (16) (vgl. Text).

thylalkyläthern (16) gelangen, indem man Dichlormethylalkyläther (21) mit Methyllithium behandelt (vgl. Schema 4, b). Dies ist in der Tat der Fall; tropft man nämlich zur Lösung eines Dichlormethylalkyläthers (21) in einem Olefin bis zum positiven Gilman-Test Methyllithium, so bilden sich Alkoxy-cyclopropane (17) in zum Teil ausgezeichneten Ausbeuten (vgl. Tabelle 1, Spalte 10, 12, 14).

[24] J. Paust, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1963.

thylalkyläthern (16) gelangen, indem man Dichlormethylalkyläther (21) mit Methyllithium behandelt (vgl. Schema 4, b). Dies ist in der Tat der Fall; tropft man nämlich zur Lösung eines Dichlormethylalkyläthers (21) in einem Olefin bis zum positiven Gilman-Test Methyllithium, so bilden sich Alkoxycyclopropane (17) in zum Teil ausgezeichneten Ausbeuten (vgl. Tabelle 1, Spalte 10, 12, 14).

Die Synthese vollzieht sich noch bei $\approx 0^\circ\text{C}$ recht schnell und ist daher auch auf solche Olefine anwendbar, die normalerweise mit lithiumorganischen Verbindungen reagieren, wie etwa Cyclopentadien oder Butadien. Dies sowie die leichte Zugänglichkeit der Dichlormethylalkyläther (21) — man erhält sie aus Ameisensäureestern und Phosphorpentachlorid^[5] — sichert dem Verfahren einen weiten Anwendungsbereich (vgl. Tabelle 1). Nur am Rande sei erwähnt, daß man, ausgehend von Dichlormethylphenyläther (11), auf diesem Wege auch zu Phenoxycyclopropanen (4) gelangen kann^[20] (vgl. Tabelle 1, Spalte 8).

Wie bei den Additionsreaktionen von Lithiumchloromethylphenyläther (3) oder Phenoxycarben (5) läßt auch hier das Isomerenverhältnis der bei den Umsetzungen mit unsymmetrischen Olefinen entstehenden Addukte (vgl. Tabelle 1, Spalte 8, 10, 12) auf ein subtiles Zusammenwirken sterischer und elektronischer Faktoren im Übergangskomplex schließen. Beispielsweise liefert „Methoxycarben“ mit Cyclopenten die *exo*-Form in größerer Ausbeute, mit Cyclopentadien aber die *endo*-Form. Oder: Cycloocten ergibt mit „Methoxycarben“ überwiegend *endo*-Methoxybicyclo[6.1.0]nonan mit „(β-Chloräthoxy)carben“, jedoch hauptsächlich *exo*-(β-Chloräthoxy)-bicyclo[6.1.0]nonan. Bei den offenkettigen Olefinen sind durchweg die *endo*-Additionen bevorzugt.

Wie bei den Phenoxycyclopropanen (4) (vgl. Abb. 2) erlauben auch hier die NMR-Spektren eine eindeutige Konfigurationszuordnung (vgl. Abb. 5). Auf den Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen der α-Wasserstoffatome und ihrer Stellung relativ zu vicinalen C—C-Bindungen sei nochmals hingewiesen.

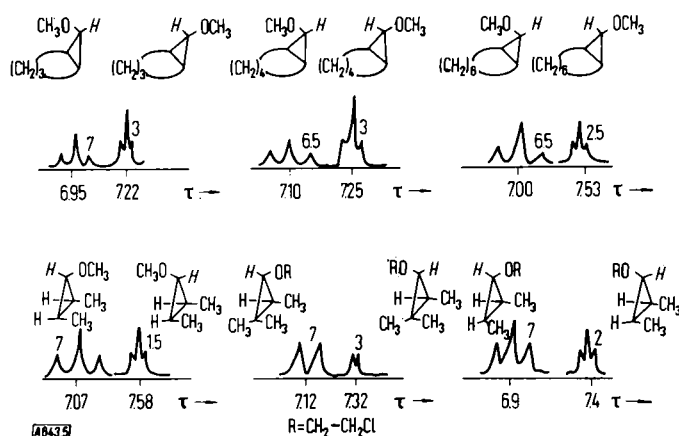
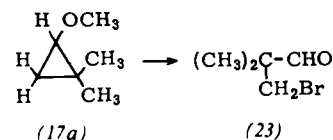


Abb. 5. NMR-Signale der α-Protonen *exo/endo*-isomerer Alkoxycyclopropane (17) (die Zahlen über den Signalen geben die Kopplungskonstanten in Hz an).

Da Cyclopropyläther in ihrer Reaktivität den Enoläthern ähneln sollten, ist zu erwarten, daß sie sich elektrophil leicht aufspalten lassen. Soweit bisher untersucht, scheint dies der Fall zu sein. Beispielsweise



liefert 2-Methoxy-1,1-dimethylcyclopropan (17a) mit Brom in Eisessig zu 83 % β-Brom-pivalinaldehyd (23)^[25], der auf konventionellem Wege nur umständlich und in schlechter Ausbeute zugänglich ist^[25a].

2.4. Cyclopropanole

Es lag nahe, die vorstehend beschriebene Cyclopropyläther-Synthese für die Herstellung (sekundärer) Cyclopropanole (33) einzusetzen, für die ein ergiebiges Darstellungsverfahren fehlte. Das Problem bestand darin, eine geeignete Gruppe R in den Cyclopropyläthern (17) zu finden, die unter so milden Bedingungen vom Sauerstoff abspaltbar ist, daß der Dreiring intakt bleibt. Die β-Chloräthylgruppe hat sich dabei als besonders günstig erwiesen.

Ein Überblick über Cyclopropanol-Synthesen (Schema 5) sei der Besprechung der eigenen Versuche vorangestellt. Das unsubstituierte Cyclopropanol (25) erhält man am einfachsten nach Cottle^[26] durch sukzessive Zugabe von Magnesiumbromid, Eisenchlorid, Äthylmagnesiumbromid und Säure zu (24). Eine von DePuy^[27] stammende Variante dieser Synthese eignet sich gut zur Bereitung von 1-Aryl-cyclopropanolen (27): Dichloraceton wird mit Arylmagnesiumchlorid umgesetzt und das Magnesiumsalz (26) der FeCl₃/Äthylmagnesiumbromid/Säure-Behandlung unterworfen. 1-Alkylsubstituierte Cyclopropanole sind so nur in schlechten Ausbeuten herstellbar. — Ein weiterer Weg zu Cyclopropanolen führt über die Cyclopropylacetate (30); diese sind mit LiAlH₄ oder (besser) mit Methyllithium spaltbar^[27]. Man erhält sie entweder nach Emmons^[28] durch Baeyer-Villiger-Umlagerung der Ketone (28) oder — sehr elegant — nach Freeman^[29] durch Thermolyse von Pyrazol-1-in-3-ylacetaten (29). Dieses Verfahren eignet sich auch zur Darstellung tertiärer Cyclopropanole^[29a]. Die Cyclopropanierung der Vinylacetate nach Simmons und Smith^[27,30] ist prinzipiell möglich, liefert aber schlechte Ausbeuten.

Für die Überführung der (β-Chloräthyl)cyclopropyläther (31) (vgl. Tabelle 1, Spalte 14) in sekundäre

[25] U. Schöllkopf u. J. Paust, unveröffentlicht. Beim Stehen trimerisiert (23); Fp des Trimeren 86–87 °C.

[25a] R. W. Sinclair, persönliche Mitteilung.

[26] J. K. Magrene u. D. C. Cottle, J. Amer. chem. Soc. 64, 484 (1942); C. W. Stahl u. D. C. Cottle, ibid. 65, 1782 (1943).

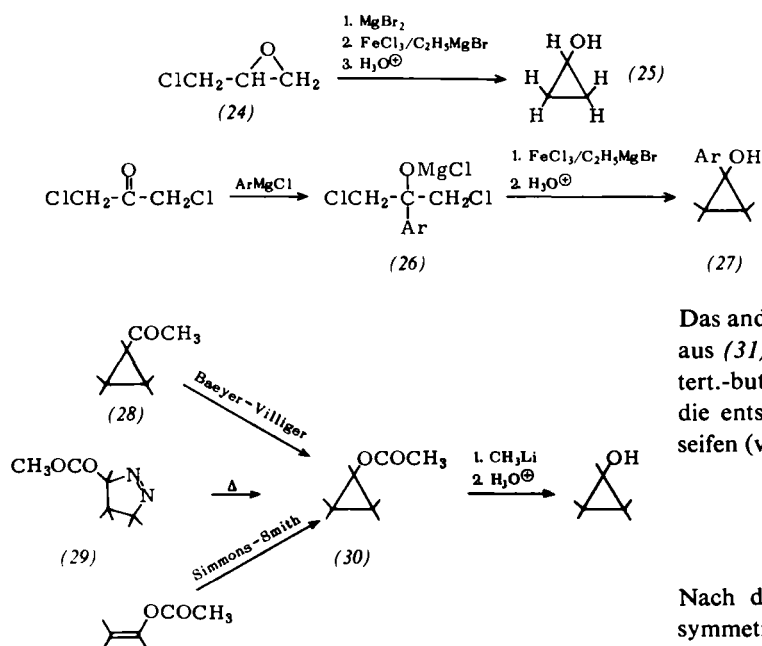
[27] C. H. DePuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers u. R. A. Klein, J. org. Chemistry 29, 2813 (1964); Zusammenfassung: C. H. DePuy, Accounts chem. Res. 1, 33 (1968).

[28] W. D. Emmons u. G. B. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 77, 2287 (1955).

[29] J. P. Freeman, J. org. Chemistry 29, 1379 (1964).

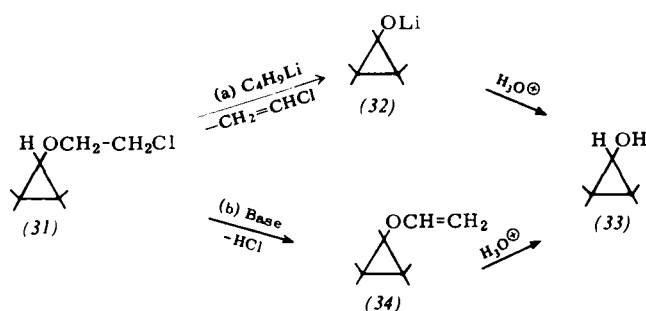
[29a] Vgl. Th. S. Cantrell u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 89, 5868 (1967).

[30] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 81, 4256 (1959).



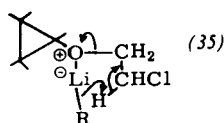
Schema 5. Cyclopropanol-Synthesen.

Cyclopropanole (33) (Tabelle 1, Spalte 16) haben sich besonders zwei Verfahren bewährt^[31]. Bei dem einen setzt man mit Butyllithium (oder Äthyllithium) um, wobei in einem Reaktionsgang (neben Vinylchlorid) Lithiumcyclopropanolate (32) entstehen (vgl. Schema 6, a). Dieses Verfahren, das wir zufällig gefunden haben und für das keine Analogie existiert, liefert gute Ausbeuten und ist einfach auszuführen, weshalb es in den meisten Fällen die Methode der Wahl sein dürfte (vgl. Tabelle 1, Spalte 16, dort Fußnote [c]).



Schema 6. Umwandlung von (β-Chloräthyl)cyclopropyläthern (31) in Cyclopropanole (33).

Der Mechanismus dieser bemerkenswerten Spaltreaktion ist noch unbekannt. Vermutlich wird das lithiumorganische Reagens (R-Li) zunächst koordinativ an das Sauerstoffatom von (31) gebunden, wobei der Komplex (35) entsteht, der im Sinne der Pfeile zerfällt.

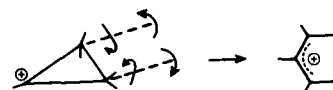


[31] J. Paust u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 77, 262 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 246 (1965); U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak u. H. Schumacher, Chem. Ber. 99, 3391 (1966).

Das andere Verfahren (vgl. Schema 6, b) besteht darin, aus (31) zunächst mit Kaliumhydroxid oder Kaliumtert.-butanolat Halogenwasserstoff abzuspalten und die entstehenden Vinylcyclopropyläther (34) zu verseifen (vgl. Tabelle 1, Spalte 16, dort Fußnote [d]).

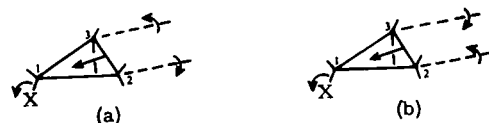
3. Acetolyse von Cyclopropyltosylaten

Nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital-symmetrie^[32a,b] verläuft die electrocyclische Umlagerung eines Cyclopropylkations in ein Allylkation disrotatorisch. Die beiden möglichen Drehrichtungen – im Schema 7 durch zwei Pfeilpaare angedeutet – sind dabei elektronisch gleichberechtigt^[33].



Schema 7. Disrotatorische Umlagerung eines Cyclopropylkations in ein Allylkation [32a].

Vollziehen sich Ionisation und Ringöffnung aber synchron, so soll jene Drehrichtung bevorzugt sein, bei der die zur nucleofugen Abgangsgruppe cis-ständigen Liganden „nach innen“, die trans-ständigen „nach außen“ rotieren (vgl. Schema 8, a). Dies folgt aus vertieften Hückel-Rechnungen^[32], zu denen Hoffmann und Woodward durch eine Beobachtung DePuys angeregt worden sind (vgl. unten).



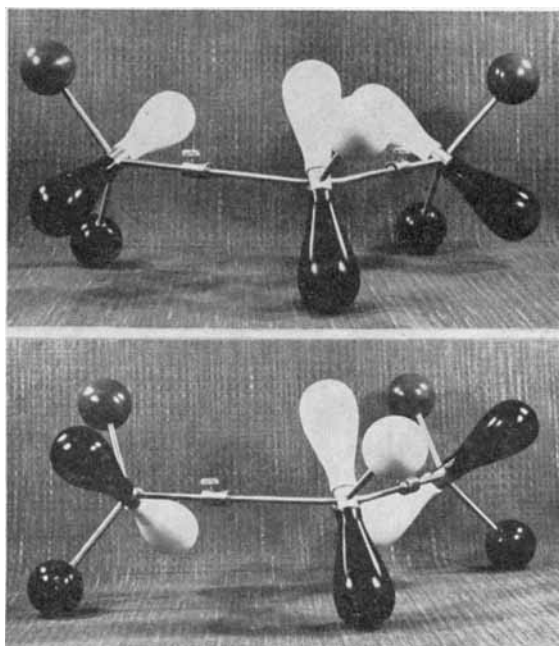
Schema 8. (a) elektronisch günstige, (b) elektronisch ungünstige Disrotation während der mit Ringöffnung gekoppelten Ionisation eines Cyclopropylderivates. X = nucleofuge Abgangsgruppe.

Den Grund hierfür erkennt man am besten aus den in Abbildung 6 dargestellten Molekülmodellen^[34]. Die atomaren Elektronenbahnen an C-1, C-2 und C-3 sind dabei vereinfacht als p-Bahnen angenommen. Das Orbital an C-1 (im Bild vorn) ist schräg gegen den Ring geneigt, womit dem Umstand Rechnung getragen wird, daß an diesem Kohlenstoffatom zu Beginn der Ionisation (annähernd) tetraedrische Konfiguration herrscht. Die Abgangsgruppe X ist weggelassen; man hat sie sich unter C-1 (aber partiell daran gebunden)

[32] a) R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965); H. C. Longuet-Higgins u. W. H. Abrahamson, ibid. 87, 2045 (1965); b) vgl. auch W. Kutzelnigg, Tetrahedron Letters 1967, 4965.

[33] Vgl. dazu die Ergebnisse der Zersetzung stereoisomerer Cyclopropyl-diazoniumionen: W. Kirmse u. H. Schütte, J. Amer. chem. Soc. 89, 1284 (1967); Chem. Ber. 101, 1674 (1968).

[34] Entworfen von W. Kutzelnigg.



A6436

Abb. 6. Molekülmodelle zur Veranschaulichung der Orbitalüberlappung (vgl. Text). Das obere Modell entspricht Fall (a), das untere Fall (b) in Schema 8.

zu denken. Im oberen Modell [Fall (a), Schema 8] ist eine bessere Orbitalüberlappung gewährleistet als im unteren [Fall (b), Schema 8].

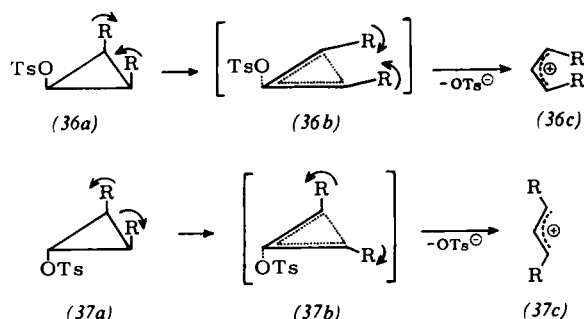
Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir die Cyclopropanole, die wir bei unseren synthetischen Studien in die Hand bekamen (vgl. Abschnitt 2.4.), in ihre Tosylate übergeführt^[31] und deren Acetolyse untersucht^[35, 36]. Die Tosylat-Acetolyse schien uns als Studienobjekt gut geeignet, weil Einzelbeobachtungen bereits erkennen ließen, daß sie sich – unter Bildung von Allylacetaten – nach dem Synchron-Mechanismus abspielt.

Das unsubstituierte Cyclopropyltosylat acetolysiert zwar ca. 10^5 -mal langsamer^[37] als das Cyclohexyltosylat, doch immer noch um einige Größenordnungen schneller als es nach der Schleyer - Foote - Beziehung^[38, 39] solvolysieren sollte, wenn ein Cyclopropylkation durchlaufen würde. *cis*- und *trans*-2-Phenyl - cyclopropyltosylate acetolysieren nach *DePuy*^[40] bei 100 °C ca. 16- bzw. 280-mal schneller als die Stammverbindung, was gleichfalls mit dem intermediären Auftreten eines Cyclopropylkations unvereinbar ist. In diesem Falle sollte die Phenylgruppe infolge ihres -I-Effektes reaktionsverzögernd wirken. *DePuy*^[33] sprach auch bereits den Gedanken aus, daß die unterschiedliche Solvolyserefreudigkeit der beiden Epimeren mit der Drehrichtung der Phenylgruppe zu-

sammenhängen könnte. Seine Vermutung gab, wie bereits erwähnt, Anlaß zu theoretischen Behandlungen des Problems.

3.1. Acetolyse monocyclischer 2,3-dimethyl-substituierter Cyclopropyltosylate^[35]

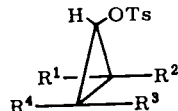
Träfe die Woodward-Hoffmann-DePuy-Regel zu, so sollten die *endo*-Tosylate (36a) ($R = CH_3$) langsamer solvolysieren als die *exo*-Isomeren (37a) ($R = CH_3$), denn die Disrotation „nach innen“ sollte mit einer Pressung der van der Waalsschen Radien im Übergangszustand (36b) verbunden sein, also mit sterischer Hinderung, während die Disrotation „nach außen“, bei der der Übergangszustand (37b) weniger gespannt ist als der Ausgangszustand, sterische Reaktionsförderung genießen sollte (vgl. Schema 9). Außer an den (relativen) Solvolysengeschwindigkeiten sollte die Drehrichtung auch an der Konfiguration der Solvolysprodukte erkennbar sein: Und zwar müßte bei (36a) [über (36c)] *cis*-konfiguriertes Produkt entstehen, bei (37a) [über (37c)] *trans*-konfiguriertes. Allerdings ist dieses Produktkriterium bei der Acetolyse nicht – oder zumindest nur mit Vorbehalt – brauchbar, weil mit nachträglichen Isomerisierungen zu rechnen ist.



Schema 9. Ionisation *endo*- und *exo*-konfigurierter 2,3-disubstituierter Cyclopropyltosylate. (a): Ausgangszustand, (b): Übergangszustand, (c): Zwischenstufe.

Die Acetolysekonstanten lassen deutlich die nach der Woodward-Hoffmann-DePuy-Regel zu erwartende Struktur- und Konfigurationsabhängigkeit erkennen^[41] (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Relative Acetolysekonstanten von methylsubstituierten Cyclopropyltosylaten.

				
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	k _{rel} (150 °C)
H	H	H	H	1 [a]
CH ₃	H	H	CH ₃	18000
H	CH ₃	CH ₃	H	4
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	80
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5500
CH ₃	H	CH ₃	H	260
CH ₃	CH ₃	H	H	330

[a] $k = 6,76 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ [37].

[41] Die k_{rel} -Werte lassen sich überschlägig vorausberechnen mit einer Formel, die den zu erwartenden elektronischen und sterischen Beiträgen der Methylgruppen zum Energieinhalt von Grund- und Übergangszustand Rechnung trägt. Berechnete und gefundene Werte stimmen befriedigend überein. Vgl. [35].

[35] P. v. R. Schleyer, G. W. van Dine, U. Schöllkopf u. J. Paust, J. Amer. chem. Soc. 88, 2668 (1966).

[36] U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, G. W. van Dine u. T. Su, Tetrahedron Letters 1967, 3639.

[37] J. D. Roberts u. V. C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951).

[38] P. v. R. Schleyer u. R. D. Nicholas, J. Amer. chem. Soc. 83, 182 (1961); P. v. R. Schleyer, ibid. 86, 1856 (1964).

[39] C. S. Foote, J. Amer. chem. Soc. 86, 1853 (1967).

[40] C. H. DePuy, L. G. Schnack u. J. W. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 88, 3343 (1966), dort frühere Lit.

Führt man in das Cyclopropyltosylat zwei *cis*-ständige Methylgruppen ein, so hängt ihre Wirkung entscheidend davon ab, ob sie in *endo*- oder *exo*-Position zum austretenden Tosylatrest stehen. Im letzteren Falle ist ihre stabilisierende Wirkung auf den Übergangszustand deutlich erkennbar (Faktor 18000); stehen sie hingegen in *endo*-Position, so wird ihr elektronischer Beitrag nahezu vollständig durch die sterische Hinderung aufgezehrt (Faktor 4). Ersetzt man beim *endo*-2,3-*cis*-Dimethyl-Derivat die 2- und 3-ständigen Wasserstoffatome nacheinander durch Methylgruppen, so steigt die Solvolyserefreudigkeit an, und zwar um den Faktor 20 bzw. ca. 1400. Dies ist verständlich, weil die hinzugekommenen Methylgruppen, die beide nach außen rotieren, den Übergangszustand elektronisch stabilisieren, ohne das Ausmaß der sterischen Hinderung zu erhöhen. Wenn die Einführung der vierten Methylgruppe relativ stärker beschleunigend wirkt als die der dritten, so wohl deshalb, weil das Tetramethylcyclopropyltosylat eine beträchtliche Torsionsspannung aufweist. Daß 2,2-Dimethyl- und *trans*-2,3-Dimethylcyclopropyltosylat nahezu gleichschnell solvolysieren, ist nicht überraschend; in beiden Fällen sind die mit der Ringöffnung verbundenen Spannungsänderungen etwa gleich – eine Methylgruppe rotiert jeweils einwärts, die andere auswärts – und das Ausmaß der Stabilisierung eines zu einem Allylkation führenden Übergangszustandes durch zwei Methylgruppen hängt erfahrungsgemäß nur unwesentlich davon ab, ob beide in α - bzw. γ -Position stehen oder ob sich die eine in α - und die andere in γ -Stellung befindet.

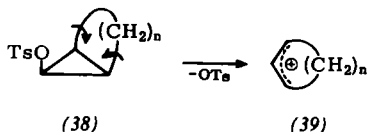
3.2. Acetolyse von *endo*- und *exo*-Bicyclo[n.1.0]alkyltosylaten [36]

3.2.1. *endo*-Reihe

In Tabelle 6 sind die Acetolysekonstanten der *endo*-Bicyclo[n.1.0]alkyltosylate (38) aufgeführt, zusammen mit den isolierten Endprodukten.

Die k_{rel} -Werte sind zwanglos mit dem Reaktionsverlauf (38) \rightarrow (39) vereinbar. In ihnen dürfte sich die Stabilität der *cis*-Cycloalkenylkationen widerspiegeln. Nach Dreiding-Modellen ist das Cyclohexenylkation [$n = 3$ in (39)] so gut wie völlig spannungsfrei, während das Cycloheptenyl- und das Cyclooctenylkation [$n = 4$ bzw. 5 in (39)] sowohl Torsionsspannung als auch transannuläre Spannung aufweisen. Hierin sehen wir die Ursache für den steilen Geschwindigkeitsabfall beim Übergang vom Bicyclo[3.1.0]- zum Bicyclo[4.1.0]-System, wenngleich beim ersteren noch das Nachlassen der Pitzer-Spannung als ionisationsbegün-

Tabelle 6. Relative Acetolysekonstanten und Acetolyseprodukte von *endo*-Bicyclo[n.1.0]alkyltosylaten (38).



(38), $n =$	k_{rel} (100 °C) [a]	isolierte Produkte
3	25000	<i>cis</i> -2-Cyclohexen-1-yl-acetat [b]
4	62	<i>cis</i> -2-Cyclohepten-1-yl-acetat
5	3,1	<i>cis</i> -2-Cycloocten-1-yl-acetat [c]
6	3,5	<i>cis</i> -2-Cyclononen-1-yl-acetat

[a] Bezogen auf Cyclopropyltosylat; $k = 3,89 \times 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ [37].

[b] Dieser Versuch bei 75 °C.

[c] Neben 1,3-Cyclooctadien, das offenbar mit dem Acetat im Gleichgewicht steht.

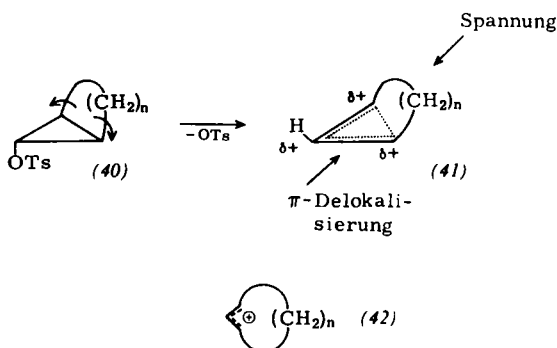
stigender Faktor zu diskutieren ist. Das Cyclononenylkation ist dem Modell nach flexibler als sein sieben- und sein achthgliedriges Homologes. Dies könnte der Grund für die geringfügig erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des Bicyclo[6.1.0]nonyltosylates sein. Weitere Versuche werden zeigen müssen, ob ab $n = 6$ die Solvolyserefreudigkeit generell wieder ansteigt.

Im Einklang mit dem angenommenen Reaktionsverlauf stehen auch die Solvolyseprodukte (Tabelle 6). Zwar ist unter den angewendeten Bedingungen mit thermodynamischer Produktkontrolle zu rechnen, doch können *trans*-Cycloalkenyl-acetate als Vorstufen ausgeschlossen werden, weil sie mit Eisessig keineswegs eindeutig in die *cis*-Isomeren übergehen (vgl. unten).

3.2.2. *exo*-Reihe

Die für die Ionisation der *exo*-Bicyclo[n.1.0]alkyltosylate (40) elektronisch begünstigte Disrotation „nach außen“ sollte aus Spannungsgründen sehr erschwert sein, besonders bei kleinem n . Wie verhalten sich nun die Moleküle bei der Acetolyse? Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Relative Acetolysegeschwindigkeiten und Acetolyseprodukte der *exo*-Bicyclo[n.1.0]alkyltosylate (40).



(40)	k_{rel} (100 °C) [a]	k_{rel} (150 °C) [b]	isolierte Produkte
$n = 3$	$\ll 0,01$ [c]	—	—
$n = 4$	1,7	0,9	<i>exo</i> -7-Norcarylacetat, <i>cis</i> -Cycloheptyl-1,3-diacetat ($\approx 1:1$)
$n = 5$	2500	—	<i>trans</i> - und <i>cis</i> -2-Cycloocten-1-yl-acetat, <i>cis</i> -Cyclooctyl-1,3-diacetat [d]
$n = 6$	10000	—	<i>cis</i> -2-Cyclononen-1-yl-acetat [e]
1-Methyl-7-norcaryltosylat	—	3,4	—
1,6-Dimethyl-7-norcaryltosylat	—	10,4	—
1-Phenyl-7-norcaryltosylat [f]	—	8,1	—

[a] Bezogen auf Cyclopropyltosylat; $k = 3,89 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ [37].

[b] Bezogen auf Cyclopropyltosylat; $k = 7,76 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ [37].

[c] Schätzwert bei 175 °C (Dunkelfärbung); bei 150 °C keine Solvolyse.

[d] Die letzten beiden sind Folgeprodukte des ersten (vgl. Text).

[e] Neben geringen Mengen eines Isomeren, vermutlich der *trans*-Verbindung.

[f] Hergestellt von C. H. DePuy [40].

Auffällig ist zunächst die extreme Solvolyseträgheit des Bicyclo[3.1.0]hexyl-Derivates. Nach dreimonatigem Erhitzen auf 150 °C in (acetatgepufferter) Essigsäure konnte die Verbindung zu über 90 % zurückgewonnen

werden. Aus diesem Befund folgt einmal, daß sich die Ionisation eines Cyclopropyltosylates wirklich nach dem Synchronmechanismus vollzieht, wie das *Schleyer*^[38], *Foot*^[39] und *DePuy*^[40] angenommen haben. Zum anderen demonstriert er eindrucksvoll die Gültigkeit der Woodward-Hoffmann-DePuy-Regel. Ganz offensichtlich ist die Ionisation dann ungemein erschwert, wenn aus Spannungsgründen die Disrotation in die „richtige“ Richtung nicht erlaubt ist. Solvolyse über ein gewöhnliches Cyclopropylkation oder – und das ist besonders bemerkenswert – Ionisation unter Disrotation in die „falsche“ Richtung sind energetisch offenbar sehr kostspielig. – Es dürfte mithin erlaubt sein, bei der Diskussion der weiteren Ergebnisse davon auszugehen, daß die Ionisation mit einer disrotatorischen Drehung „nach außen“ einsetzt. Die mit n ansteigende Solvolysereifigkeit verrät dann, daß der Widerstand gegen die Ringöffnung in dieser Reihe abnimmt oder – anders ausgedrückt – daß die intermediären Kationen zunehmend stabiler werden. Wie hat man sich nun diese Zwischenstufen vorzustellen? Kationen vom Typ (42) können ausgeschlossen werden; diese lassen sich mit Dreiding-Modellen erst ab dem 12- oder 13-Ring spannungsfrei aufbauen. Wir nehmen an, daß die Zwischenstufen eine Mittelstellung zwischen einem Cyclopropyl- und einem Allylkation einnehmen und möchten sie „halbgeöffnet“ gemäß (41) formulieren. Wie Abbildung 7 veranschaulichen soll, liegen sie in einem Potentialminimum, in dem sich π -Delokalisierungsenergie und Spannungsenergie die Waage halten.

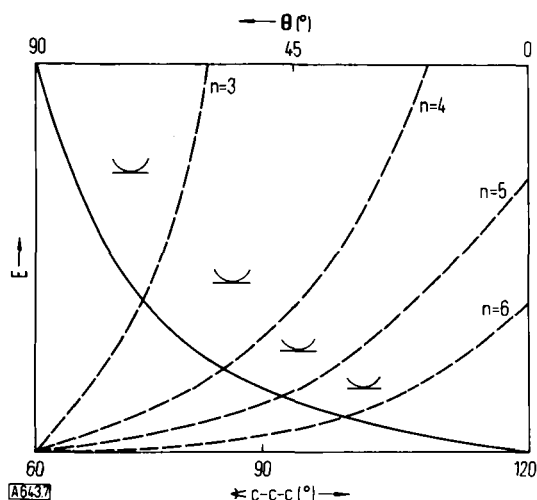


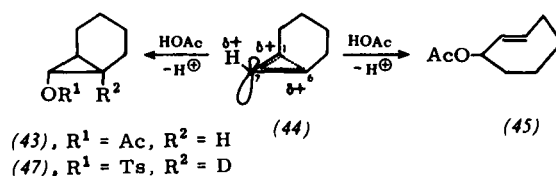
Abb. 7. Energieänderungen (schematisch) während der nach außen gerichteten disrotatorischen Verdrehung eines Bicyclo[n.1.0]alkyl-Kations vom Typ (41) (vgl. Text) —: π -Elektronenenergie [42]; - - -: Spannungsenergie; kleine Bogen: Gesamtenergie; waagerechte Striche: Energieniveaus von (41); θ : Torsionswinkel, den die durch die geminalen Liganden und das Cyclopropylkohlenstoffatom laufende Ebene mit der Cyclopropylebene einschließt.

Infolge des Mesomerieenergie-Gewinns, der mit der Disrotation verbunden ist^[42], kommt es zur Ablösung des Tosylatrestes und zur Bildung eines Kations „in statu nascendi“. Dieses ist bestrebt, unter weiterer Verdrillung in das energiearme Allylkation überzugehen. Dabei steigt die Spannung in der Methylenbrücke an. Anfänglich übersteigt der

[42] Nach vertieften HMO-Berechnungen wird gerade in der Frühphase der Umwandlung besonders viel Delokalisierungsenergie gewonnen. Vgl. W. Kutzelnigg [32b].

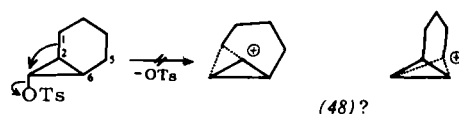
Gewinn an Mesomerieenergie die Zunahme der Spannungsenergie, so daß die Gesamtenergie zunächst abnimmt. An einem bestimmten Punkte der Reaktionskoordinate kehren sich die Verhältnisse um; bei weiterer Verdrillung steigt nunmehr die Gesamtenergie des Ions wieder an. Gestalt, Ladungsverteilung und Energieinhalt der Zwischenstufe im Energieminimum hängen entscheidend von n ab. Je größer n , umso stärker ähnelt die Zwischenstufe dem energiearmen Allylkation. Da man eine analoge Abstufung auch für die Energieniveaus der Übergangszustände anzunehmen hat, finden die k_{rel} -Werte somit ihre Erklärung.

Entsprechend ihrer Mittelstellung sollten Zwischenstufen vom Typ (41) an drei Zentren elektrophil reagieren, und zwar sollte mit abnehmendem n ihr Cyclopropylcharakter zunehmen, mit ansteigendem ihr Allylcharakter. Aufschlußreich sind in dieser Hinsicht die Solvolyseprodukte des 7-Norcaryltosylates. Die Bildung der beiden Produkte [*exo*-7-Norcarylacetat (43) und *cis*-Cycloheptyl-1,3-diacetat (46)] läßt sich zwanglos über das Kation (44) erklären, das sowohl an C-7 als auch an C-1 (C-6) Essigsäure anlagert. Im letzteren Falle entsteht *trans*-2-Cyclohepten-1-yl-acetat (45), eine ungemein gespannte Verbindung^[43], die Essigsäure aufnimmt und in (46) übergeht.



Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität, mit der sich (43) bildet. Das (unter Acetolyse-Bedingungen beständige) *endo*-Isomere ist weder gaschromatographisch noch NMR-analytisch nachweisbar. Durch „steric approach control“ beim Angriff des Nucleophils auf C-7 von (44) läßt sich der Befund kaum erklären, zumal (44) bereits recht flach sein dürfte. Einem Vorschlag von Kutzelnigg^[44] folgend nehmen wir an, daß das Orbital am (pyramidal konfigurierten) C-7 kein reines p-Orbital ist – wie in Abbildung 6 angenommen –, sondern eine gewisse s-Beimischung besitzt und daher auf der *exo*-Seite besser verfügbar ist.

Ursprünglich hatten wir vermutet, (43) entstünde über das verbrückte Ion (48), das seinerseits durch Nachbargruppenbeteiligung einer Bindung zwischen C-1 und C-2 (C-5 und C-6) während der Ionisation zustandekommt. (48), bei dem die drei Cyclopropylkohlenstoffatome gleichwertig sein müßten, kann aber ausgeschlossen werden, denn ein Acetolyseversuch mit (47) ergab, daß das markierte Kohlenstoffatom seine Position beibehält.

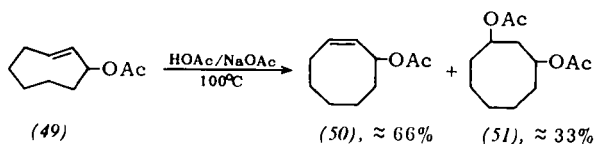


[43] *trans*-Cyclohepten und *trans*-Cycloheptenon wurden kürzlich nachgewiesen. Beide zeichnen sich durch eine additionsfreie Doppelbindung aus. Vgl. E. J. Corey, F. A. Carey u. R. A. Winter, J. Amer. chem. Soc. 87, 935 (1965); E. J. Corey, M. Tada, A. LeMahieu u. L. Libit, ibid. 87, 2051 (1965); P. E. Eaton u. H. Lon, ibid. 87, 2052 (1965).

[44] W. Kutzelnigg, persönliche Mitteilung. Vgl. auch [32b].

Ist $n > 4$, so überwiegt bei den Zwischenstufen offenbar der Allylcharakter. Jedenfalls entstehen nunmehr nur noch monocyclische Solvolysprodukte (vgl. Tabelle 7). Primär bilden sich wohl *trans*-2-Cycloalken-1-yl-acetate; diese erleiden aber unter Acetolysebedingungen *trans* → *cis*-Isomerisierung oder nehmen – analog (45) – an der Doppelbindung Eisessig auf.

Tatsächlich geht nach Whitham^[45] *trans*-2-Cycloocten-1-yl-acetat (49) beim Erhitzen in Eisessig/Natriumacetat – also unter den Bedingungen der Tosylat-Solvolyse – in das *cis*-Isomere (50) und in *cis*-1,3-Cyclooctylen-diacetat (51) über.



[45] Wir danken Prof. Whitham für diesen Kontrollversuch. Zur Bildung von *trans*-2-Cycloocten-1-ol bei der Hydrolyse des *exo*-Bicyclo[5.1.0]octylbromids vgl. G. H. Whitham u. M. Wright, Chem. Commun. 1967, 294.

Warum (45) und (49) Eisessig gerade unter Bildung von *cis*-1,3-Diacetaten aufnehmen, ist ein interessantes Randproblem, das noch der theoretischen Deutung harret. Dagegen läßt sich die *trans* → *cis*-Isomerisierung (49) → (50) zwanglos als synchron verlaufende intramolekulare Allylverschiebung deuten, wie sie von Goering^[46] in anderen Fällen nachgewiesen worden ist.

Anerkennung und Dank möchte ich, auch im Namen von Prof. P. v. R. Schleyer, den folgenden Herren für ihre begeisterte Mitarbeit aussprechen: Dr. A. Lerch, Dr. W. Pitteroff, Dr. J. Paust, Dipl.-Chem. K. Fellenberger, Dr. M. Patsch, Dr. H. Schumacher, Dr. E. Ruban und Dipl.-Chem. A. Al-Azrak (Heidelberg bzw. Göttingen) sowie Dr. G. W. van Dine und T. Su (Princeton). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.-G. danke ich für die Förderung dieser Arbeiten.

Eingegangen am 8. September 1967 [A 643]

[46] H. L. Goering u. W. J. Kimoto, J. Amer. chem. Soc. 87, 1748 (1965); H. L. Goering u. E. F. Silversmith, *ibid.* 77, 1129 (1955); H. L. Goering u. J. D. Doi, *ibid.* 82, 5850 (1960).

ZUSCHRIFTEN

Zur Identifizierung des $n \rightarrow \sigma^*$ -Überganges im Elektronenanregungsspektrum von 2-Butanon

Von H.-H. Perkampus^[*]

Bei der Carbonylgruppe sind drei Elektronenübergänge zu diskutieren^[1]. Von diesen ist der langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in seinen spektroskopischen Eigenschaften seit langem bekannt^[2]. Dagegen besteht über den Elektronenübergang im Bereich von 50000–56000 cm^{-1} immer noch Unklarheit. In

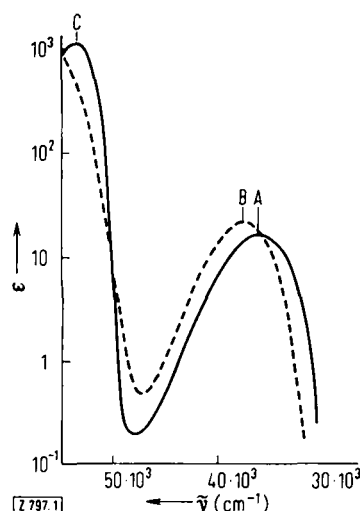


Abb. 1. Elektronenanregungsspektrum von 2-Butanon.

— *n*-Heptan; $c = 2,94 \cdot 10^{-3}$, $2,26 \cdot 10^{-2}$ und $2,26 \cdot 10^{-1}$ M
 ---- Wasser; $c = 5,04 \cdot 10^{-3}$ und $5,04 \cdot 10^{-2}$ M.

A: $\tilde{\nu} = 36100 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 17$), B: $\tilde{\nu} = 37500 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 21$), C: $\tilde{\nu} = 53700 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 1250$).

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit dem Zeiss-Spektrophotometer PMQ II (Doppelmonochromator MM 12 mit CaF_2 -Prismen, Suprasilküvetten der Schichtdicken 0,10 und 1,00 cm) ausgeführt, das mit trockenem Stickstoff gespült wurde. Das spektrale Auflösungsvermögen betrug bei 54000 cm^{-1} 70 cm^{-1} ; der Streulichtanteil des Gerätes lag bei 55000 cm^{-1} unterhalb 1 %.

vielen Monographien und Büchern wird dieser Übergang im nahen Vakuum-UV einem $N \rightarrow V$ -Übergang, also einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang analog einer Äthylendoppelbindung zugeordnet^[3]. Nach McMurry^[4] ist es hingegen ein erlaubter $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang, dessen Oszillatorstärke etwa 0,02 betragen soll. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt dann bei höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu} > 60000 \text{ cm}^{-1}$)^[1], wie aus Messungen im Vakuum-UV hervorgeht^[5].

Eine Entscheidung, ob der zweite Übergang ein $n \rightarrow \sigma^*$ - oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist, sollte sich aber mit Hilfe der Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren treffen lassen^[6]. Aus der Abbildung, die das UV-Spektrum von 2-Butanon in *n*-Heptan und Wasser als Lösungsmittel zeigt, ist eindeutig zu ersehen, daß der zweite Elektronenübergang wie der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang beim Wechsel vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel eine hypsochrome Verschiebung erfährt. Da man für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang aber im allgemeinen eine bathochrome Verschiebung erwarten sollte^[6], folgt daraus eine Übereinstimmung mit der Zuordnung von McMurry^[4]. Die Oszillatorstärke in *n*-Heptan ergibt sich für diesen $n \rightarrow \sigma^*$ -Elektronenübergang zu $f = 0,018$.

Ähnliche hypsochrome Verschiebungen wurden kürzlich von H. Wolf in den CD-Spektren gesättigter Lactame für den zweiten Elektronenübergang festgestellt^[7].

Eingegangen am 8. März 1968 [Z 797]

[*] Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität 33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] I. N. Murrell: Elektronenspektren organischer Moleküle. Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1967, S. 77 ff u. 184 ff.

[2] G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2619 (1926); M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

[3] H. H. Jaffé u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York-London 1962; D. J. Cram u. G. S. Hammond: Organic Chemistry. 2. Aufl., McGraw-Hill, New York 1964; J. D. Roberts u. M. C. Caserio: Organic Chemistry. W. A. Benjamin, New York 1965.

[4] H. L. McMurry, J. chem. Physics 9, 231 (1941).