

umgerechnet werden muß. Außerdem ist noch ein Teil der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme des Acetons enthalten, für die korrigiert werden muß<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Reaktionsenthalpien der Thermolyse von (1).

Reaktionswärmen [kcal/mol]	Zahl der Versuche	Umwandlung
$\Delta H_I = -71 \pm 3$	7	(1) <sub>fest</sub> → Aceton <sub>flüssig</sub>
$\Delta H_{II} = -61 \pm 3$	7	(1) <sub>gelöst</sub> → Aceton <sub>gelöst</sub>
$\Delta H_{III} = -68 \pm 10$	2	(1) <sub>fest</sub> → Aceton <sub>flüssig</sub>
$\Delta H_S = -1.8 \pm 0.3$	7	(1) <sub>fest</sub> → (1) <sub>flüssig</sub>
$\Delta H_{\text{Verbr.}} = -922 \pm 10$	2	Verbrennung

**Thermolyse von gelöstem (1):** Etwa 3 mg (1) werden in ca. 50 mg Butylphthalat gelöst und unter ähnlichen Bedingungen wie oben zersetzt. Der Wert  $\Delta H_{II}$  enthält noch die Solvatationsenergien von (1) und von Aceton in Butylphthalat. Auffallend ist die geringere Exothermie, für die wir noch keine befriedigende Erklärung gefunden haben. Sie ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

**Verbrennung in der Berthelot-Bombe:** Je 60 mg (1) wurden in einem adiabatischen Verbrennungskalorimeter<sup>[6b]</sup> unter 15 atm O<sub>2</sub> verbrannt. Die äußerst heftige Reaktion ergab  $\Delta U_{\text{Verbr.}} = -920 \pm 10$  kcal/mol, der  $\Delta H_{\text{Verbr.}} = -922$  kcal/mol entspricht. Durch Berücksichtigung der Verbrennungswärme von Aceton ( $\Delta H = -426.7$  kcal/mol<sup>[8]</sup>) erhält man daraus  $\Delta H_{III} = -68 \pm 10$  kcal/mol.

Bei der Spaltung von (1) in zwei Moleküle Aceton werden also im festen Stoff etwa 70, in Lösung 61 kcal/mol frei. Zusammen mit der Aktivierungsenergie der Zersetzung in Lösung  $E_A = 25$  kcal/mol<sup>[4]</sup> stehen damit

$$E_A + \Delta H_R = 86 \text{ kcal/mol}$$

zur Verfügung, gerade genug, um sowohl Singulett-( $E_{\text{Aceton}}^S = 84$  kcal/mol) als auch Triplett-Aceton ( $E_{\text{Aceton}}^T = 78$  kcal/mol) zu erzeugen. Dies stimmt überein mit neueren Ergebnissen, nach denen (1) nach Aufnahme der Aktivierungsenergie zum „aktivierten Komplex“ keine weitere Energiezufuhr zur Bildung von Singulett- oder Triplett-Aceton mehr benötigt<sup>[9]</sup>. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß man bei der Zersetzung von (1) in der Dampfphase wesentlich mehr lumineszierendes Singulett-Aceton erhält, als dies in Lösung möglich ist.

Eingegangen am 20. Juli 1973 [Z 892]

[1] F. McCapra, Pure Appl. Chem. 24, 611 (1970).

[2] N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2886 (1972).

[3] J. C. Dalton u. N. J. Turro, Annu. Rev. Phys. Chem. 21, 499 (1970).

[4] N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 95, 264 (1973).

[5] H. E. O'Neal u. W. H. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6553 (1970); 93, 1828 (1971); T. Wilson u. A. P. Schaap, ibid. 93, 4126 (1971); W. H. Richardson, M. B. Yelvington u. H. E. O'Neal, ibid. 94, 1619 (1972).

[6] a) DSC-Kalorimeter, Typ CPC 600, Firma Arion, Grenoble; b) Verbrennungskalorimeter, Peters KG, 1 Berlin 21.

[7] Bei 395°K sind etwa 1 mg des entstandenen Acetons in der Gasphase, wie sich aus den Dampfdruckformeln [9] für Aceton und dem Behältervolumen errechnen läßt.

[8] Landolt-Börnstein-Both-Scheel: Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., Hauptwerk II, Berlin 1936.

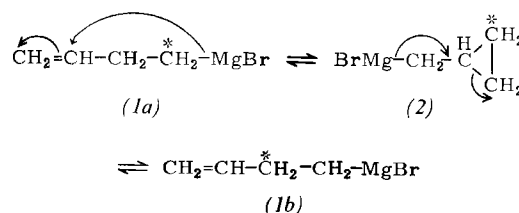
[9] H.-C. Steinmetzer, A. Yekta u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc., im Druck. Wir danken Prof. N. J. Turro für diese Mitteilung.

## Einflüsse von $\alpha$ - und $\beta$ -Alkylgruppen auf die Umlagerung von 3-Butenyl-Grignardverbindungen: Ein stabiles, primäres Cyclopropylmethyl-Anion<sup>[\*\*]</sup>

Von Adalbert Maercker, Paul Güthlein und Hermann Wittmayr<sup>[\*]</sup>

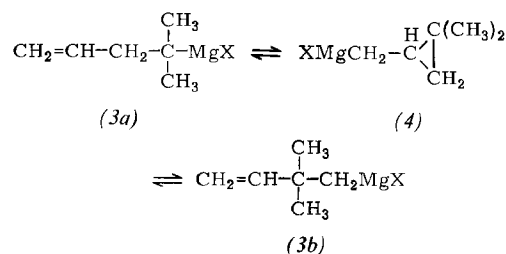
Herrn Professor Gerhard Hesse zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch Isotopen-Markierungsexperimente hatten Roberts et al.<sup>[1]</sup> festgestellt, daß in 3-Butenyl-Grignardverbindungen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatome allmählich ihre Plätze tauschen: (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) [Halbwertszeit ca. 30 h bei 27°C]. Als Zwischenstufe nimmt man eine Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung (2) an, die sich jedoch im Gleichgewicht nicht nachweisen läßt. Stellt man (2) bei tiefen Temperaturen auf unabhängigem Weg dar, so lagert es sich schon bei -24°C mit einer Halbwertszeit von 2 h quantitativ in (1) um<sup>[2]</sup>. Ursache dafür ist die große Ringspannung des Cyclopropanes (27 kcal/mol), die auch verständlich macht, weshalb sich (2) im Gleichgewicht (1a)  $\rightleftharpoons$  (2)  $\rightleftharpoons$  (1b) nicht nachweisen läßt: Die Energiedifferenz zwischen (1) und (2) wurde auf 7 kcal/mol geschätzt<sup>[2]</sup>.



Die Energiedifferenz zwischen (2) und (1) kann prinzipiell dadurch verkleinert werden, daß man den dreigliedrigen Ring in (2) stabilisiert oder die 3-Butenyl-Grignardverbindung (1) destabilisiert. Die größte Aussicht auf Erfolg versprach die Kombination beider Möglichkeiten.

Eine Stabilisierung des Cyclopropanringes erhofften wir von der Einführung geminaler Alkylgruppen (Thorpe-Ingold-Effekt<sup>[3-6]</sup>).



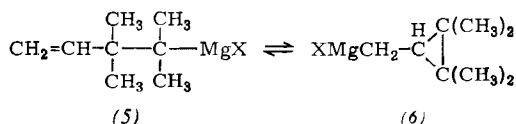
Eine Möglichkeit zur Destabilisierung der offenkettigen Grignardverbindung (1) bestand in der Einführung von Alkylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, d. h. am carbanionischen Zentrum (vgl.<sup>[7]</sup>).

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker, Dr. P. Güthlein und cand. rer. nat. H. Wittmayr

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg 852 Erlangen, Henkestraße 42

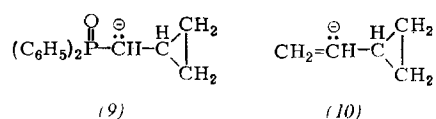
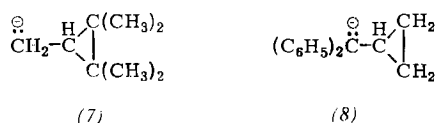
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Untersuchung der Umlagerung  $(3a) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (3b)$   $[X=Cl]$  in Tetrahydrofuran brachte nur einen Teilerfolg. Zwar lagert sich die tertiäre Grignardverbindung  $(3a)$  quantitativ um [Halbwertszeit ca. 30 h bei  $70^\circ C$ ], und die Cyclopropylmethylverbindung  $(4)$  [ca. 0.07%] ist auch eindeutig nachweisbar, doch liegt das Gleichgewicht zu über 99.9% auf der Seite der primären 3-Butenyl-Grignardverbindung  $(3b)$  (durch gaschromatographische Untersuchung der mit Diazomethan veresterten Carboxylierungsprodukte ermittelt). Daraus kann man schließen, daß zwei geminale Methylgruppen den dreigliedrigen Ring in der Tat kräftig stabilisieren; der Thorpe-Ingold-Effekt allein reicht jedoch nicht aus, um das Gleichgewicht zugunsten der Cyclopropylmethylverbindung  $(4)$  zu verschieben.



Einen vollen Erfolg hatten wir dagegen mit der Einführung von vier Methylgruppen. Im Gleichgewicht  $(5) \rightleftharpoons (6)$   $[X=Cl]$ , gibt es nur noch eine offenkettige Verbindung, da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatome gleichartig substituiert sind. Diese tertiäre Grignardverbindung  $(5)$  lagert sich schon bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran [Konz. 0.04 bis 0.4 mol/l] zu über 99.9% in die cyclische Verbindung  $(6)$  um, die nun nicht mehr wie  $(4)$  die Möglichkeit hat, durch Öffnung des Ringes in eine primäre 3-Butenyl-Grignardverbindung überzugehen.

Bei  $(6)$ , das auch direkt aus  $(6)$ , Cl statt ClMg, zugänglich ist, handelt es sich um die erste völlig stabile, primäre Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\alpha$ -Methyldublett bei  $\tau = 10.9$  ( $J = 7$  Hz)]. Außer dem 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylmethyl-Anion  $(7)$  kennt man an beständigen Cyclopropylmethyl-Anionen bis jetzt nur solche, die am carbanionischen Zentrum substituiert sind, z. B. das Benzhydryl-  $(8)^{[8]}$ , das Phosphanoxid-  $(9)^{[9]}$  sowie das Vinyl-Anion  $(10)^{[10]}$



Kinetische Messungen [NMR und GC] ergaben für die Gleichgewichtseinstellung  $(5) \rightleftharpoons (6)$  eine Halbwertszeit von ca. 6 h bei  $23^\circ C$ . Die Umlagerung verläuft demnach wesentlich rascher als bei  $(3a)$ . Bemerkenswert ist außerdem, daß die Darstellung von  $(5)$  und  $(6)$  nur mit  $X=Cl$  möglich war. Aus den Bromverbindungen erhielt man mit Magnesium sowohl in Diäthyläther als auch in Tetrahydrofuran keine Spur der Grignardverbindung, sondern ausschließlich Disproportionierungsprodukte des – im Gegensatz zum Anion – offenbar stabileren offenkettigen Radikals. Das völlige Fehlen von Cyclopropan-Derivaten unter den radikalischen Reaktionsprodukten – selbst wenn man das

Cyclopropylmethylbromid als Ausgangsmaterial verwendet – ist ein weiterer Hinweis auf den carbanionischen Charakter dieser Grignard-Umlagerungen<sup>[11]</sup>.

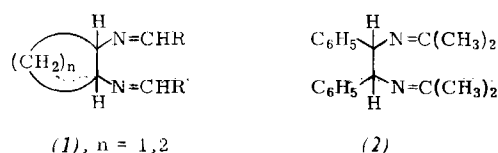
Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 884]

- [1] M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2646 (1960).  
[2] D. J. Patel, C. L. Hamilton u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5144 (1965).  
[3] R. M. Beesley, C. K. Ingold u. J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 107, 1080 (1915); C. K. Ingold, ibid. 119, 305, 951 (1921); G. A. R. Kon, A. Stevenson u. J. F. Thorpe, ibid. 121, 650 (1922).  
[4] Vgl. N. L. Allinger u. V. Zalkow, J. Org. Chem. 25, 701 (1960).  
[5] J.-M. André, M.-C. André u. G. Leroy, Bull. Soc. Chim. Belges 80, 265 (1971).  
[6] W. D. Good, J. Chem. Thermodyn. 3, 539 (1971).  
[7] A. Maercker u. R. Geuß, Chem. Ber. 106, 773 (1973).  
[8] A. Maercker u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1742 (1966).  
[9] A. Maercker, Angew. Chem. 79, 576 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 557 (1967).  
[10] H. G. Richey, Jr. u. W. C. Kossa, Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 2313; vgl. auch M. Santelli u. M. Bertrand, C. R. Acad. Sci. C 271, 757 (1970).  
[11] Vgl. A. Maercker u. W. Streit, Angew. Chem. 84, 531 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 542 (1972).

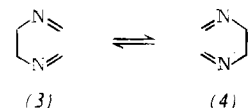
### [3.3]-Sigmatrope Reaktionen im $N,N'$ -Dimethylen-äthylendiamin-System<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz Vögtle und Ernst Goldschmitt<sup>[\*]</sup>

Staab und Vögtle<sup>[1]</sup> beschrieben 1965 erstmals thermische Valenzisomerisierungen doppelter Schiffscher Basen des Typs  $(1)$ . Das ursprüngliche Ziel jener Arbeiten, in Analo-



gie zur Cope-Umlagerung an Verbindungen wie  $(1)$ ,  $n=4$ , sowie  $(2)$  die nicht durch Ringspannungseffekte unterstützte [3.3]-sigmatrope Reaktion vom Typ  $(3) \rightleftharpoons (4)$  durchzuführen, konnte bisher nicht erreicht werden<sup>[2,3]</sup>.



Um so überraschender sind daher unsere im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Hydrobenzamid-Amarin-Valenzisomerisierung<sup>[4]</sup> erhaltenen Befunde, daß in dem durch aromatische Reste substituierten System  $(5) \rightleftharpoons (6)$

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Goldschmitt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.