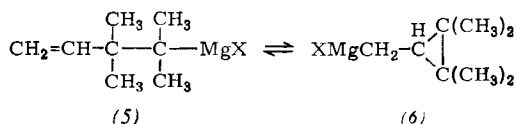
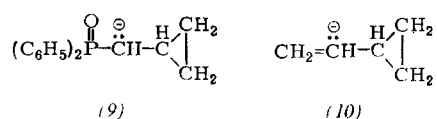
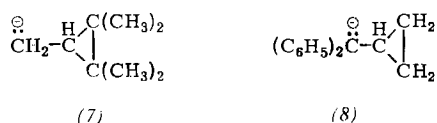


Die Untersuchung der Umlagerung  $(3a) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (3b)$   $[X=Cl]$  in Tetrahydrofuran brachte nur einen Teilerfolg. Zwar lagert sich die tertiäre Grignardverbindung  $(3a)$  quantitativ um [Halbwertszeit ca. 30 h bei 70°C], und die Cyclopropylmethylverbindung  $(4)$  [ca. 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°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>.

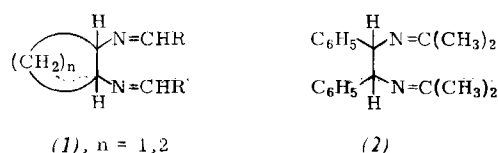
Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 884]

- [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).

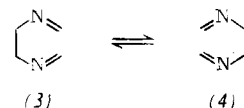
### [3.3]-Sigmatrope Reaktionen im $N,N'$ -Dimethylen-äthylendiamin-System<sup>[\*\*]</sup>

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>.

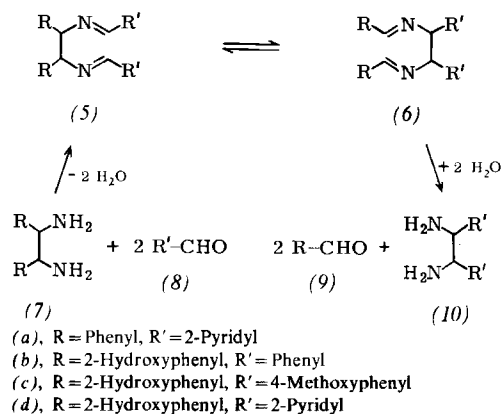


Um so überraschender sind daher unsere im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Hydrobenzamid-Amarin-Valenzisomerisierung<sup>[4]</sup> erhaltenen Befunde, daß in dem durch aromatische Reste substituierten System  $(5) \rightleftharpoons (6)$

[\*] 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.

die gesuchte Valenzisomerisierung ganz allgemein und unter völlig unerwartet milden Bedingungen abläuft<sup>[5]</sup>.



Die Umlagerung (5a)  $\rightarrow$  (6a) (Tabelle 1), die wir zuerst beobachteten, tritt schon so rasch ein, daß die Darstellung (und Isolierung) der Schiffischen Base (5a) aus (7a) und (8a) vorsichtig bei Raumtemperatur vorgenommen werden muß. Bei der „normalen“ Synthese von (5a) in siedendem Benzol erhält man bereits ein Gemisch von (5a) und (6a). Erhitzt man reines (5a) auf Temperaturen wenig oberhalb des Schmelzpunktes (181–182 °C), so beobachtet man das Auskristallisieren der höherschmelzenden Kristalle des Valenzisomeren (6a) (Tabelle 1).

In dem 2-hydroxyphenyl-substituierten System (5b)–(5d) liegt die Valenzisomerisierungsschwelle noch niedriger: Nach der üblichen Synthesemethode für Schiffische Basen isoliert man bei der Umsetzung von  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-2,2'-bibenzylidol (7b) mit den Aldehyden (8b)–(8d) in siedendem Benzol allein die Umlagerungsprodukte (6b)–(6d) in Ausbeuten von 84–96% (Tabelle 1). Säurekatalysierte

Tabelle 1. Edukte, Produkte und Hydrolyseprodukte der Valenzisomerisierungsreaktion (5)  $\rightarrow$  (6) [a].

Verb.	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS=0) $\delta$ [ppm]	Ar-CH- (2H, s)	-N=CH-Ar (2H, s)	-NH <sub>2</sub> (4H, s)
(5a)	Phenyl	2-Pyridyl	68	181–182	4.91	8.14	—	—
(6a)	Phenyl	2-Pyridyl	76	190–192	5.28	8.27	—	—
(6b)	2-Hydroxyphenyl	Phenyl	96	207–209	4.77	8.06	—	—
(6c)	2-Hydroxyphenyl	4-Methoxyphenyl [b]	84	203–205	4.67	8.07	—	—
(6d)	2-Hydroxyphenyl	2-Pyridyl	91	247 (Zers.)	—	—	—	[c]
(10b)	—	Phenyl	93	119–120	3.94	—	—	1.23
(10c)	—	4-Methoxyphenyl	96	150–152	3.90	—	—	1.27
(10d)	—	2-Pyridyl [d]	68	73–75	4.29	—	—	1.79

[a] Für alle aufgeführten Substanzen liegen zufriedenstellende Analysenwerte und Massenspektren vor.

[b] Mol.-Masse 470 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>); ber. 480.6.

[c] Die Substanz ist schwerlöslich.

[d] Mol.-Masse 221 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>); ber. 214.3.

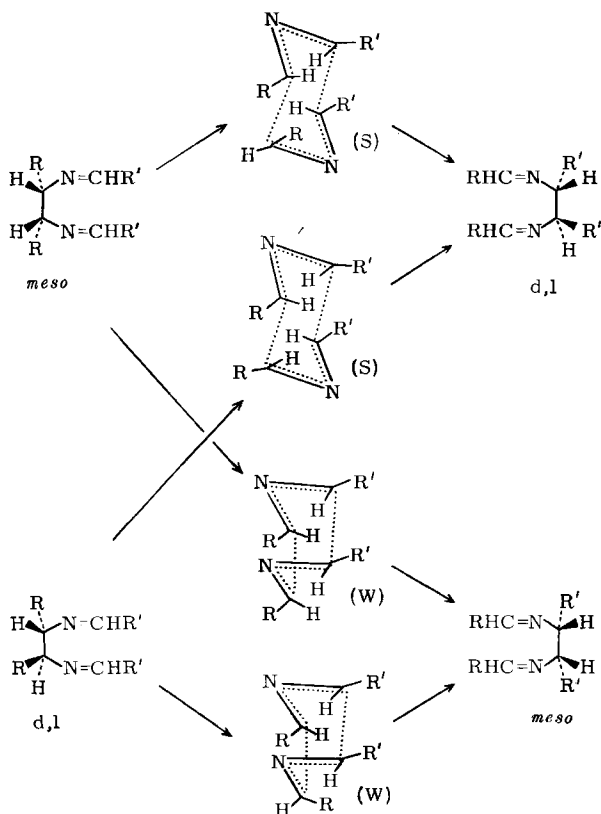


Abb. 1. Die möglichen Übergangszustände bei der Valenzisomerisierung (5)  $\rightarrow$  (6) und die stereochemischen Konsequenzen. S sesselförmiger, W wannenförmiger Übergangszustand.

Hydrolyse der kristallinen Produkte (6b)–(6d) lieferte in allen Fällen reinen Salicylaldehyd und die den Valenzisomeren (6) zugrundeliegenden, durch C–C-Bindungsknüpfung gebildeten 1,2-Diaryläthylendiamine (10), von denen (10b) mit der authentischen, aus Amarindargestellten Substanz<sup>[6]</sup> verglichen werden konnte. Das bisher nicht bekannte – und nach den üblichen Verfahren nicht erhältliche – wasserlösliche Diamin (10d) konnte auf diese Weise über die Reaktion (5d)  $\rightarrow$  (6d) und anschließende Hydrolyse in präparativem Maßstab (Ausb. 68%) gewonnen werden (Tabelle 1).

Wie die Beispiele (b) bis (d) zeigen, liegt das Gleichgewicht der Reaktion (5)  $\rightleftharpoons$  (6) bei den 2-hydroxyphenyl-substituierten Verbindungen ganz auf der Seite der Valenzisomeren (6). Daß selbst bei der bei Raumtemperatur versuchten Darstellung von (5b) und (5d) aus (7b) und Benzaldehyd (8b) bzw. (7b) und 2-Pyridin-carbaldehyd (8d) schon die Umlagerungsprodukte (6b) und (6d) isoliert wurden, demonstriert die im Vergleich zur [3,3]-sigmatropen Wanderung in entsprechenden Biallylsystemen (Cope-Umlagerung)<sup>[7]</sup> ungewöhnlich milden Bedingungen. Als Erklärungsmöglichkeit bieten sich an: Die sterischen Wechselwirkungen bei der Knüpfung der neuen C–C-Bindung sind bei Verbindungen wie (5) kleiner als bei Verbindungen wie (2); im Falle der 2-Hydroxyphenylverbindungen bilden sich stabilisierende Wasserstoffbrücken<sup>[8]</sup> in den Produkten (6) aus.

Die gefundene Isomerisierung ist jedoch keineswegs auf die Substitution R = Phenyl oder 2-Hydroxyphenyl beschränkt. Orientierende Versuche zeigten, daß durch Valenzisomerisierung zustandekommende Gleichgewichtege-

mische (5)  $\rightleftharpoons$  (6) auch dann erhalten werden, wenn die Reste R und/oder R' in weiten Grenzen variiert werden. Die Cope-Umlagerung wird heute als [3.3]-sigmatrope Reaktion vom  $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Typ formuliert; der Vierzentrenübergangszustand (Sesselform), der aus Orbital-symmetrie-Gründen gefordert wird, ist für die Kohlenstoffgerüst-Umlagerung an einigen Beispielen bewiesen<sup>[7]</sup>. Jedoch sind sigmatrope [3.3]-Verschiebungen auch in Systemen, in denen die geometrischen Verhältnisse einen wannenförmigen Übergangszustand erzwingen, durchaus möglich<sup>[9]</sup>.

Ausgangspunkt unserer Untersuchung der stereochemischen Konsequenzen im „Diaza-Cope“-System ist die Erwartung (Abb. 1), daß über einen wannenförmigen Übergangszustand unabhängig von der Stereochemie des Ausgangsäthylendiamins (7) – E-Konfiguration an der C=N-Doppelbindung<sup>[10]</sup> und synchrone suprafaciale [3.3]-Verschiebung vorausgesetzt – immer das meso-Produkt (6) erhalten werden sollte; der sesselförmige Übergangszustand sollte dagegen zum d,l-Isomeren führen. Ob unser Befund, daß bei der Valenzisomerisierung von (5b) und (5c) nach Hydrolyse das meso-Diamin (10b) bzw. das meso-Diamin (10c)<sup>[6]</sup> isoliert wird, den Schluß zuläßt, daß hier die Wannenform des Übergangszu-

## <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Benzocycloalkenen<sup>[\*\*][\*\*\*]</sup>

Von Harald Günther, Günther Jikeli, Hans Schmickler und Jörn Prestien<sup>[\*]</sup>

Nach Beobachtungen an überbrückten Annulenen<sup>[1,2]</sup> wird die chemische Verschiebung der <sup>13</sup>C-Kernresonanz auch von der Ringspannung beeinflusst<sup>[3]</sup>. Um diesen Aspekt systematisch zu untersuchen, haben wir die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Benzocycloalkene (1)–(6) gemessen (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>.

Von den Resonanzen der aromatischen C-Atome zeigen nur diejenigen von C-3,6 sowie C-4,5 einen systematischen Gang mit Extremwerten bei (4), der qualitativ mit der Änderung der Ringspannung in Cycloalkanen und -alkenen<sup>[6]</sup> übereinstimmt. Für (1)–(3) gilt  $\delta(3,6) < \delta(4,5)$ , für (4)–(6) hingegen die umgekehrte Reihenfolge. Befunde an Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylbenzol<sup>[3a]</sup> lassen folgende  $\delta$ -Werte für die aromatischen C-Atome in 1,2-Dialkylbenzolen erwarten:  $\delta(1,2)$  143,2,  $\delta(3,6)$  128,3,  $\delta(4,5)$  125,5 ppm.

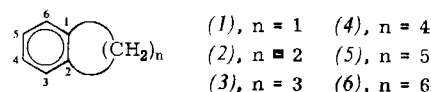


Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen [a] und unmittelbare <sup>13</sup>C,H-Kopplungskonstanten [b] für Benzocycloalkene.

	$\delta(1,2)$	$\delta(3,6)$	$\delta(4,5)$	$\delta(\alpha\text{-CH}_2)$	$\delta(\beta\text{-CH}_2)$	$\delta(\gamma\text{-CH}_2)$	$^1J(3,H)$	$^1J(4,H)$	$^1J(\alpha,H)$
(1)	125.4	114.7	128.8	18.4	—	—	168.5	159	170
(2)	145.2	122.1	126.5	29.5	—	—	162	157.5	138
(3)	143.3	124.0	125.8	32.7	25.2	—	155.5	157	127
(4)	136.4	128.8	125.2	29.3	23.3	—	155	159	126
(5)	142.7	128.7	125.7	36.6	28.2	32.6	155	161	123
(6)	140.6	128.7	126.0	32.1	25.8 [c]	32.1 [c]	155	160	—
(7)	141.0	128.0	125.7	25.3	15.3	—	154	159	126

[a] In ppm von internem TMS; Konz. 0.1–1 M in CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> (3:1); exp. Fehler  $\pm 0.1$  ppm.

[b] In Hz; maximaler exp. Fehler  $\pm 1.3$  Hz; Berechnungen für AA'BB'X-Spinsysteme ergaben, daß die Analyse erster Ordnung bei der Bestimmung der  $^1J(^{13}\text{C},\text{H})$ -Werte hier Fehler von  $< 1$  Hz bedingt.

[c] Zuordnung durch Vergleich mit (5).

stands bevorzugt wird, muß an einer größeren Anzahl verschieden substituierter Verbindungen (5), (6) weiter untersucht werden.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 869]

[1] H. A. Staab u. F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1965, 51; Chem. Ber. 98, 2701 (1965).

[2] H. A. Staab u. F. Vögtle, Chem. Ber. 98, 2691 (1965).

[3] H. A. Staab, B. Berrang u. M. Schmidt, persönliche Mitteilung.

[4] D. H. Hunter u. S. K. Sim, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6202 (1969).

[5] Der Übersichtlichkeit halber und um die Stereochemie der Reaktion nicht vorwegzunehmen, sind in den Formeln (5), (6), (7) und (10) die C–H-Bindungen nicht eingezeichnet.

[6] O. Fischer u. G. Prause, J. Prakt. Chem. 77, 125 (1908); M. Gullotti, A. Pasini, P. Fantucci, R. Ugo u. R. D. Gillard, Gazz. Chim. Ital. 102, 855 (1972).

[7] Übersicht: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

[8] J. Bregman, L. Leiserowitz u. K. Osaki, J. Chem. Soc. 1964, 2086; J. Bregman, L. Leiserowitz u. G. M. J. Schmidt, ibid. 1964, 2068.

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbital-symmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 150, einschließlich Anmerkung [206]; W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[10] J. Bernstein u. G. M. J. Schmidt, J. C. S. Perkin II 1972, 951.

Diese stimmen mit den experimentellen Daten für 1,2-Diäthylbenzol (7) (Tabelle 1) mit Ausnahme eines ortho-Effektes von 2,2 ppm gut überein. Auch die  $\delta$ -Werte von (5) und (6) weichen von der Vorhersage nur geringfügig ab. Signifikante Differenzen werden jedoch für (4) [ $\delta(1,2)$ ],

Tabelle 2.  $\Delta\sigma_{\text{Ring}}$  [ppm] für die o-Phenylen-C-Atome in (1)–(6).

	C-1,2	C-3,6	C-4,5
(1)	+15.6	+13.3	–3.1
(2)	–4.2	+5.9	–0.8
(3)	–2.3	+4.0	–0.1
(4)	+4.6	–0.8	+0.5
(5)	–1.7	–0.7	0
(6)	+0.4	–0.7	+0.3

[\*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. G. Jikeli, Dipl.-Chem. H. Schmickler und cand. chem. J. Prestien  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Anwendungen der <sup>13</sup>C-Resonanz-Spektroskopie, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 7. Mitteilung: [2].

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (23. August 1973): Soeben berichten E. L. Motell, D. Lauer u. G. E. Maciel, J. Phys. Chem. 77, 1865 (1973), über <sup>13</sup>C-Daten für (1)–(7). Die dort getroffenen Zuordnungen für (1) bis (3) sind jedoch inkorrekt, und darauf basierende Folgerungen müssen revidiert werden.