

# ANGEWANDTE CHEMIE

90. Jahrgang 1978

Heft 5

Seite 317–402

## Gerüstumlagerungen von Organoalkalimetall-Verbindungen

Von Erling Grovenstein, Jr.<sup>[\*]</sup>

Professor Avery A. Morton zum 85. Geburtstag gewidmet

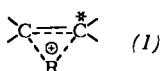
Bei Organoalkalimetall-Verbindungen treten konzertierte [1,n]-sigmatrope Umlagerungen von Aryl-, Vinyl-, Carbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Silyl-, Germyl- und ähnlichen Gruppen auf. Sigmatrope Alkyl- und Benzylumlagerungen sowie Verschiebungen von Wasserstoffatomen sind nur unter speziellen Bedingungen möglich, können aber auch über einen alternativen Fragmentierungs-Rekombinationsmechanismus verlaufen. Allylgruppen lagern sich entweder nach dem zuletzt genannten Prozeß oder über eine konzertierte [2,3]-sigmatrope Reaktion um. Diese Molekülumlagerungen werden aus der Sicht einfacher MO-Betrachtungen diskutiert. Durch geeignete Wahl des Alkalimetalls, der Temperatur, der Liganden des Metallions und/oder des Lösungsmittels lassen sich die Geschwindigkeit der Umlagerung, die relative Wanderungsfähigkeit einer Gruppe sowie der Reaktionsmechanismus in bemerkenswertem Umfang beeinflussen.

### 1. Einführung

Die frühen Fortschritte bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen wurden durch das im allgemeinen gültige Prinzip der minimalen Strukturänderung<sup>[1]</sup> oder des Nicht-Auftretens von Molekülumlagerungen bei chemischen Reaktionen ermöglicht. Fittig entdeckte allerdings die Umwandlung von Pinakol in Pinakolon durch Schwefelsäure<sup>[2]</sup>, bevor Kekulé die Benzolstruktur erkannte. Die Pinakol- und damit verwandte Umlagerungen<sup>[3]</sup> wie die Wagner-Meerwein-Umlagerung verlaufen nach heutiger Auffassung über Carbenium-Ionen [Gl. (a)], elektronenarme Kohlenstoffatome oder nicht-klassi-



sche Ionen (I)<sup>[4]</sup>. Der genaue Ablauf derartiger Umlagerungen faszinierte die Chemiker schon vor mehr als hundert Jahren und hat seitdem zu Kontroversen geführt.



Wir begannen uns vor einiger Zeit für verwandte Umlagerungen von Carbanionen [Gl. (b)] oder Organoalkalimetall-Verbindungen zu interessieren. Umlagerungen dieser Art wa-



ren bereits in Systemen mit Heteroatomen bekannt: Stevens- und Sommelet-Umlagerung quartärer Ammonium-Ionen sowie Wittigsche Etherumlagerung. Das Heteroatom scheint jedoch bei den genannten Reaktionen eine besondere Rolle zu spielen, da eine seiner Bindungen im Verlauf der Umlagerung gelöst wird.

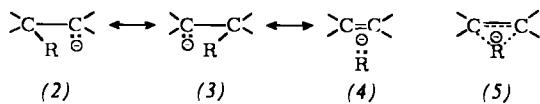
Der vorliegende Aufsatz wird sich hauptsächlich mit Systemen befassen, in denen der organische Teil der Organoalkalimetall-Verbindungen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

### 2. MO-Betrachtungen sigmatroper [1,2]-Umlagerungen von Carbanionen

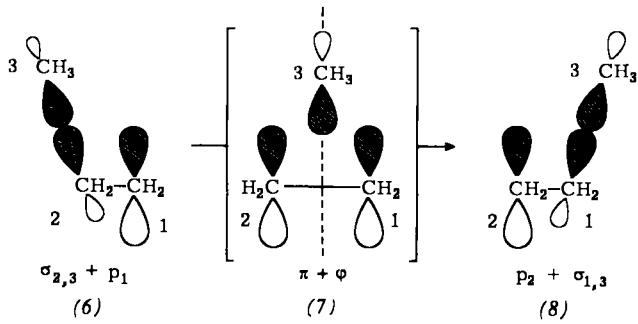
Betrachtet man auf der Grundlage der einfachen qualitativen Resonanztheorie die Valenzstrukturen (2) bis (4) oder die äquivalente nicht-klassische Struktur (5) für den Übergangszustand (oder die Zwischenstufe) der in Gl. (b) formulierten

[\*] Prof. Dr. E. Grovenstein, Jr.  
School of Chemistry, Georgia Institute of Technology  
Atlanta, Georgia 30332 (USA)

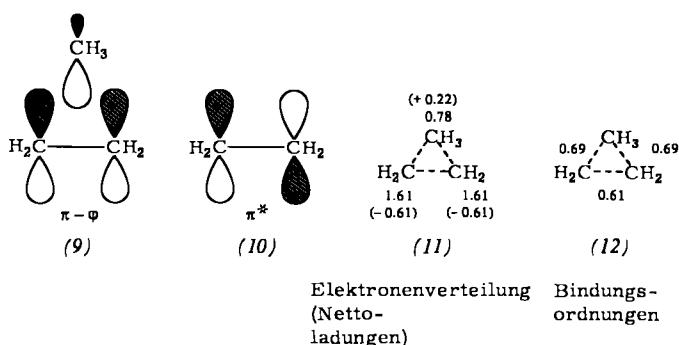
Umlagerung, so ist keineswegs klar, warum Umlagerungen von Carbanionen (oder ähnlich von Radikalen) nicht ebenso häufig wie Umlagerungen von Carbenium-Ionen<sup>[5]</sup> sein sollten. Die Anwendung der Hückelschen MO-Theorie (HMO-Theorie)<sup>[6]</sup> auf dieses Problem durch Zimmerman und Zweig<sup>[7]</sup> im Jahre 1961 bedeutete daher einen großen Fortschritt und gewissermaßen eine Vorahnung der Arbeiten von Woodward und Hoffmann<sup>[8, 9]</sup>.



Das einfachste Beispiel sind Berechnungen am *n*-Propyl-Anion, das sich über (7) umlagert; die für die Berechnung verwendeten Orbitale sind schematisch in Form geeigneter



Basissätze dargestellt. Der Übergangszustand (7) besitzt in bezug auf Ethylen- und Methylgruppe eine Symmetrieebene (gestrichelte Linie); erlaubte MOs für (7) müssen daher in bezug auf dieses Symmetrieelement symmetrisch oder antisymmetrisch sein. Somit sind nur die bindende Orbitalkombination  $\pi + \varphi$  ( $\pi$  ist der Beitrag des Ethylen- $\pi$ -Orbitals,  $\varphi$  das  $sp^3$ -Orbital der Methylgruppe) und die beiden antibindenden Kombinationen  $\pi - \varphi$  (9) und  $\pi^*$  (10) erlaubt. Energien und



Koeffizienten dieser Orbitale lassen sich durch HMO-Berechnung bestimmen. Bei Verwendung der Parameter von Zimmerman und Zweig<sup>[7]</sup> erhält man für dieses Anion die in (11) gezeigten Nettoladungen und die in (12) dargestellten Bin-

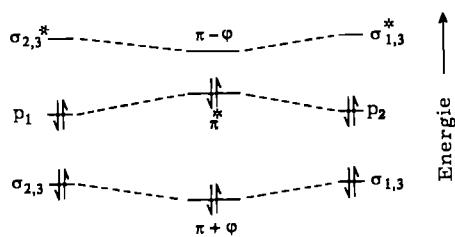
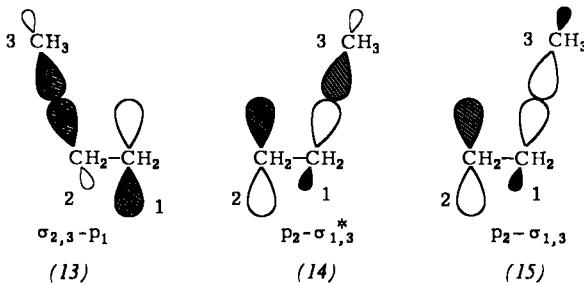


Abb. 1. MO-Diagramm für die sigmatrope [1,2]-Umlagerung der Methylgruppe im *n*-Propyl-Anion (6).

dungsordnungen. Das durch MO-Form-Betrachtungen („MO-Following“-Methode)<sup>[10]</sup> erhaltene Diagramm der Reaktion (6) → (8) ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

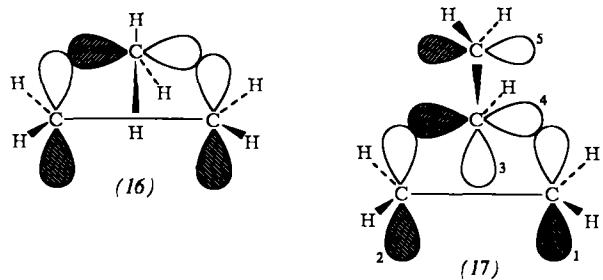
Nach dieser Berechnung liegt der Übergangszustand für die Wanderung der Methylgruppe energetisch um etwa  $1.13\beta^{[11]}$  höher als der Grundzustand des *n*-Propyl-Anions. Die qualitative Erklärung besteht darin, daß bei der [1,2]-Wanderung einer Alkylgruppe Elektronen in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital übergehen und somit die Bindung zwischen C-1 und C-2 schwächen [siehe (12)<sup>[14]</sup>]. Daraus schlossen Zimmerman und Zweig<sup>[7]</sup>, daß „simple alkyl migration of carbanions... may never be observed except under extreme conditions.“

Die sigmatrope [1,2]-Umlagerung der Methylgruppe im *n*-Propyl-Anion läßt sich aber auch folgendermaßen betrachten: Während das bindende Orbital  $\sigma_{2,3} + p_1$  des Reaktanden (6) mit dem bindenden Orbital  $p_2 + \sigma_{1,3}$  des Produktes (8) korreliert, kommt eine Wechselwirkung zwischen dem bindenden Orbital  $\sigma_{2,3} - p_1$  von (6) leichter mit dem antibindenden Orbital  $p_2 - \sigma_{1,3}^*$  von (14) als mit dem stabileren bindenden Orbital  $p_2 - \sigma_{1,3}$  von (15) zustande. (Bei diesem Verfahren von Woodward und Hoffmann<sup>[8]</sup> wird nur die Symmetrie der beteiligten Orbitale herangezogen, da weder Reaktand noch Produkt passende Symmetrieelemente besitzen.) Demzufolge wird diese Reaktion gemäß dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie als symmetrieverboten bezeichnet.



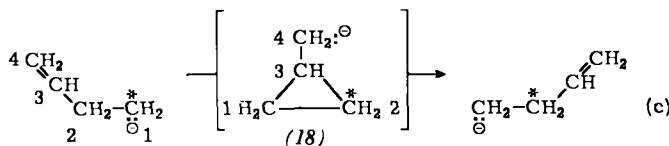
Eine weitere Betrachtungsweise entwickelten Evans, Dewar und Zimmerman<sup>[12]</sup>: Der Übergangszustand (7) der Wanderung der Methylgruppe im *n*-Propyl-Anion besteht aus einer Hückel-Anordnung von Orbitalen, die  $4n$  (hier  $n = 1$ ) Elektronen enthalten; somit ist dieser Übergangszustand antiaromatisch oder gegenüber dem Grundzustand des *n*-Propyl-Anions destabilisiert. Der Übergangszustand läßt sich mit Molekülen wie Cyclobutadien oder dem Cyclopropenyl-Anion vergleichen, die, wie man aus Derivaten schloß, antiaromatischen Charakter besitzen<sup>[13]</sup>.

Sind nun nach der MO-Betrachtungsweise alle sigmatropen [1,2]-Umlagerungen von Carbanionen thermisch verboten? Die Woodward-Hoffmann-Regeln geben folgende Antwort auf diese Frage: Suprafacial-suprafacial ablaufende Reaktionen sind verboten, suprafacial-antarafacial ablaufende Reaktionen sind erlaubt [siehe (7)]. Zimmerman<sup>[15]</sup> formulierte es anders: Der Basissatz der Orbitale muß notwendigerweise eine Vorzeichenumkehr enthalten, denn dann entsteht ein Möbius-Band mit 4 (allgemein  $4n$ ) Elektronen, das stabil und aromatisch sein sollte. Formel (16) zeigt, wie der Übergangszustand der Methylgruppenwanderung im *n*-Propyl-Anion dann aussieht; diese Konformation, die eine Konfigurationsumkehr der wandernden Methylgruppe anzeigen, ist jedoch offensichtlich sterisch ungünstig, da eine starke van-der-Waals-Abstoßung zwischen zwei Wasserstoffatomen der wandernden Gruppe und den Kohlenstoffatomen der Ethylengruppierung auftritt.



Auch andere mögliche Konformationen für die Methylumlagerung, bei denen eine Vorzeichenumkehr im Basissatz der Orbitale gegeben ist, scheinen einen recht hohen Energiegehalt zu haben – entweder aufgrund der sterischen Hinderung oder einer geringen Orbitalüberlappung.

Eine Möglichkeit, die sterisch bedingte Abstoßung wie in (16) zu vermeiden, bietet die Einführung eines Atoms mit geringerer Koordinationszahl, z. B. eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms, in die wandernde Gruppe. Dies ist bei der Umlagerung von Vinyl- oder Phenylgruppen der Fall. Der Basissatz der Orbitale für den Übergangszustand (oder die Zwischenstufe) der Vinylumlagerung [Gl. (c)] ist in (17) darge-

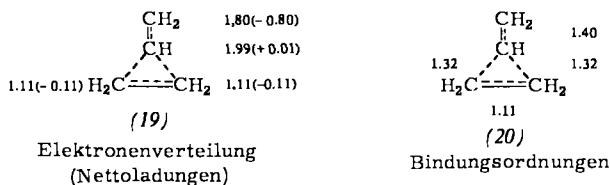


stellt. Tabelle 1 zeigt die entsprechende HMO-Berechnung, die mit den Parametern von Zimmerman und Zweig<sup>[7]</sup> ausgeführt und bisher noch nicht publiziert wurde<sup>[16]</sup>.

Tabelle 1. Molekülorbitale des Übergangszustands (oder der Zwischenstufe) (17) für die Vinylumlagerung [Gl. (c)].

$\psi$	1	2	3	4	5	Energie [ $\beta$ -Einheiten]
1	0.552	0.552	0.626	0	0	2.28
2	0.305	-0.305	0	0.784	0.512	1.45
3	0.396	-0.396	0	0.225	-0.798	-0.28
4	0.443	0.443	-0.780	0	0	-1.47
5	0.501	-0.501	0	-0.630	0.319	-1.98

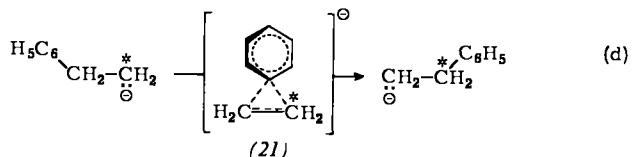
Das höchste besetzte MO bei der Vinylumlagerung ( $\psi_3$ ) besitzt eine beträchtlich niedrigere Energie ( $-0.28 \beta$ ) als dasjenige bei der Methylumlagerung ( $-0.81 \beta$ ). Die Elektronenverteilung in den drei tiefstliegenden Orbitalen und die Bindungsordnungen<sup>[17]</sup> sind in (19) bzw. (20) dargestellt.



Ein Vergleich mit (11) und (12) (Methylwanderung) zeigt, daß die negative Ladung bei der Vinylwanderung weitgehend an C-4 lokalisiert [VB-Struktur (18)] und nicht wie in (11) auf C-1 und C-2 verteilt ist. Auch ist die Bindungsordnung in (20) überall  $> 1$ , in (12) jedoch  $< 1$ . Dementsprechend zeigen Rechnungen, daß die Wanderung der Vinylgruppe im Homoallyl-Anion [Gl. (c)] unter Bildung von (18) mit 0.67  $\beta$

exotherm verläuft, während die Methylwanderung im *n*-Propyl-Anion zu (7) mit 1.13  $\beta$  endotherm verläuft. In gleicher Weise ergeben MO-Form-Betrachtungen („MO-Following“-Methode)<sup>[10]</sup>, daß die Vinylumlagerung ein erlaubter Prozeß ist. Es muß hier betont werden, daß weniger vollständige MO-Korrelationen, die nur das HOMO des Reaktanden (im einfachsten Fall das Orbital mit dem nicht-bindenden Elektronenpaar an C-1) und das HOMO der Zwischenstufe (17) berücksichtigen, auf ein Verbot dieser Reaktion schließen lassen: Ein nicht-bindendes Orbital des Reaktanden korreliert mit einem antibindenden Orbital ( $\psi_3$ ) der Zwischenstufe. Ebenso ist es nicht a priori klar, ob (17) ein Möbius-Band ( $\phi_1 + \phi_2 + \phi_4 + \phi_5$ ) oder ein Hückel-Band ( $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3$ ) ist, da in (17) beide Basissätze vorliegen, und ob zu jedem Band 4n oder 4n+2 Elektronen gehören. Berechnungen (Tabelle 1) deuten an, daß sich im Grundzustand zwei Elektronen im Hückel-Band und vier Elektronen im Möbius-Band befinden, wie es für einen stabilen (oder „aromatischen“) Übergangszustand oder eine ebensolche Zwischenstufe erwartet wird. Schließlich hätte man (17) einschließlich deswegen als ziemlich stabile Anordnung betrachten können, weil sich zumindest eine recht günstige VB-Struktur [(18)] formulieren läßt.

MO-Betrachtungen für die Phenylumlagerung [Gl. (d)] ähneln denen für die Vinylwanderung mit Ausnahme der Tatsache, daß die negative Ladung in der Zwischenstufe oder im Übergangszustand (21) stärker delokalisiert ist, allerdings etwas auf Kosten der Stabilität des Benzolringes. Zimmerman und Zweig<sup>[7]</sup> berechneten, daß die Wanderung der Phenylgruppe im Phenethyl-Anion unter Bildung von (21) mit 0.52  $\beta$  exotherm verläuft, d. h. etwas weniger exotherm als die Vinylumlagerung.



Ein qualitativ hochinteressantes Ergebnis dieser einfachen MO-Berechnungen ist die Vorhersage<sup>[7]</sup>, daß bei Einhaltung gleicher Bedingungen die Tendenz zur sigmatropen [1,2]-Umlagerung wie folgt abnimmt: Carbenium-Ion > Radikal > Carbanion. Im allgemeinen wird nämlich bei Umlagerungen von Radikalen oder Carbanionen ein nicht-bindendes Orbital des Reaktanden in ein antibindendes Orbital des Übergangszustandes oder der Zwischenstufe überführt. In Carbenium-Ionen ist das antibindende Orbital nicht besetzt, während es bei Carbanionen doppelt besetzt ist. Weiterhin lehren die Berechnungen, daß Radikalumlagerungen immer dann stattfinden sollten, wenn sich die entsprechende Carbanionumlagerung beobachten läßt. Der umgekehrte Fall jedoch ist weniger wahrscheinlich.

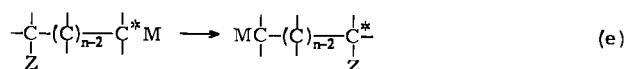
Wer nicht unbedingt glaubt, daß die MO-Theorie der größten Fortschritte der organischen Chemie seit Einführung der Kekuléschen Valenzbindungsstrukturen ist, könnte die Schlüsse aus den vorliegenden Berechnungen anzweifeln. Auf jeden Fall muß man sich über die Näherungen im klaren sein. Da ist zunächst von Belang, ob die korrekten Resonanzintegrale gewählt worden sind. Phelan, Jaffé und Orchin<sup>[18]</sup> wiederholten viele der vorliegenden Berechnungen unter Verwendung anderer Resonanz- (und Coulomb-) Integrale und erhielten quantitativ unterschiedliche Ergebnisse, jedoch blieben die meisten

qualitativen Schlußfolgerungen gültig. Weiter stellt sich die Frage, ob in den Berechnungen alle wichtigen Orbitale verwendet wurden. Warum berücksichtigt man z. B. von (7) nicht auch die  $\sigma$ -Bindung zwischen C-1 und C-2? Tut man dies, so ergeben die HMO-Rechnungen, daß die Methylwanderung im *n*-Propyl-Anion unter Bildung der überbrückten Spezies (7) mit etwa 0.21  $\beta$  exotherm ist. Man sollte sich jedoch fragen, ob eine derartige Berechnung, die noch mehr Ladung auf C-1 und C-2 (wenngleich in mehreren Orbitalen) konzentriert, dabei jedoch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen außer acht läßt, tatsächlich eine Verbesserung bedeutet. Berechnet man die Umlagerung dagegen nach dem CNDO/2-Verfahren<sup>[19, 20]</sup>, einem fortgeschritteneren Näherungsverfahren, dann ergibt sich wieder, daß die Methylwanderung im *n*-Propyl-Anion zur überbrückten Spezies (7) mit etwa 24 kcal/mol endotherm verläuft.

Über die unterschiedliche Qualität der oben erwähnten Näherungsverfahren hinaus haftet schließlich all diesen Rechnungen ein nicht-kalkulierbarer Mangel an: Der Einfluß des Gegenions und des Lösungsmittels wird außer acht gelassen. Daß MO-Rechnungen trotz alledem von beträchtlichem heuristischem Wert sind und im großen und ganzen mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang stehen, zeigt die folgende Zusammenfassung von Umlagerungen bei Organoalkalimetall-Verbindungen.

### 3. Experimentelle Ergebnisse sigmatroper [1,n]-Umlagerungen von Carbanionen

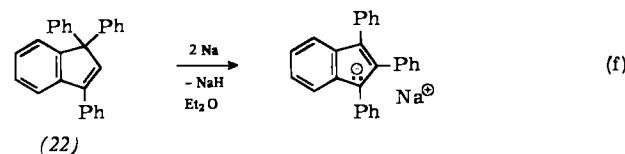
In diesem Abschnitt werden sigmatrope [1,n]-Umlagerungen des Typs



behandelt, geordnet nach der Art der wandernden Gruppe (Z ist z. B. Phenyl, Vinyl oder Alkyl). Normalerweise soll die Gruppe Z stets über eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette wandern, jedoch werden auch einige Beispiele mit Heteroatomen und Mehrfachbindungen behandelt. Der folgende Überblick befaßt sich zwar hauptsächlich mit Umlagerungen von Organoalkalimetall-Verbindungen, doch werden zum Vergleich auch einige ähnliche Umlagerungen von Grignard-Verbindungen aufgeführt.

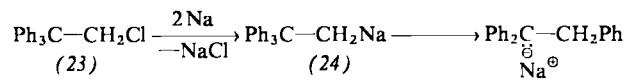
#### 3.1. Wanderung von Arylgruppen<sup>[21]</sup>

Die erste bekannte Gerüstumlagerung einer Organoalkalimetall-Verbindung scheint die Umlagerung von 1,1,3-Triphenylinden (22) durch Natrium zu sein; entdeckt wurde sie von Schlenk und Bergmann<sup>[22]</sup>, jedoch zunächst falsch interpretiert. Erst Ziegler und Crossman<sup>[23]</sup> deuteten die Umlagerung, wie in Gl. (f) gezeigt, als Wanderung einer Phenylgruppe. In einer nochmaligen Untersuchung schlugen Miller und Boyer<sup>[24]</sup> vor, daß sich das Radikalanion von (22) umlagert;



die Umlagerung des Dinatriumadduktes von (22) konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden. Da die Reaktion eines Radikalanions auch als Reaktion eines Radikals betrachtet werden kann, ist Gl. (f) nicht notwendigerweise ein Beispiel für eine Carbanionumlagerung.

Die erste Umlagerung eines einfachen Carbanions [Gl. (e), n=1] mit Kohlenstoffgerüst wurde bei der Umsetzung von Natrium mit 2-Chlor-1,1,1-triphenylethan (23) in etherischen Lösungsmitteln beobachtet; entdeckt wurde sie von uns<sup>[25]</sup> sowie unabhängig davon etwa zur gleichen Zeit von Zimmerman und Smentowski<sup>[26]</sup>. Daß vor der Umlagerung zunächst die Organonatrium-Verbindung (24) entsteht, wurde durch Reaktion in Dioxan bewiesen, das geringe Mengen *tert*-Amylalkohol enthielt; dabei bildete sich vorwiegend 1,1,1-Triphenylethan.



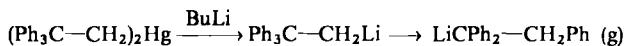
Wenn hingegen *tert*-Amylalkohol nach der Reaktion mit Natrium zugegeben wurde, entstand als Hauptprodukt 1,1,2-Triphenylethan. Behandelte man die Chlorverbindung (23) oder das Trimethyl(2,2,2-triphenylethyl)ammoniumiodid (25) mit Natrium in flüssigem Ammoniak, dann erhielt man neben etwa 11 % 1,1,2-Triphenylethan hauptsächlich 1,1,1-Triphenylethan. Die 2,2,2-Triphenylethylgruppe in (25) wird vom quar-



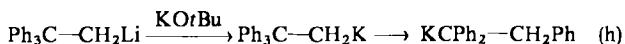
tären Stickstoff 10<sup>4</sup>mal rascher als die Methylgruppe und 10<sup>6</sup>mal schneller als eine Ethylgruppe abgespalten<sup>[27]</sup>. Wenn man die relative Geschwindigkeit der Abspaltung primärer, sekundärer und tertiärer Gruppen vom quartären Stickstoffatom als Anhaltspunkt<sup>[28]</sup> für den Fragmentierungsmechanismus betrachtet, so ergibt sich, daß sich primäre Alkylgruppen direkt als Carbanionen und nicht als Radikale abspalten. Demzufolge erklärt man die Fragmentierung von (25) über das 2,2,2-Triphenylethyl-Anion, das vor der Umlagerung weitgehend durch Ammoniak protoniert wird. Daß die 2,2,2-Triphenylethylgruppe viel leichter als die Ethylgruppe abgespalten wird, hängt offensichtlich mit der Fähigkeit der Phenylgruppen zusammen, die negative Ladung in diesem Anion zu stabilisieren. Diese Abspaltung läßt sich nicht auf einen Nachbargruppeneffekt der Phenylgruppen während der Fragmentierung zurückführen, weil vor allem nicht-umgelagerter Kohlenwasserstoff entsteht. (Zum Vergleich: Bei der Solvolyse des 2,2,2-Triphenylethylbrosylats, die unter Umlagerung über das Carbenium-Ion erfolgt, betrug die anchimere Beschleunigung 4 · 10<sup>6</sup><sup>[29]</sup>.) Dieses Beispiel illustriert den aus MO-Berechnungen gezogenen Schluß eindringlich, daß selbst bei günstigen Bedingungen für Carbanionumlagerungen die Umlagerungen der entsprechenden Carbenium-Ionen viel leichter stattfinden. Daraus könnte man schließen, daß sich ein Carbanion in konzenterter Reaktion unter Bildung des Carbenium-Ions umlagert.

Die Entstehung einer Organoalkalimetall-Verbindung vor der Umlagerung wird durch die Umsetzung<sup>[30]</sup> des Chlorids (23) mit Lithium in THF zwischen -65 und -30°C zu 2,2,2-Triphenylethyllithium, das bei tiefer Temperatur relativ stabil ist, noch besser gesichert. Erwärmt man jedoch auf 0°C oder noch höher, so lagert es sich rasch zu 1,1,2-Triphenylethyllithium um. Im Gegensatz dazu ergibt die Umsetzung

mit Kalium<sup>[30]</sup> in 1,2-Dimethoxyethan bei  $-50^{\circ}\text{C}$  oder mit Cs-K-Na-Legierung<sup>[31, 32]</sup> in THF bei  $-65^{\circ}\text{C}$  fast momentan das umgelagerte 1,1,2-Triphenylethylkalium oder -cäsium. Bis(2,2,2-triphenylethyl)quecksilber reagiert mit Butyllithium<sup>[33]</sup> in THF unterhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  zu 2,2,2-Triphenylethyllithium, das sich bei höherer Temperatur zu 1,1,2-Triphenylethyllithium umlagert [Gl. (g)].

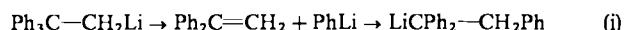


Ebenso führt die Umsetzung<sup>[34]</sup> von 2,2,2-Triphenylethyllithium mit überschüssigem Kalium-*tert*-butanolat bei  $-75^{\circ}\text{C}$  in weniger als 10 Minuten zu vollständiger Umlagerung; offensichtlich verläuft sie nach Gl. (h)<sup>[35]</sup>.



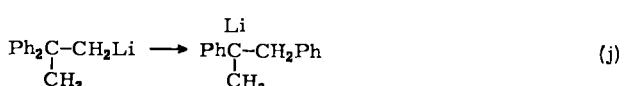
Die oben gegebene Übersicht über das experimentelle Material liefert den zwingenden Beweis, daß 2,2,2-Triphenylethylalkalimetall-Verbindungen Vorstufen der Umlagerung sind; daß die Umlagerung von einer Organoalkalimetall-Verbindung ausgeht und zu einer solchen Verbindung führt, beweist jedoch noch nicht<sup>[36]</sup>, daß sich diese Vorstufe oder ein davon abgeleitetes Anion umlagert. Es ließe sich z.B. vorstellen, daß die Umlagerung in einem intermedial auftretenden Radikal oder einer Methylenspezies stattfindet. Die Umlagerung könnte aber auch inter- statt intramolekular ablaufen. Welche Beweise gibt es nun für den genauen Mechanismus von Arylgruppenwanderungen in Organoalkalimetall-Verbindungen?

Die Phenylwanderung in 2,2,2-Triphenylethyllithium könnte nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus ver-

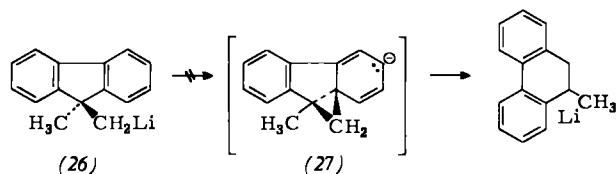


laufen [Gl. (i)]. Zur Überprüfung führte man die Reaktion<sup>[37]</sup> in Gegenwart von  $^{14}\text{C}$ -markiertem Phenyllithium oder des viel reaktiveren Benzyllithiums<sup>[38]</sup> aus: Im Umlagerungsprodukt ließ sich weder eine markierte Phenyl- noch eine Benzylgruppe nachweisen. Diese Experimente bekräftigen, daß die Umlagerung des 2,2,2-Triphenylethyllithiums ein *intramolekularer* Prozeß ist, können jedoch nicht ausschließen, daß sich das Phenyl-Anion und 1,1-Diphenylethylen z.B. im gleichen Lösungsmittelkäfig befinden und dort rekombinieren, bevor  $^{14}\text{C}$ -Phenyl- oder Benzyllithium eindringt.

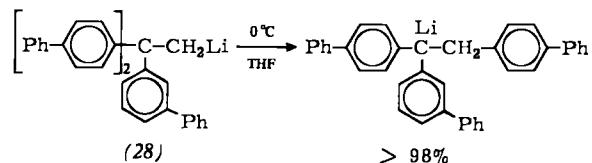
Zimmerman und Zweig<sup>[71]</sup> berichteten, daß sich 2,2-Diphenylpropyllithium – zugänglich durch Reaktion von Lithium mit 1-Chlor-2,2-diphenylpropan oder mit Bis(2,2-diphenylpropyl)-quecksilber – in siedendem Diethylether zu 1-Methyl-1,2-diphenylethyllithium umlagert [Gl. (j)].



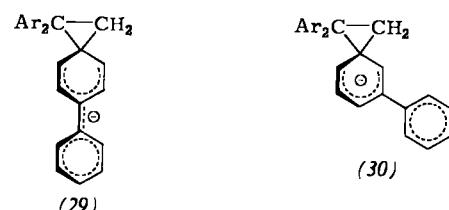
Im Gegensatz dazu fanden Eisch und Kovacs<sup>[33]</sup> bei der recht ähnlichen Organoalkalimetall-Verbindung (26) keine Umlagerung in ein Phenanthren-Derivat; sie müßte über die stark gespannte Spiroverbindung (27) verlaufen. Legt man allerdings einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus zugrunde, ist nicht einzusehen, weshalb diese Umlagerung unterbleibt.



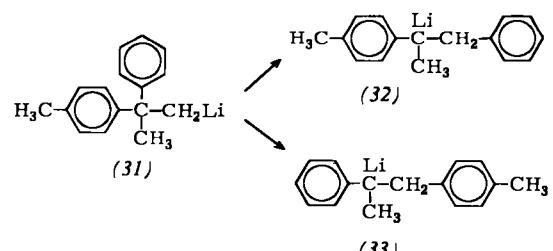
Das Auftreten von Spiroverbindungen ließ sich bei der stark bevorzugten Wanderung der *p*-Biphenylgruppe im 2-*m*-Biphenyl-2,2-bis(*p*-biphenyl)ethyllithium (28) nachweisen<sup>[39]</sup>.



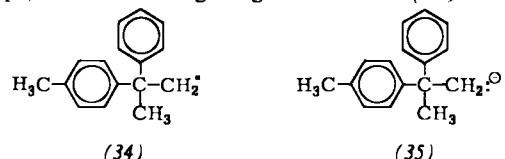
Offenbar kann die Umlagerung viel leichter über die Zwischenstufe oder den Übergangszustand (29) als über (30) verlaufen, da eine Ladungsdelokalisierung in die *p*-Phenylgruppe von (29) in stärkerem Ausmaß als in die *m*-Phenylgruppe von (30) möglich ist. Wenn sich die Organoalkalimetall-Verbindung unter Eliminierung eines Biphenyl-Anions oder -Radikals umlagerete, wäre ein nur geringer Unterschied in der Wanderungsneigung der *m*- und *p*-Biphenylgruppe zu erwarten.



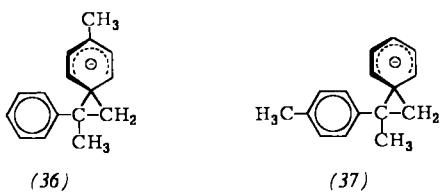
Was beweist nun angesichts der MO-Ergebnisse über die Leichtigkeit der Wanderung von Phenylgruppen, daß diese Umlagerungen in einem Anion (oder einer Organoalkalimetall-Verbindung) stattfinden und nicht in einem Radikal? Zimmerman und Zweig<sup>[71]</sup> zeigten, daß die Umlagerung des 2-Phenyl-2-*p*-tolylpropyllithiums (31) in siedendem Ether das Produkt der Phenylwanderung (32) und der *p*-Tolylwanderung (33) im Verhältnis 11:1 ergibt. Würde sich (31) über das Radikal (34) umlagern, könnte man keine nennenswerte Se-



lekтивität zwischen der Phenyl- und der *p*-Tolylwanderung erwarten (bei der Umlagerung des Neophylradikals<sup>[40]</sup> – vgl. (57) – wandert die *p*-Tolylgruppe 0.7 mal so schnell wie die Phenylgruppe). Wenn die Umlagerung im Carbanion (35) auf-

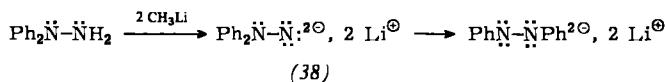


tritt, ist zu erwarten, daß die *p*-Tolyl- viel langsamer als die Phenylgruppe wandert, da (36), der Übergangszustand oder die Zwischenstufe für die *p*-Tolylwanderung, weniger stabil als (37) für die Phenylwanderung sein sollte (die Methylprotonen in Toluol sind etwa 19mal acider als in *p*-Xylo[<sup>41</sup>]). Daß



in (31) die *p*-Tolylgruppe schneller als die Phenylgruppe wandert, spricht somit dafür, daß die Umlagerung im Carbanion und nicht im Radikal stattfindet.

Für [1,2]-Umlagerungen von Arylgruppen in Organoalkalimetall-Verbindungen ließen sich weitere Beispiele<sup>[21]</sup> aufführen; derartige Umlagerungen sind offensichtlich ein allgemeines Phänomen, das auch bei Vorhandensein von Heteroatomen auftritt. Ein bemerkenswertes Beispiel ist das Dianion des 1,1-Diphenylhydrazins (38), welches sich zwar

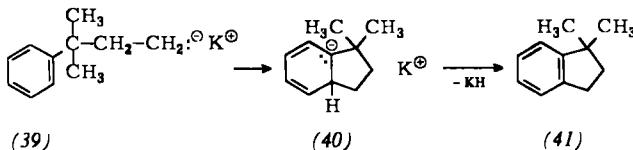


langsam, aber quantitativ in Diethylether bei 30°C umlagert<sup>[42]</sup>; das entsprechende Monoanion (als Lithiumsalz) lagert sich in Bis(2-methoxyethyl)ether selbst bei 100°C nicht um.

Sigmatrope [1,3]-Arylumlagerungen sind bei Organoalkalimetall-Verbindungen im Prinzip möglich, scheinen jedoch wegen Konkurrenzreaktionen noch nie beobachtet worden zu sein. So fragmentiert z. B. 3,3,3-Triphenylpropyllithium<sup>[43]</sup> in THF bei -40°C [Gl. (k)].

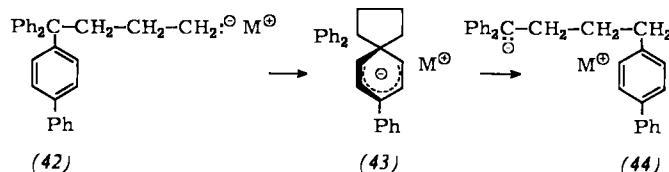


Das durch Spaltung von Trimethyl(3,3,3-triphenylpropyl)ammoniumiodid mit Natrium in flüssigem Ammoniak zugängliche 3,3,3-Triphenylpropyl-Anion wird vorwiegend zu 1,1,1-Triphenylpropan protoniert; in geringem Umfang tritt Fragmentierung ein<sup>[27]</sup>. Das 3-Methyl-3-phenylbutyl-Anion (39), welches offensichtlich durch Reaktion von Isopropylbenzol bei 190°C mit Ethylen (ca. 30 bar) in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumdihydroanthrylid entsteht, cyclisiert in etwa 50 % Ausbeute zum Indan (41), sicherlich über (40) als Zwischenstufe<sup>[44]</sup>.



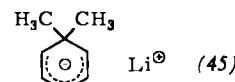
Arylwanderungen, die [1,4]-sigmatrop verlaufen, wurden bei Organoalkalimetall-Verbindungen mehrfach beobachtet. So ergibt z. B. 4,4,4-Triphenylbutyllithium bei Erwärmung auf 25 °C in THF vorwiegend 1,1,1-Triphenylbutan, aber keinerlei [1,4]-Umlagerungsprodukt. Aus der entsprechenden Organo-kalium-Verbindung erhält man jedoch in geringer Ausbeute das 1,1,4-Triphenylbutyl-Anion durch [1,4]-Umlagerung einer Phenylgruppe sowie als Hauptprodukt 1,1-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (durch *ortho*-Cyclisierung des Anions).

und etwas 1,1,1-Triphenylbutan<sup>[31]</sup>. In großer Ausbeute erhält man das 4-*p*-Biphenyl-1,1-diphenylbutyl-Anion (durch [1,4]-Wanderung von *p*-Biphenyl) bei der Reaktion von 1-*p*-Biphenyl-4-chlor-1,1-diphenylbutan mit Kalium, Cäsium oder einer Cs-K-Na-Legierung in THF<sup>[45]</sup>. Da in Gegenwart von schwachen Säuren wie *tert*-Butanol vor allem nicht-umgelagertes 1-*p*-Biphenyl-1,1-diphenylbutan (oder dessen Folgeprodukte) entstehen, vermutet man, daß die Reaktion über 4-*p*-Biphenyl-4,4-diphenylbutyl-alkalimetall-Verbindungen (42) verläuft.



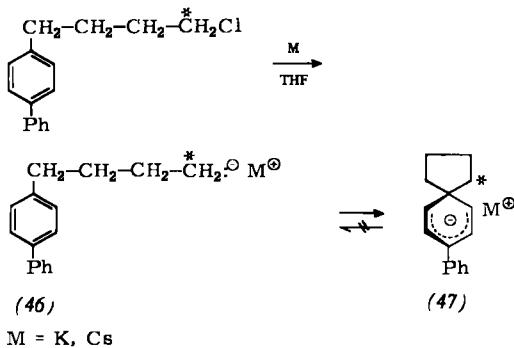
Selbst bei Reaktionszeiten von nur zwei Minuten bei  $-75^{\circ}\text{C}$  ließ sich die vermutete intermediäre Spiroverbindung (43), die zwangsläufig einer Ringöffnung zu (44) unterliegt, nicht nachweisen. Die Geschwindigkeit der [1,4]-Umlagerung der *p*-Biphenylgruppe in (42), verglichen mit der Geschwindigkeit der Protonierung von (42) durch das Lösungsmittel, nimmt in der Reihenfolge  $\text{Li} \ll \text{Na} \ll \text{K}$  oder  $\text{Cs}$  stark zu. Außerdem ist die [1,4]-Arylumlagerung eine weniger günstige Konkurrenzreaktion zur Protonierung als die [1,2]-Umlagerung. Die [1,5]-Phenylumlagerung von Organoalkalimetall-Verbindungen in THF ist etwas ungünstiger als die [1,4]-Umlagerung<sup>[31]</sup>.

In der bisherigen Diskussion betrachteten wir Spiroanionen [vgl. (21), (27), (29), (30), (36), (37), (43)] als Zwischenstufen oder Übergangszustände in [1,n]-sigmatropen Arylumlagerungen. Gibt es dafür irgendwelche direkten Beweise? HMO-Berechnungen legen nahe, daß Spiroverbindungen stabile Zwischenstufen bei der Carbanionumlagerung sein könnten (siehe Abschnitt 2). Die Tatsache, daß man derartige Zwischenstufen in all den genannten Arbeiten nicht beobachten konnte, läßt sich unvollständigen Berechnungen (vor allem der Vernachlässigung von Solvatation und Kation-Anion-Wechselwirkungen) und/oder dem Umstand zuschreiben, daß Spiroanionen zwar stabiler als die primär gebildeten Anionen, jedoch weniger stabil als die erhaltenen acyclischen Anionen sind. Wahrscheinlich treffen hier beide Argumente zu.



Die erfolgreiche Synthese<sup>[46]</sup> mehrerer Pentadienyllithium-Verbindungen [so auch des 6,6-Dimethylcyclohexadienyllithiums (45)] aus 1,4-Dienen und *n*-Butyllithium in THF ermutigte uns, den direkten Nachweis von Spiroanionen bei [1,n]-sigmatropen Arylwanderungen zu versuchen. Während das Spiroanion (43) selbst bei -75°C für einen Nachweis zu instabil war, konnten wir das verwandte Spiroanion (47) aus dem entsprechenden Chlorid mit Cäsium oder Kalium in THF darstellen<sup>[47]</sup>.

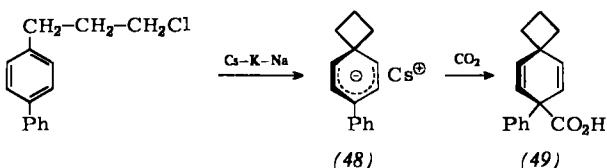
Das Anion (47) wurde NMR-spektroskopisch sowie durch die Produkte seiner Reaktionen mit  $\text{CO}_2$  und mit  $\text{H}^\ominus$  charakterisiert. Daß (46) die Vorstufe von (47) ist, konnte durch Abspaltreaktionen mit verschiedenen H-aciden Verbindungen gezeigt werden. Interessanterweise öffnet sich (47) nicht mehr



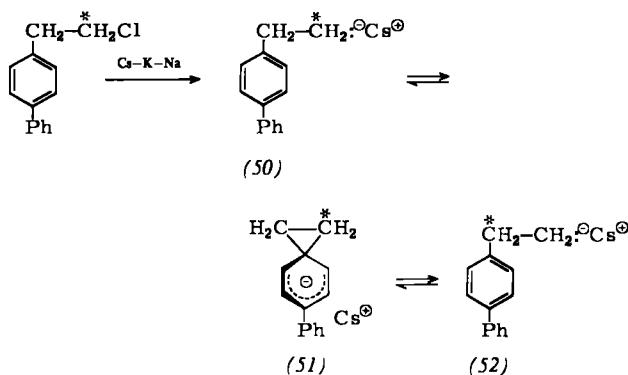
M = K, Cs

zu (46). Dies ging aus Experimenten mit Deuterium-Markierung (Sternchen) hervor. Das Anion (47) ist einigermaßen stabil, in THF sogar bei 65 °C; Reaktionen wie Protonierung und Polymerisation treten schneller ein als die Ringöffnung zu (46). Offensichtlich beschleunigen die geminalen Phenylgruppen im Spiroanion (43) die Ringöffnung zu (44). Da diese Phenylgruppen auch die Ringschlußreaktion<sup>[47]</sup> von (42) um mehr als den Faktor 240 beschleunigen (Kalium als Gegenion), läßt sich die subtile Frage, ob die Spezies (43) besser als Zwischenstufe oder als Übergangszustand beschrieben wird, noch nicht beantworten.

Ähnliche Experimente<sup>[48]</sup> mit 1-p-Biphenyl-3-chlorpropan und einer Cs-K-Na-Legierung in THF bei -75 °C (1 Minute) ergaben nach Aufarbeitung mit CO<sub>2</sub> die Spirosäure (49) in 36 % Ausbeute, weiterhin das Spaltungsprodukt p-Biphenylesigsäure (14 %), das  $\alpha$ -Metallierungsprodukt 2-p-Biphenylbuttersäure (3 %), und 6 % des „normalen“, nicht cyclisierten Produktes 4-p-Biphenylbuttersäure. Die Bildung von (49) liefert einen starken Hinweis auf die Gegenwart des Spiroanions (48), dessen Halbwertszeit unter den Reaktionsbedingungen nur etwa 13 Minuten betrug.



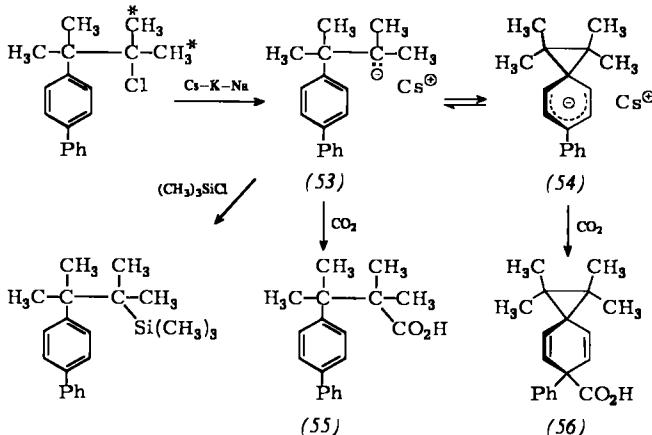
Im Gegensatz dazu ergab 1-p-Biphenyl-2-chlorethan mit einer Cs-K-Na-Legierung (1 Minute, -75 °C in THF) nach Umsetzung mit CO<sub>2</sub> weniger als 1 % oder gar keine Folgeprodukte des Spiroanions (51)<sup>[48]</sup>. Dies ist erstaunlich, da Experimente<sup>[49]</sup> mit der markierten Verbindung 2-p-Biphenyl-1-chlor-1,1-dideuteroethan bei -65 °C darauf schließen lassen, daß 18 bis 44 % des Spiroanions gebildet werden, was sich durch das Ausmaß der Deuteriumverteilung im entstandenen p-Biphenylethan abschätzen lässt. Offensichtlich ist das Spi-



roanion (51) in bezug auf die acyclischen Anionen (50) und (52) nicht stabil.

Da es Maercker et al.<sup>[50]</sup> gelungen war, das Cyclopropylmethylierter der 3-Butenyl-Grignardverbindung durch Einführung geminaler Methylgruppen in den Cyclopropanring zu stabilisieren, versuchten wir eine ähnliche Anwendung des Thorpe-Ingold-Effekts. 2-p-Biphenyl-3-chlor-2,3-dimethylbutan ergab mit einer Cs-K-Na-Legierung (1 Minute, -75 °C in THF) nach Umsetzung mit CO<sub>2</sub> 28 % der Spirosäure (56) und 7 % der 3-p-Biphenyl-2,2,3-trimethylbuttersäure (55). Diese Produkte werden offensichtlich nach Schema 1 gebildet.

Schema 1



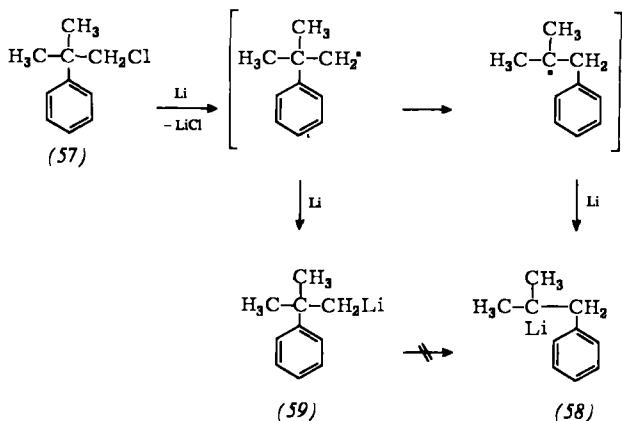
Aus den Ergebnissen der Umsetzungen mit CO<sub>2</sub> läßt sich für (54) (in THF bei -75 °C) eine Halbwertszeit von etwa 22 Minuten ableiten. Es ist interessant, daß die acyclische Verbindung (53) anscheinend die gleiche Halbwertszeit besitzt<sup>[51]</sup>. Dies kann man verstehen, wenn man ein mobiles Gleichgewicht zwischen (53) und (54) annimmt. Gestützt wird diese Annahme durch Untersuchungen, bei denen Deuterium-markiertes Chlorid (Sternchen) eingesetzt wird. Die resultierende Carbonsäure (55) enthält deuterierte Methylgruppen in direkter Nachbarschaft zur Biphenylgruppe in dem Ausmaß, das man für die Äquilibrierung der Markierung erwarten würde. Im mobilen Gleichgewicht (53)  $\rightleftharpoons$  (54) könnten manche Elektrophile eines der beiden isomeren Anionen bevorzugt angreifen. So zumindest wird die Reaktion<sup>[51]</sup> mit Trimethylsilylchlorid erklärt, bei der das normale Produkt, aber keinerlei Spiroderivat erhalten wurde. Selbstverständlich muß das Gleichgewicht zwischen (53) und (54) noch mit spektroskopischen Methoden untersucht werden.

Während mit Cäsium als Gegenion das Verhältnis der Anionen (53) und (54) etwa 1 : 4 beträgt (sofern man die Ergebnisse der Reaktion mit CO<sub>2</sub> für eine derartige Aussage zugrunde legen darf), erhielt man mit Lithium als Gegenion in THF nur die Säure (55). Offensichtlich bevorzugt das Lithium-Ion die Wechselwirkung mit dem lokalisierten Anion (53), da diese Wechselwirkung zur normalen kovalenten Organolithium-Verbindung führen kann. Ähnliche Ergebnisse erhielten Maercker und Roberts<sup>[52]</sup> bei ihren Untersuchungen über Kationeneffekte bei der Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung.

Die hier zitierte Arbeit über eine direkte Beobachtung von Spiroanionen bei der Reaktion von Arylalkylchloriden mit Alkalimetallen sowie Arbeiten<sup>[53]</sup> über Heteroanaloga verdeutlichen, daß Spiroanionen plausible Zwischenstufen bei Arylumlagerungen in Organoalkalimetall-Verbindungen sind.

Was hier in Analogie zu Modellverbindungen als Zwischenstufe bezeichnet wurde, muß man in einigen der folgenden Fälle besser als Übergangszustand beschreiben.

Bezüglich der Umlagerungen bei Reaktionen von Alkalimetallen mit Alkylhalogeniden muß eine Warnung ausgesprochen werden: Die beobachteten Umlagerungen müssen nicht notwendigerweise in der Organometall-Verbindung stattfinden. So ergibt z. B. die Reaktion<sup>[54]</sup> von Neophylchlorid (57) mit Lithium in THF bei  $-65^{\circ}\text{C}$  (30 Minuten) außer dem normalen Produkt 2-Methyl-2-phenylpropyllithium (59) 6 % 1,1-Dimethyl-2-phenylethyllithium (58); (59) lagert sich jedoch unter den für die Bildung von (58) notwendigen Reaktionsbedingungen nicht zu (58) um.

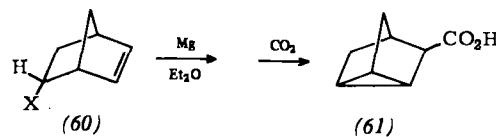


Wenn also das umgelagerte Produkt nicht durch Umlagerung einer Organolithium-Verbindung entsteht, woher könnte es dann stammen? Es scheint vernünftig zu sein, bei Reaktionen von Alkylhalogeniden mit Lithium Radikale als Zwischenstufen anzunehmen, die zumindest teilweise so weit von der Metalloberfläche entfernt sind, daß sie sich umlagern können. Diese Folgerung steht insofern in Einklang mit den MO-Betrachtungen (siehe Abschnitt 2), als sich Radikale leichter als Carbanionen umlagern. Bei der Reaktion<sup>[45]</sup> von 1-p-Biphenylyl-4-chlor-1,1-diphenylbutan mit Lithium in THF bei  $-75^{\circ}\text{C}$  entstanden bis zu 47 % (umgelagertes) 4-p-Biphenylyl-1,1-diphenylbutyllithium [vgl. (44)]; wiederum zeigte das normale Produkt unter den Reaktionsbedingungen keine Neigung zur Umlagerung.

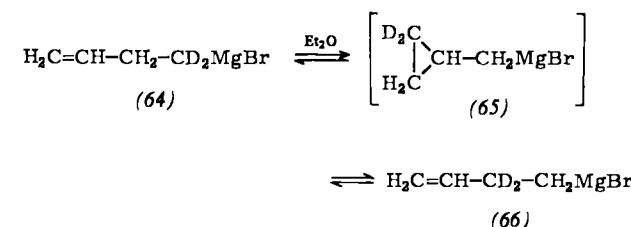
Höhere Ausbeuten an normalen statt an umgelagerten Organolithium-Verbindungen wurden bei Verwendung homogener Lösungen von Lithiumdihydrobiphenylylid in THF als Reduktionsmittel für Alkylhalogenide (anstelle von Lithium) erzielt; offensichtlich überträgt diese Lithiumspezies bereitwilliger Lithiumatome auf Radikale als Lithium selbst. Nach unserer Erfahrung tritt bei Reaktionen von geschmolzenen Alkalimetallen (Natrium, Kalium, Cäsium) mit Alkylhalogeniden in etherischen Lösungsmitteln vor der Bildung einer Organoalkalimetall-Verbindung nur in geringem Umfang Umlagerung auf; dies schlossen wir aus Abfangreaktionen der Organoalkalimetall-Verbindung mit Säuren. Zumindest für Cäsium, Cs-K- oder Cs-K-Na-Legierungen läßt sich die Bevorzugung der Reduktion gegenüber der Umlagerung intermediärer Radikale mit der Löslichkeit von Cäsium in THF erklären (blaue Lösung besonders bei tiefer Temperatur). Ebenso soll Kalium in THF etwas löslich sein<sup>[55]</sup> – wir konnten jedoch die beschriebene Blaufärbung des gereinigten Lösungsmittels auch bei tiefer Temperatur nie entdecken. Die blaue Farbe von Kaliumlösungen in kaltem 1,2-Dimethoxyethan ist dagegen gut zu sehen<sup>[30]</sup>.

### 3.2. Umlagerungen von Vinylgruppen

Aryl- und Vinylgruppen verhalten sich bei chemischen Reaktionen oft ähnlich. Die Entdeckung der Vinylumlagerungen bei Organoalkalimetall-Verbindungen hatte jedoch keinen Zusammenhang mit den Arbeiten über Arylumlagerungen. Erste Arbeiten in dieser Richtung stammten aus der Organomagnesium-Chemie. 1950 berichteten Roberts, Trumbull, Bennett und Armstrong<sup>[56]</sup> über die Bildung eines Cyclopropanringes bei der Umsetzung von *endo*-Norbornenylhalogeniden mit Magnesium [(60)  $\rightarrow$  (61)]. Roberts und Mazar<sup>[57]</sup> beobachteten die umgekehrte Reaktion von Cyclopropylmethylchlorid (62)

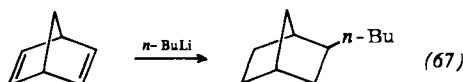


mit Magnesium: Es entstand das offenkettige Produkt (63), wobei sich nicht entscheiden ließ, auf welcher Stufe der Grignard-Reaktion die Umlagerung auftrat. Erst 1960 wurde die volle Tragweite jener Beobachtungen sichtbar, als nämlich Silver, Shafer, Norlander, Rüchardt und Roberts<sup>[58]</sup> (zusätzlich zu chemischen Versuchen) durch NMR-Experimente nachwiesen, daß das deuterierte Homoallyl-Grignard-Molekül (64) selbst eine [1,2]-Vinylumlagerung zu (66) eingeht. Da das Grignard-Reagens aus (62) laut NMR-Spektrum ausschließlich in der offenkettigen Form vorliegt, wurde angenommen,



daß die Umlagerung von (64) über (66) über die Cyclopropylmethyl-Grignard-Verbindung (65) verläuft. Die Richtigkeit der Annahme von (65) wurde durch partielles Abfangen von Cyclopropylmethylmagnesiumchlorid als Cyclopropylmethan bei der Reaktion von (62) mit Magnesium in Benzoesäure-haltigem Diethylether erhärtet. Ferner konnte das (62) entsprechende Magnesiumbromid in Dimethylether bei  $-24^{\circ}\text{C}$  dargestellt werden; es lagert sich zu 3-Butenylmagnesiumbromid um<sup>[59]</sup>.

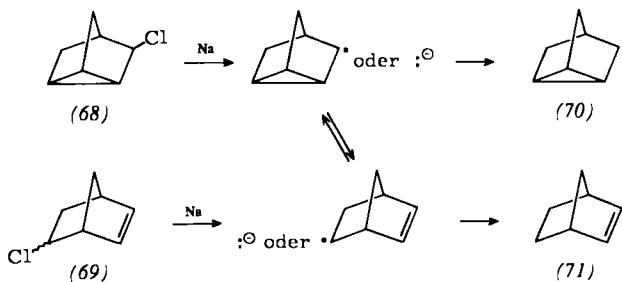
Die Ausdehnung dieser Arbeit auf Organolithium-Verbindungen war wohl schon in einer Mitteilung von Wittig und Hahn<sup>[60]</sup> über die Addition von *n*-Butyllithium an Norbornadien enthalten. Bei dieser Umsetzung entstand unter anderen Produkten 3-*n*-Butynortricyclen (67).



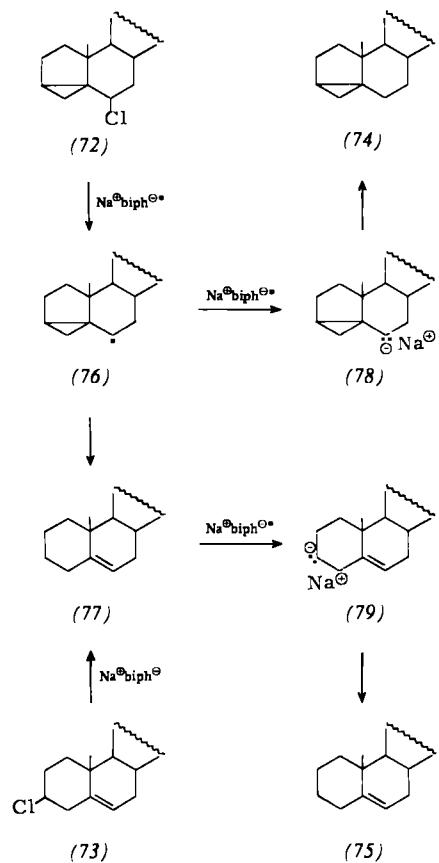
Den vollständigen Beweis erbrachten Lansbury et al.<sup>[61]</sup>. Sie synthetisierten Cyclopropylmethyllithium durch Lithium-Halogen-Austausch bei  $-70^{\circ}\text{C}$  und konnten dessen Isomeri-

sierung zu 3-Butenyllithium beobachten. Die Isomerisierung verlief in Diethylether schneller als in einem 10:1-Gemisch aus Petrolether und Diethylether; noch stärker wurde die Isomerisierung durch THF beschleunigt.

Freeman et al.<sup>[62]</sup> berichteten, daß bei der Reaktion sowohl von Nortricyclchlorid (68) als auch von Norbornenylchlorid (50 % *endo*, 50 % *exo*) (69) mit Natrium in Decan bei 85–90 °C etwa die gleiche Mischung aus Nortricyclen (70) und Norbornen (71) (71:10 bzw. 49:10) entstand. Die Autoren stellten

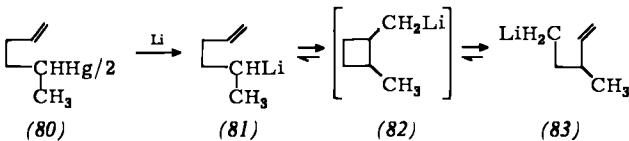


fest, daß diese Produkte einem Gleichgewicht zwischen Cyclopropylmethyl- und Homoallyl-Anionen zugeschrieben werden konnten, jedoch blieb als Alternative das intermediäre Gleichgewicht von Radikalen. Daß diese Interpretation wahrscheinlich richtig ist, wird in der Arbeit von Cristol und Barbour<sup>[63]</sup> über die Reaktion von 3,5-Cyclocholestanylchlorid (72) und Cholesterylchlorid (73) mit Natriumdihydrobiphenylid in mehreren, 1,2-Dimethoxyethan enthaltenden Lösungsmittelgemischen angedeutet. Während aus Cholesterylchlorid (73) nur 5-Cholesten (75) entstand, erhielt man aus (72) Mischungen von 3,5-Cyclocholestan (74) und 5-Cholesten (75), in denen das Verhältnis (74):(75) mit der effektiven Konzentration von Natriumdihydrobiphe-

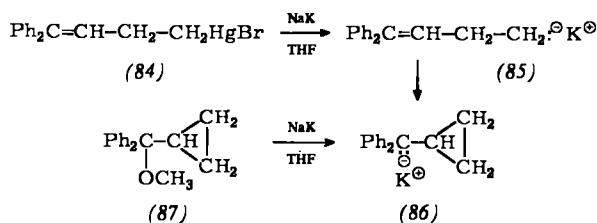


nylylid zunahm, jedoch nicht von der Protonierungsfähigkeit des Lösungsmittels abhing. Diese Ergebnisse lassen sich vernünftig durch die Bildung klassischer Radikale erklären. Das Radikal (76) lagert sich entweder zu (77) um oder wird durch Natriumdihydrobiphenylid unter Bildung der Verbindung (78) abgefangen, die vor einer Umlagerung zu (79) protoniert wird. Ähnlich erklärten Garst, Ayers und Lamb<sup>[64]</sup> die Ergebnisse der Reaktion von Natriumdihydro-naphthylid mit 5-Hexenyl- und Cyclopentylmethylhalogeniden; in diesem Fall beobachtete man die Cyclisierung des 5-Hexenylradikals zum Cyclopentylmethylradikal, wohingegen das entsprechende Anion nur protoniert wurde. Diese Befunde legen die Vermutung nahe, daß Radikale leichter cyclisieren als Carbanionen; wiederum stimmen die HMO-Rechnungen in Abschnitt 2 damit überein. Bei Vinylalkylradikalen scheint das Verhältnis aus Cyclisierungs- und Reduktionsgeschwindigkeit größer zu sein als bei Arylalkylradikalen. Allerdings fehlen Experimente unter gleichen Bedingungen. Auch diese Schlußfolgerung steht in Einklang mit HMO-Berechnungen.

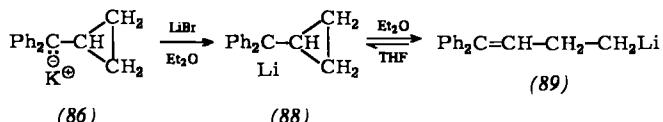
Reaktionen ungesättigter aliphatischer Halogenide mit Alkalimetallen sind häufig komplexer Natur; zusätzlich zu den Umlagerungsprodukten intermediärer Radikale oder Carbanionen werden manchmal Produkte gefunden, die aus Umlagerungen von Carbenen stammen<sup>[65]</sup>. Die bei der Spaltung der Quecksilberverbindung (80) durch Lithium (in Cyclohexan, Rückfluß) beobachtete [1,3]-Wanderung der Vinylgruppe<sup>[66]</sup> tritt jedoch vermutlich in den intermediären Organolithium-Verbindungen [(81) → (83)] auf. Wenn dies zutrifft, ist (83) viel stabiler als (81), da wenigstens 99 % des C<sub>6</sub>-Hydrolyseproduktes aus 3-Methyl-1-penten bestanden.



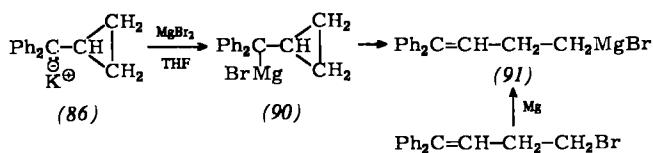
Eine genaue Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen den Organometall-Derivaten von Cyclopropylmethyl- und Homoallylverbindungen führten Maercker und Roberts<sup>[67]</sup> durch. Bei der Reaktion von 4,4-Diphenyl-3-butenyl-quecksilberbromid (84) mit Na-K-Legierung in THF entstand laut Analyse der Carboxylierungsprodukte nur die Cyclopropyl(diphenyl)methylkalium-Verbindung (86). Hinweise auf die vermutete acyclische Organokalium-Verbindung (85) ergaben sich unter den genannten Bedingungen nicht.



Das Anion von (86) läßt sich auch durch Spaltung des Ethers (87) erzeugen. Die Struktur von (86) wurde NMR-spektroskopisch bestätigt. Bei der Reaktion von (86) mit Lithiumbromid in Diethylether verschwindet die rote Farbe des Anions; die Umsetzung mit CO<sub>2</sub> ergibt nur Diphenylallylessigsäure. Somit muß in Diethylether vorwiegend die acyclische Lithiumverbindung (89) vorliegen.

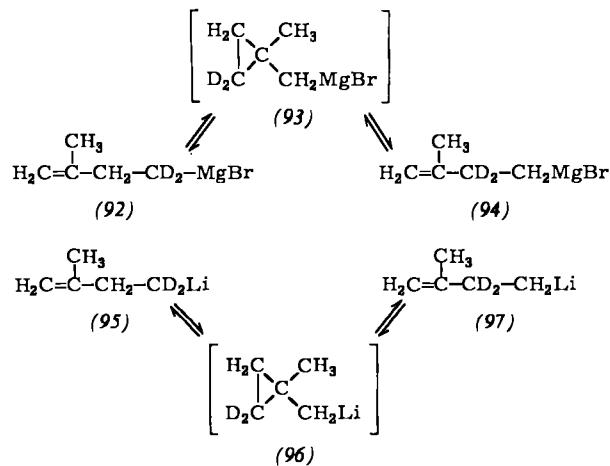


Interessanterweise zeigte die Wiederholung dieses Experiments mit Lithiumbromid in THF lediglich die Gegenwart von (88). In Ether-THF (2:1) enthielt die Mischung die Verbindungen (88) und (89) im Gleichgewicht im Verhältnis 15:1. Die Umsetzung von (86) mit Magnesiumbromid in THF ergab die gleiche Grignard-Verbindung (91), die man auch aus 4,4-Diphenyl-3-butenylbromid erhalten hatte<sup>[68]</sup>; dieses Grignard-Reagens enthält mehr als 99 % der acyclischen Verbindung (91) – sowohl in Diethylether als auch in THF.



Diese Ergebnisse wurden so verstanden, daß die offenkettigen Lithium- und Magnesiumverbindungen als kovalente Spezies vorliegen, während die cyclischen Lithium- und Kaliumverbindungen ionischen Charakter besitzen und solvatisiert sind. Besser als Diethylether solvatisierende Lösungsmittel wie THF begünstigen die Bildung der ionischen Spezies mit Lithium als Gegenion.

Die Kinetik der Vinylumlagerung in markiertem 3-Methyl-3-butenylmagnesiumbromid (92) wurde von Maercker und Weber<sup>[69]</sup> untersucht. Die postulierten intermediären Cyclo-

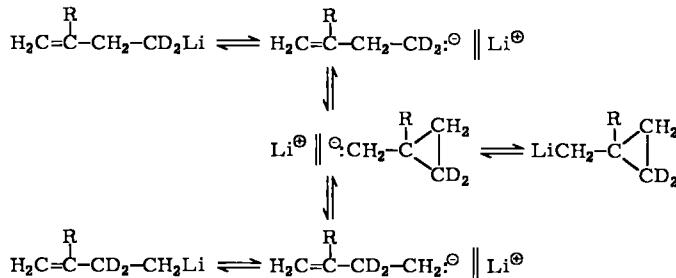


propylmethyl-Derivate (93) und (96) ließen sich weder chemisch noch NMR-spektroskopisch nachweisen. Somit müssen die beiden Phenylgruppen in (88) unter den oben genannten Bedingungen das ionische Zwischenprodukt durch Delokalisierung der negativen Ladung stark stabilisieren. Die Lithiumverbindung (95) lagert sich viel schneller um als die Magnesiumverbindung (92). Die für die Umlagerung von (95) berechnete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung war von der Konzentration weitgehend unabhängig und nahm bei steigender Solvationsfähigkeit des Lösungsmittels zu (Cyclopentan < Ether < THF); beschleunigt wurde die Umlagerung auch durch Zufügen einer geringen Menge *N,N,N',N'*-Tetramethylmethylethylen diamin (TMEDA). Im Gegensatz dazu lagerte sich (92) leichter in Diethylether als in THF um; die berechnete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung nahm sowohl

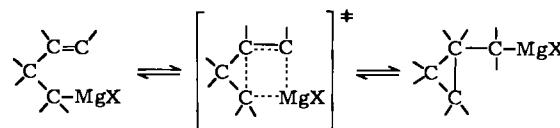
mit zunehmender Konzentration von (92) als auch mit steigender Konzentration an beigefügtem Magnesiumbromid zu.

Die Kinetik dieser Umlagerungen wird durch Assoziation von Grignard-Verbindungen<sup>[70]</sup> und Organolithium-Verbindungen<sup>[71]</sup> in etherischen Lösungsmitteln und durch irreversiblen Reaktionen der Organolithium-Verbindungen<sup>[72]</sup> mit diesen Lösungsmitteln noch komplizierter. Die Kinetik verlangt jedoch, daß der Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes stärker solvatisiert ist als die sonstigen reagierenden Moleküle. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich viele Mechanismen aufstellen. Schema 2 zeigt als einfachste Möglichkeit eine geringe Modifizierung des von Maercker und Weber<sup>[69]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus. Hierbei wird

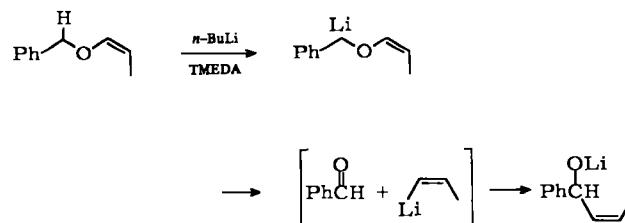
### Schema 2



angenommen, daß die Umlagerung in einem solvens-getrennten Ionenpaar stattfindet. Dagegen werden Umlagerungen von Grignard-Verbindungen<sup>[73a]</sup> im allgemeinen als konzertiert ablaufende Reaktionen betrachtet.

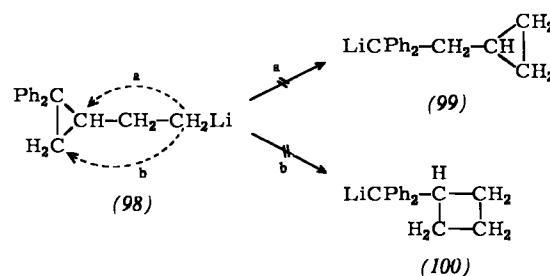


Für die Vinylwanderung bei der Wittig-Umlagerung wurde vorgeschlagen<sup>[73b]</sup>, daß die zunächst gebildete Lithiumspezies in ein Vinyllithium-Derivat und eine Carbonylverbindung zerfällt, die anschließend zu den Produkten rekombinieren. Dieser



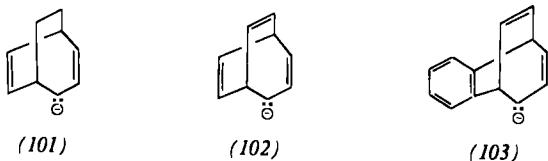
Mechanismus ist mit der Retention der Konfiguration in den wandernden Vinylgruppe in Einklang.

Da sich Cyclopropanringe manchmal wie Vinylgruppen verhalten, ist es bemerkenswert, daß die Organolithium-Verbindung (98) sich weder zu (99) noch zu (100) umlagert.

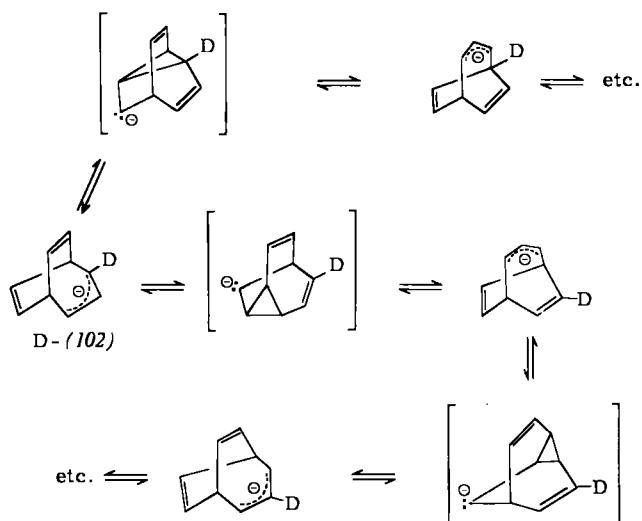


Versuche, diese Umlagerung zu erzwingen, führten zur Reaktion von (98) mit dem Lösungsmittel Diethylether oder THF<sup>[74]</sup>. Dies zeigt, wie wertvoll ein Lösungsmittel wäre, das nicht mit Organoalkalimetall-Verbindungen reagiert (wie die „magische Säure“ in der Chemie der Carbenium-Ionen).

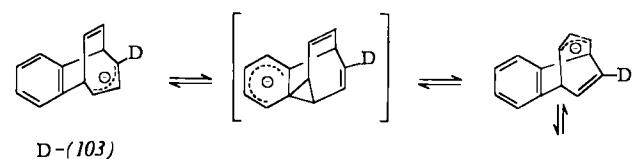
Die bicyclischen Anionen (101), (102) und (103) lassen sich als Homoallyl-Anionen betrachten. [1,2]-Vinylwanderungen über Cyclopropylmethylzwischenstufen sollten somit prinzipiell möglich sein. In der Tat wurden derartige Umlagerungen



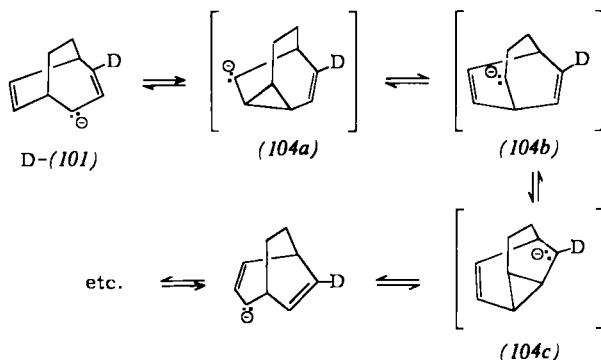
gen bei markierten Derivaten von (102) und (103) beobachtet, nicht jedoch bei (101). So fanden Grutzner und Winstein<sup>[75]</sup> bei der Reaktion des 2-Deuteriocyclo[3.2.2]nonatrienyl-Anions D-(102) (als Kaliumsalz) in einem etherischen Lösungsmittel die statistische Verteilung von Deuterium auf alle neun Kohlenstoffatome des Anions (vier nicht-äquivalente Positionen) mit einer Halbwertszeit von 10 Minuten bei 28°C.



Auch bei der markierten Verbindung D-(103) beobachteten *Moncur, Grutzner und Eisenstadt*<sup>[76]</sup>, daß die Deuteriummarkierung sich auf die sieben Kohlenstoffatome des nicht aromatischen Molekülteiles mit einer Halbwertszeit von 1 Stunde bei 32°C verteilte. Diese Verteilung kann nur durch Umlagerung sowohl einer Phenyl- als auch einer Vinylgruppe entstanden sein.

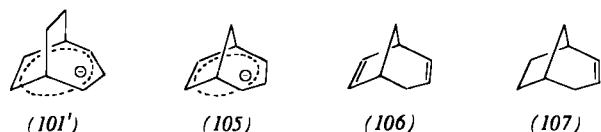


Beim deuterierten Bicyclo[3.2.2]nonadienyl-Anion D-(101) tritt diese statistische Deuteriumverteilung<sup>[76]</sup> nicht auf. Offensichtlich wären dafür instabile Zwischenprodukte wie (104a), (104b) und (104c) nötig. Ein Cyclopropylsubstituent trägt sicher nicht wesentlich zur Stabilisierung<sup>[77]</sup> einer benachbarten negativen Ladung bei; die Carbanionen (104a) und

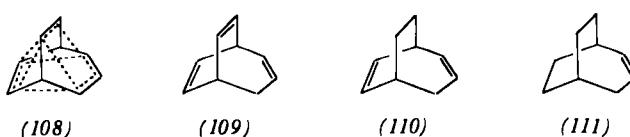


(104c) sowie das sekundäre Carbanion (104b) sind viel weniger stabil als das Allyl-Anion (101).

Es gibt Hinweise, daß die Allyl-Anionen (101), (102) und (103) stabiler sind als einfache Allyl-Anionen. So wird z. B. (101) aufgrund seines NMR-Spektrums und seiner Lebensdauer in etherischen Lösungsmitteln als Bishomocyclopenta-dienyl-Anion<sup>[78]</sup> angesehen [siehe (101')].



Mit ähnlichen Argumenten wurde der bishomoaromatische Charakter des niedrigeren Homologen<sup>[79]</sup> (105) erklärt; der entsprechende Kohlenwasserstoff (106) tauscht mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO 10<sup>4</sup> mal schneller Deuterium aus als (107) oder Cyclohexen. Dem Anion (102) wurde nach Analyse seines NMR-Spektrums die Struktur (108) zugeschrieben<sup>[75]</sup>. Genauere Untersuchungen von (108)<sup>[78]</sup> legen die Vermutung nahe, daß die Stabilisierung überwiegend auf den bishomoaromatischen Charakter der Verbindung zurückzuführen ist (Wechselwirkung zwischen dem Allyl-Anion und einer Doppelbindung). Die laticyclische Wechselwirkung mit der zweiten Doppelbindung erbringt eine weitere Stabilisierung um ungefähr 2.5 kcal/mol, wie man aus Experimenten zur relativen Lebensdauer der Verbindungen (101') und (108) in THF und 1,2-Dimethoxyethan schloß. Eine kinetische Studie<sup>[80]</sup> der Tritiumabspaltung aus (109), (110) und (111) (alle an der allyl-

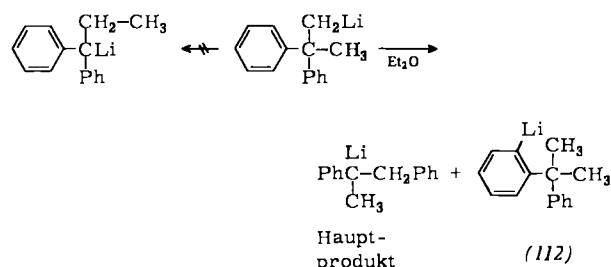


ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppe mit <sup>3</sup>H markiert) durch Kalium-*tert*-butanolat in DMSO zeigt für (109) eine Aktivierungsenergie, die um 4.0±0.3 kcal/mol niedriger liegt als bei (110), während die Aktivierungsenergie bei (110) um mehr als 5.6 kcal/mol niedriger ist als bei (111). Diese Untersuchungen lassen sich mit Strukturen wie (101') und (108) für die durch Detritierung erzeugten Anionen vereinbaren. Die Tatsache, daß (111) weniger rasch zum Anion reduziert wurde als ein einfaches Olefin, versuchte man mit einer Destabilisierung durch die Wechselwirkung des Allylteils mit den besetzten Orbitalen des σ-Gerüsts zu erklären. Da die beobachteten Reaktivitäten der Anionen (101), (102) und (103) noch nicht in σ- und π-Anteile getrennt wurden (sofern das überhaupt möglich ist) und bei diesen Verbindungen spezielle sterische

Probleme vorliegen, müssen die nicht-klassischen Strukturen für die Anionen mit einem Vorbehalt aufgenommen werden. *Trimitsis* und *Tuncay*<sup>[81]</sup> stellten fest, daß die NMR-Spektren, insbesondere die beachtliche Hochfeldverschiebung (ca. 1–2.5 ppm) des Signals der Protonen an den weiter entfernten Doppelbindungen, durchaus nicht zwingend implizieren, daß diese Anionen im Grundzustand die nicht-klassischen Strukturen (101'), (105) und (108) besitzen. Es ist also noch ungeklärt, ob Orbitalwechselwirkungen, wie sie in diesen Molekülen aufgrund der Symmetrie und Topologie möglich sind<sup>[82]</sup>, tatsächlich entscheidende Beiträge liefern.

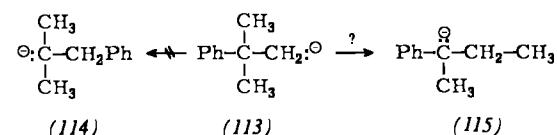
### 3.3. Umlagerungen von Alkylgruppen und Wasserstoffatomen

Aufgrund von MO-Betrachtungen (siehe Abschnitt 2) wird nicht erwartet, daß die [1,2]-Umlagerung von Alkylgruppen in einfachen Carbanionen als konzertierter Prozeß abläuft. In der Tat ist das Ausbleiben solcher Umlagerungen die Basis vieler synthetisch nützlicher Reaktionen. Auch die sorgfältige Untersuchung der Umlagerung von 2,2-Diphenylpropyllithium zu 1-Methyl-1,2-diphenylethyllithium durch *Zimmerman* und *Zweig*<sup>[7]</sup> bestätigte die negative Erwartung: Es wurde keine Methylwanderung beobachtet; das Nebenprodukt (112) entstand durch *ortho*-Metallierung. Ebenso ergab die Spal-



tung<sup>[7]</sup> von Bis(2,2-diphenylpropyl)quecksilber mit Kalium zwar eine [1,2]-Phenyl-, jedoch keine [1,2]-Methylumlagerung.

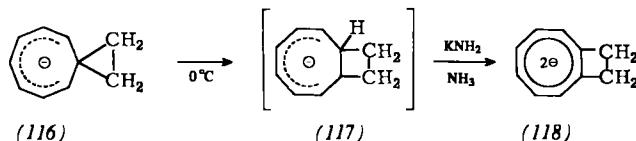
Wir mutmaßen, daß die Methylwanderung in 2,2-Diphenylpropyllithium prinzipiell auftreten kann, jedoch wegen der leichteren Wanderung der Phenylgruppe nicht zum Zuge kommt. Zur Überprüfung dieser Annahme untersuchten wir die Reaktion von Neophylchlorid (57) mit Alkalimetallen. Beim 2-Methyl-2-phenylpropyl-Anion (Neophyl-Anion) (113) muß man nicht mit einer Phenylumlagerung rechnen, da das Produkt (114) ein weniger stabiles tertiäres Anion wäre; bei der Methylwanderung würde dagegen das stabilere Benzyl-Anion (115) entstehen.



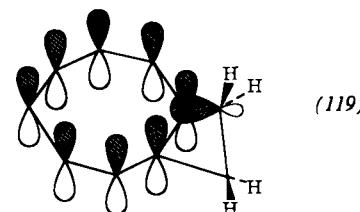
Die Reaktion von Neophylchlorid mit Lithium in THF bei  $-65^{\circ}\text{C}$  ergab nun ein Produkt aus 93 % Neophyllithium (59) und 6 % der umgelagerten Verbindung 1,1-Dimethyl-2-phenylethyllithium (58) (siehe Abschnitt 3.1). Auch wenn man die Reaktionsmischung vier Stunden lang auf  $4^{\circ}\text{C}$  erwärmt, bevor sie mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt wurde, enthielt sie weniger als 5 % des von (115) abgeleiteten 2-Phenylbutan-Derivats. Versuche, die Umlagerung von Neophyllithium in THF bei  $-20^{\circ}\text{C}$  durch einen großen Überschuß an  $N,N,N',N'$ -Tetrame-

thylethylendiamin zu beeinflussen, ergaben gleichfalls keine nennenswerten Mengen einer Verbindung, die auf Umlagerung eines Methylrestes schließen ließ. Die Umsetzung von Neophylchlorid mit Cs-K- oder Cs-K-Na-Legierung in THF bei  $-40$  bis  $-63^{\circ}\text{C}$  führte nach Behandlung mit  $\text{CO}_2$  zu komplizierten Mischungen, die 1 bis 4 % einer Säure enthielten, die aufgrund ihrer Retentionszeit im Gaschromatographen als 2-Methyl-2-phenylbuttersäure angesehen wurde [also ein Derivat von (115)]. Somit ist die Wanderung eines Methylrestes höchstens eine untergeordnete Reaktion des Carbanions (113). Man muß noch weitere Arbeit investieren, um festzustellen, ob und wieviel Umlagerungsprodukt (115) durch *intramolekulare* Methylumlagerung aus (113) entsteht<sup>[83]</sup>.

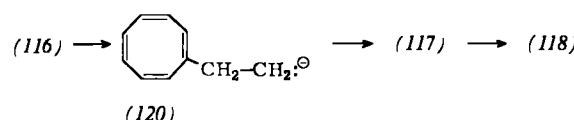
Lassen sich nun aber doch Beispiele für konzertierte [1,2]-Alkylumlagerungen aufführen? Zur Zeit sind derartige Umlagerungen von Carbanionen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, nicht eindeutig gesichert. Möglicherweise läßt sich die Umlagerung<sup>[84]</sup> des spirocyclischen Anions (116) als Beispiel anführen (mit Kalium als Gegenion in flüssigem Ammoniak), wobei offensichtlich über (117) das Dianion (118) entsteht. Die Umlagerung von (116) zu (117) ähnelt



zwar einer [1,2]-sigmatropen Umlagerung, läßt sich jedoch auch als [1,8]-Umlagerung beschreiben, die über ein Hückel-

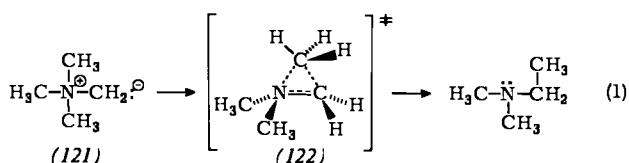


Band mit neun Orbitalen [siehe (119)] und zehn Elektronen verläuft. Dieser Übergangszustand sollte, wie der von [1,5]-Alkylumlagerungen in Cyclopentadienen<sup>[85]</sup>, stabil oder aromatisch sein. Jedoch können nach *Staley* et al.<sup>[84]</sup> aufgrund der verfügbaren Daten nicht-konzertierte Umlagerungen von (116) nicht ausgeschlossen werden. Eine schöne Alternative wäre das Homoallyl-Anion (120); in diesem Fall wäre die



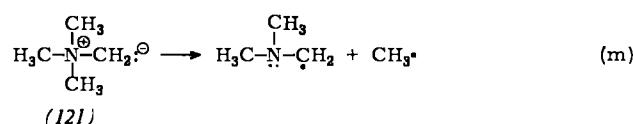
erste Umlagerung nur ein weiteres Beispiel für die Cyclopropylmethyl-Homoallylanion-Umlagerung, die in Abschnitt 3.2 besprochen wurde.

Gibt es irgendwelche Beispiele für konzertiert ablaufende [1,2]-Wanderungen von Alkylgruppen in Carbanionen, die Heteroatome enthalten? Wir haben diese Frage bereits für die Stevens-Umlagerung<sup>[37]</sup> bejaht; jedoch bleibt sie weiterhin von Interesse. Nach HMO-Berechnungen für die Umlagerung des einfachen Ylids (121) [Gl. (1)] unter Verwendung der Parameter von *Zimmerman* und *Zweig*<sup>[7]</sup>, wobei aber für das Coulomb-Integral für Stickstoff in (121) und (122)  $\alpha + 1.5 \beta$



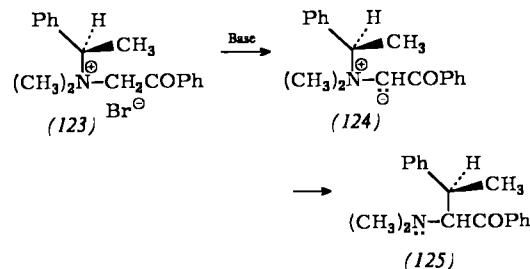
statt des normalen Wertes  $\alpha$  für Kohlenstoff eingesetzt wurde, liegt der Übergangszustand (122) energetisch nur um  $0.11\beta$  höher als (121). Weil dagegen die Methylwanderung im *n*-Propyl-Anion  $1.33\beta$  erfordert, vermuteten wir, daß die Methylwanderung in einem einfachen Ylid ein leicht erfolgender konzertierter Prozeß sein sollte. Dieser Befund ist qualitativ verständlich: Umlagerungen von Methylgruppen in Anionen mit einem Heteroatom, das elektronegativer ist als Kohlenstoff [siehe (121)], treten leichter auf als in Anionen mit Kohlenstoffgerüst, da im Übergangszustand das Heteroatom die negative Ladung stabilisieren kann.

*Dewar* und *Ramsden*<sup>[86]</sup> bekräftigten diese Argumentation durch ausführlichere Berechnungen (MINDO/3) der Umlagerung von (121). Für die Umlagerung in der Gasphase liegt der Übergangszustand (122) lediglich um  $4.1\text{ kcal/mol}$  höher als die Ausgangsverbindung (121); das Produkt ist um  $87\text{ kcal/mol}$  stabiler als die Ausgangsverbindung. Jedoch zeigen ähnliche Berechnungen auch, daß in der Gasphase eine homolytische Spaltung in Radikale [Gl. (m)] ohne Aktivierungsenergie und mit  $10\text{ kcal/mol}$  exotherm verläuft. Somit könnte das Endprodukt also auch durch Kombination der Radikale entstanden sein. Stevens-Umlagerungen werden in Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen und Ethern durchgeführt, die polare Moleküle wie (121) solvatisieren können. *Dewar* und *Ramsden* weisen darauf hin, daß bei der Dissoziation in Radikale der größte Teil der Solvationsenergie von (121) verloren

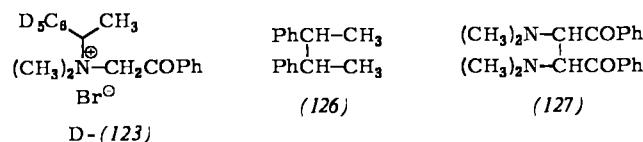


geht, daß hingegen bei der Bildung des cyclischen Übergangszustandes (122), der früh auf der Reaktionskoordinate liegt, die starke Solvation nahezu bestehen bleibt; deshalb wurde angenommen, daß der pericyclische Mechanismus [Gl. (l)] bei der Umlagerung eines Ylids in polaren Lösungsmitteln bevorzugt sein könnte. Wir schließen aus diesen Rechnungen, daß der „verbogene“ pericyclische Mechanismus und der Mechanismus einer Radikaldiissoziation häufig miteinander konkurrieren, wobei ihr Anteil von den genauen Reaktionsbedingungen abhängt.

Experimentelle Beobachtungen scheinen mit dieser Auffassung in Einklang zu stehen<sup>[87]</sup>. So untersuchten z.B. *Ollis*, *Closs* et al.<sup>[88]</sup> noch einmal sorgfältig die Umlagerung der Verbindung (123). Die Behandlung von (123) mit wäßrigem Natriumhydroxid bei  $0^\circ\text{C}$  führte zum Amin (125) unter

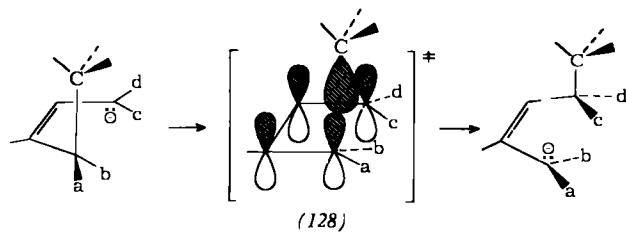


$99 \pm 1\%$  Retention der Konfiguration am chiralen C-Atom der wandernden  $\alpha$ -Phenylethylgruppe. Durch massenspektroskopische Untersuchung des Produktes aus einer äquimolaren Mischung von (123) (als racemisches Salz) und dem racemischen Decadeuterio-Derivat D-(123) konnte ferner gezeigt werden, daß die Umlagerung unter denselben Bedingungen wie oben zu mindestens  $99\%$  intramolekular verläuft. Im

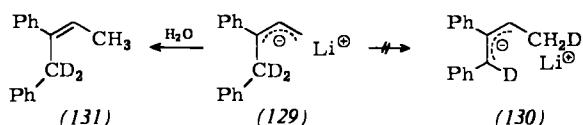


Gegensatz dazu lagert sich das Salz (123) in Methanol/Natriummethanolat bei  $55^\circ\text{C}$  unter  $56\%$  Retention und  $44 \pm 2\%$  Racemisierung um, wobei zu etwa  $20\%$  Produkte aus intermolekularen Reaktionen aufraten. Unter den zuletzt genannten Bedingungen entstanden zusätzlich die Produkte (126) und (127) in jeweils  $6\%$  Ausbeute (Diastereomerengemisch). Eine quantitative CIDNP-Studie<sup>[89]</sup> der Umlagerung des kristallinen Ylids (124) in  $\text{CDCl}_3$  ergab experimentelle Verstärkungsfaktoren, die nur etwa  $25\%$  des theoretischen Wertes für frei diffundierende Radikalpaare erreichten. Diese Ergebnisse lassen sich mit zwei konkurrierenden Umlagerungen erklären: Ein Radikalpaarmechanismus konkurriert mit einem konzertierten pericyclischen Mechanismus, wobei unter den untersuchten Bedingungen der letztere dominiert. Es kann jedoch auch so argumentiert werden, daß der gesamte Prozeß über Radikalpaare verläuft; dann müßte die Rekombinationsgeschwindigkeit groß gegenüber der Rotationsgeschwindigkeit des Radikals im Radikalpaar oder der Diffusionsgeschwindigkeit des Radikals aus dem Lösungsmittelkäfig sein.

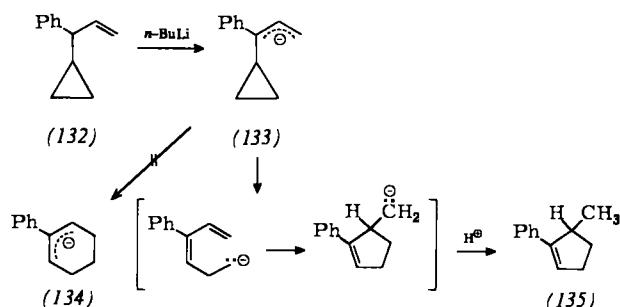
In einer Arbeit über die verwandte Wittigsche Etherumlagerung weisen *Garst* und *Smith*<sup>[90]</sup> darauf hin, daß eine Unterscheidung zwischen einem konzertierten Prozeß und einem Verlauf über die Radikalrekombination im Lösungsmittelkäfig ziemlich ungenau ist, da willkürlich entschieden werden muß, ab wann man die Wechselwirkung zwischen Radikalen als Radikalpaar und ab wann als Übergangszustand eines konzertierten Prozesses bezeichnet. *Garst* und *Smith* schlugen daher für diesen Mechanismus die Bezeichnung „radikal-konzertiert“ vor.



Gibt es Beispiele für konzertierte  $[1,n]$ -Umlagerungen von Alkylgruppen in Carbanionen, in denen  $n$  größer als zwei ist? Oben wurde bereits erwähnt, daß die Umlagerung von (116) als Beispiel einer  $[1,8]$ -sigmatropen Reaktion angesehen werden kann. Suprafacial-suprafaciale sigmatrope  $[1,4]$ -Umlagerungen verdienen besonderes Interesse, zumal sie aufgrund der Orbitalsymmetrie erlaubt sind<sup>[8]</sup>. Derartige Umlagerungen verlaufen über einen Übergangszustand, der ein Hückel-Band aus fünf Orbitalen bildet, in denen sich sechs Elektronen befinden, und deshalb „aromatisch“ sein müßte. *Magid* und *Wilson*<sup>[91]</sup> stellten fest, daß im Anion (129) beim Rückflußko-

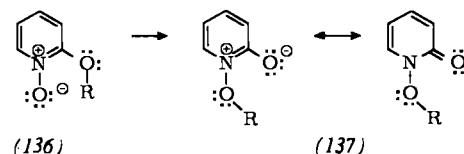


chen der roten Hexan/THF-Lösung über Nacht keine [1,4]-Wanderung unter Bildung von (130) stattfand. Die Hydrolyse ergab Verbindung (131) mit unverändertem Molekülgerüst. Aus der Cyclopropylverbindung (132) entstand durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Hexan/*N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylenediamin, einstündige Erwärmung auf 60°C und anschließende Hydrolyse die Verbindung (135)<sup>[91]</sup>.



Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich durch Umlagerung zu einem Homoallyl-Anion und nicht über eine [1,4]-Wanderung, bei der (134) entstehen würde. Dies zeigt, daß die [1,4]-Wanderung in Allyl-Anionen nicht ohne weiteres stattfindet. Die Umlagerung von (133) zu (134) würde zwar die Ringspannung vermindern, zugleich aber auch die Delokalisierungsenergie herabsetzen, da die Phenylgruppe in (134) an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das im obersten besetzten MO des Anions (133) an einem Knoten sitzt. Außerdem würde man erwarten, daß die Gruppen b und c im Übergangszustand der [1,4]-Umlagerung [siehe (128)] die Annäherung der beiden Enden des Diens sterisch behindern und damit die Brückenbildung durch die wandernde Gruppe unmöglich machen. Vielleicht wird gerade durch die Abwesenheit solcher Gruppen – zusammen mit den günstigen Wirkungen der elektronegativen Sauerstoffatome – die Umlagerung von 2-Alkoxyypyridin-N-oxiden erleichtert.

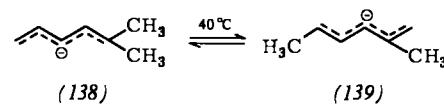
*Schöllkopf* und *Hoppe*<sup>[92]</sup> stellten in einer systematischen Untersuchung der Umlagerung von 2-Alkoxyypyridin-N-oxiden (136) zu *N*-Alkoxy-2-pyridonen (137) fest, daß dies eine Reaktion erster Ordnung ist, die offensichtlich unter vollständi-



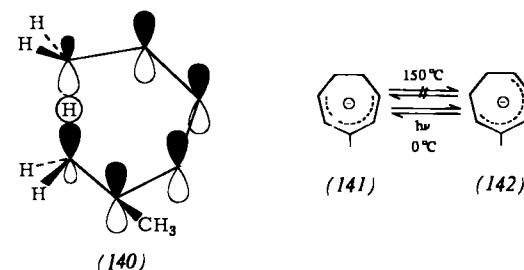
diger Retention der Konfiguration der wandernden Gruppe ( $R = \text{CHDPh}$ ) abläuft. Die Umlagerungsgeschwindigkeiten von Alkylgruppen (Methyl, Ethyl, Isopropyl, Neopentyl) unterscheiden sich um weniger als den Faktor 9. Ungesättigte Gruppen wandern rascher: Benzyl, Allyl und 2,4-Hexadienyl wandern etwa 3-, 11- bzw. 1000mal schneller als Methyl, jedoch beträgt der Hammettsche  $\rho$ -Wert für wandernde Benzylgruppen nur ca. -0.3. Allyl, Propargyl und 2,4-Hexadienyl wandern ohne „Allylinversion“, und Cyclopropylmethyl wandert ohne Gerüstumlagerung. Die Aktivierungsenthalpie ist gering (5 bis 14 kcal/mol), während die Aktivierungsentropie stark nega-

tiv ist (-43 bis -62 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). Wie *Schöllkopf* und *Hoppe* fanden, stehen diese Beobachtungen im Einklang mit der Wanderung der Gruppe R in (136) über einen konzertierte[n], suprafacial-suprafacialen [1,4]-Prozeß [siehe Übergangszustand (128)]. Andererseits zeigt das Umlagerungsprodukt ein CIDNP-Signal, wenn R = Benzhydryl. Diese Umlagerung verläuft also offensichtlich über einen Radikalpaarmechanismus. Bei einigen anionischen Umlagerungen von Allylaminiumsalzen<sup>[93]</sup> und Allylethern<sup>[94]</sup> kommt es ebenfalls zu [1,4]-Wanderungen von Alkylgruppen, doch wurden mechanistische Einzelheiten noch nicht geklärt.

Nach *Bates* et al.<sup>[95]</sup> kommen thermische Isomerisierungen wie die Reaktion (138)  $\rightleftharpoons$  (139), an denen konzertierte antara-



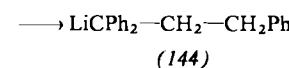
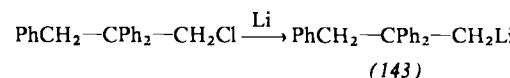
faciale [1,6]-Wasserstoffumlagerungen beteiligt sind, bei Pentadienyl-Anionen vor. Diese Prozesse verlaufen intramolekular. Dabei muß man annehmen, daß dem Übergangszustand (140) für die Protonenwanderung des Lithiumsalzes von (138) in THF/Hexan geometrische Isomerisierungen vorangehen und folgen. (140) ist ein Möbius-Band von Orbitalen, das mit acht Elektronen besetzt ist. Es entspricht somit einem erlaubten (oder aromatischen) Übergangszustand<sup>[15]</sup>. Im Gegensatz dazu ist die thermische Umlagerung von (141) zu



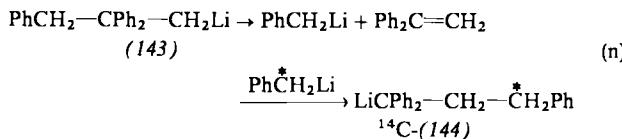
(142), sofern sie über einen konzertierten intramolekularen Mechanismus abläuft, sterisch gehindert, so daß nur eine verbotene suprafaciale [1,6]-Wasserstoffverschiebung möglich ist. Tatsächlich lagert sich das Anion (141) beim Erhitzen (150°C, 30 min) nicht zu (142) (oder umgekehrt) um; die suprafaciale [1,6]-Protonenlagerung trat jedoch wie erwartet<sup>[81]</sup> beim Bestrahlen mit einer Quecksilberhochdrucklampe in einer Quarzapparatur bei 0°C auf.

### 3.4. Konkurrenz zwischen Benzyl- und Phenylgruppenwanderung

Bei der Reaktion von 1-Chlor-2,2,3-triphenylpropan mit Lithium in THF bei -65°C entsteht erwartungsgemäß 2,2,3-Triphenylpropyllithium (143), das sich beim Erwärmen auf 0°C rasch zu 1,1,3-Triphenylpropyllithium (144) umlagert<sup>[96]</sup>.

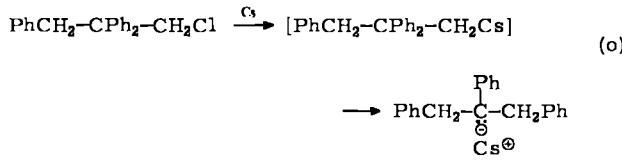


Somit scheint eine konzertierte sigmatrope [1,2]-Wanderung der Benzylgruppe vorzuliegen. Experimente<sup>[37, 97]</sup> zeigten jedoch schon bald, daß dies nicht der Fall war, da Umlagerungsreaktionen von (143) in Gegenwart von [ $\alpha$ -<sup>14</sup>C]-Benzyllithium <sup>14</sup>C-markiertes (144) ergaben. Dieses externe Benzyllithium wird möglicherweise über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus [Gl. (n)] eingebaut. Die Umlagerung ist irreversibel. Das Ausmaß an eingebautem <sup>14</sup>C-markiertem

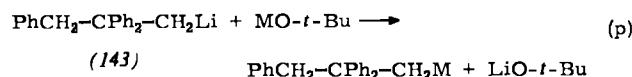


Benzyllithium entsprach der Erwartung. Andererseits könnte auch eine Fragmentierung von (143) in Benzylradikale und Diphenylethylen-Radikal anionen diese Ergebnisse erklären, sofern ein schneller Austausch von Lithiumatomen zwischen Benzyllithium und dem Benzylradikal angenommen wird. Wir haben stets den Eliminierungs-Additions-Mechanismus für richtig gehalten, da das Diphenylethylen-Radikal anion gemäß der MO-Theorie im obersten besetzten MO ein antibindendes Elektron, das Benzyl-Anion jedoch nicht-bindende Elektronen besitzt. (Im Gegensatz dazu wird bei der Wittig- und der Stevens-Umlagerung das entsprechende Radikal anion durch elektronegative Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome stabilisiert.) Das intermediäre Diphenylethylen bei der Umlagerung von (143) konnte auch mit Isopropyllithium abgefangen werden<sup>[37]</sup>.

Im Gegensatz zu den oben angeführten Ergebnissen der Umsetzung mit Lithium ergibt die Reaktion<sup>[35]</sup> von 1-Chlor-2,2,3-triphenylpropan mit Cäsium in THF bei 65°C Organocäsium-Verbindungen, die zu 96 % durch [1,2]-Phenyl- statt [1,2]-Benzylwanderung entstanden sind [Gl. (o)].



Der Kationeneffekt ließ sich durch Reaktion<sup>[9,8]</sup> von nicht umgelagertem (143) mit Alkalimetall-*tert*-butanolaten in THF [metathetische Reaktion in Gl. (p)] detailliert untersuchen.

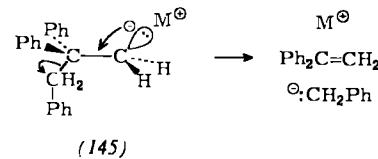


Während sich die Lithiumverbindung (143) bei  $-75^{\circ}\text{C}$  in THF nicht mit meßbarer Geschwindigkeit umlagert, bewirkte die Zugabe von Natrium- oder besser Kalium- oder Cäsium-*tert*-butanolat bei gleichen Reaktionsbedingungen rasche Umlagerung. Das Umlagerungsprodukt mit Natrium-*tert*-butanolat entstand nur durch Benzylumlagerung, während mit Kalium- oder Cäsium-*tert*-butanolat das Verhältnis von Benzyl- zu Phenylumlagerung 63:37 bzw. 26:74 betrug. Komplexiert man jedoch Kalium- und Cäsium-*tert*-butanolat mit [18]Krone-6, bevor es zur Lithiumverbindung gegeben wird, lässt sich als einziges Umlagerungsprodukt das der Benzylwanderung feststellen.

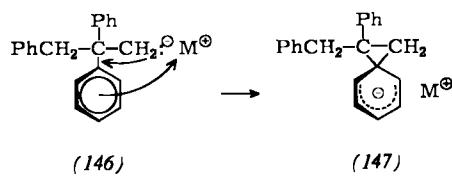
Diese sowie weitere Experimente<sup>[35]</sup> zeigen, daß folgende Verbindungen nahezu ausschließlich der Benzylgruppenwan-

derung unterliegen: 2,2,3-Triphenylpropyllithium und -natrium in THF bei 0 bzw.  $-75^{\circ}\text{C}$  sowie 2,2,3-Triphenylpropylkalium und -cäsium als [18]Krone-6-Komplexe in THF bei  $-75^{\circ}\text{C}$ . Folgende Verbindungen reagieren fast ausschließlich über eine Phenylumlagerung: 2,2,3-Triphenylpropyllithium in Diethylether bei  $35^{\circ}\text{C}$  sowie 2,2,3-Triphenylpropylkalium und -cäsium in THF bei  $65^{\circ}\text{C}$ . Anders ausgedrückt: Die Benzylumlagerung wird bei tiefer Temperatur, in Lösungsmitteln mit guter Kationsolvatisationsfähigkeit, bei Komplexierung der Kationen mit [18]Krone-6 und bei Verwendung kleiner Alkalimetall-Ionen begünstigt, die Phenylumlagerung dagegen bei hoher Temperatur, schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln, bei Abwesenheit stabilisierender Liganden und bei Verwendung großer Alkalimetall-Ionen. Faktoren, die die Benzylwanderung erleichtern, begünstigen auch solvensgetrennte Ionenpaare, während Bedingungen, die die Phenylwanderung fördern, auch Kontaktionenpaare begünstigen<sup>[99]</sup>. Versucht man, den wahrscheinlichsten Mechanismus zu formulieren, so scheint es, daß die Benzylabspaltung [siehe Gl. (n)] sich in einem Übergangszustand vollzieht, der einem solvensgetrennten Ionenpaar entspricht. Der Übergangszustand der Phenylwanderung (siehe Abschnitt 3.1) ähnelt dagegen einem Kontaktionenpaar.

Diese Ergebnisse können so erklärt werden<sup>[35]</sup>, daß die Benzylabspaltung über eine *anti-periplanare* Konformation wie in (145) zustandekommt. Dabei entsteht ein delokalisier-tes Benzyl-Anion, das vom Gegenion durch ein Molekül Di-phenylethylen getrennt ist, d. h. die negative Ladung ist weit vom Kation entfernt. Die für die Ladungstrennung erforder-liche elektrostatische Arbeit wird stark vermindert, wenn das Kation wie in einem solvensgetrennten Ionenpaar solvatisiert ist.



Im Gegensatz dazu kann im Übergangszustand (146), der zum Spiroanion (147) führt, das Kation im Kontaktionenpaar stets in der Nähe der negativen Ladung bleiben, so daß für die Ringbildung keine nennenswerte Ladungstrennung erforderlich ist.

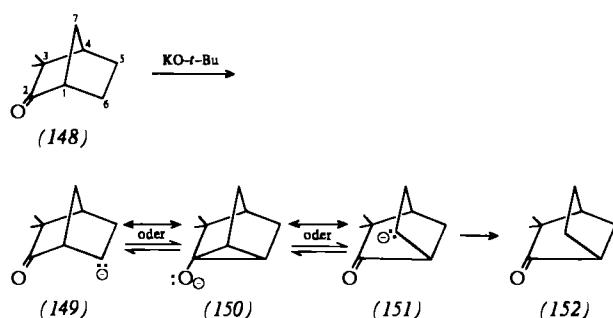


Daher profitiert die Phenylwanderung nicht so stark wie die Benzylumlagerung von der Kationsolvatation. *Biellmann* und *Schmitt*<sup>[100]</sup> beobachteten ähnliche Lösungsmittelleffekte bei der Konkurrenzreaktion zwischen Stevens- und Sommelet-Hauser-Umlagerung.

### **3.5. Umlagerungen von Carbonyl-, Alkoxy carbonyl- und ähnlichen Gruppen**

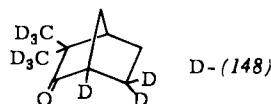
Nickon et al.<sup>[10]</sup> stellten fest, daß optisch aktives Camphenil-on (148) beim Erhitzen auf etwa 185°C mit Kalium-*tert*-

butanolat in *tert*-Butanol offensichtlich gemäß dem folgenden Formelschema racemisiert.



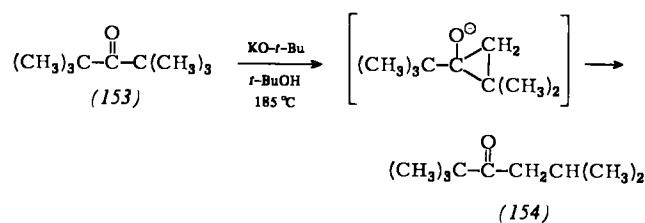
Beim Arbeiten in *t*-BuOD war das prozentuale Ausmaß der Racemisierung innerhalb des experimentellen Fehlers gleich dem Ausmaß an deuterierten Produkten. Daraus folgt, daß entweder das intermediäre „Homoenolat“ eine symmetrische nicht-klassische Struktur [entsprechend den Grenzstrukturen (149), (150), (151)] besitzt, oder aber, daß die gegenseitige Umwandlung der unsymmetrischen Anionen (149) und (151) schneller eintritt als ihre Protonierung. Wenn das Homoeno-lat-Ion, wie diese Studien lehren, das stabilste Anion ist, das bei der Ionisierung des Ketons (148) entsteht, dann muß es durch Homokonjugation [Resonanzwechselwirkung zwischen (149) und (150)] erheblich stabilisiert sein. Wenn aus schließlich induktive Effekte eine Rolle spielen würden, müßte die Position 1 ( $\alpha$  zur Carbonylgruppe) die acidesten sein (man beachte, daß eine Mesomeriestabilisierung dieses Enolat-Ions durch fast senkrecht zueinander stehende Orbitale verhindert wird).

Bei längerer Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat in *t*-BuOD bei 185 oder besser 250°C tauscht Camphenilon (148) bis zu neun Wasserstoffatome pro Molekül aus, wobei D-(148) (und sein Enantiomer) entsteht.

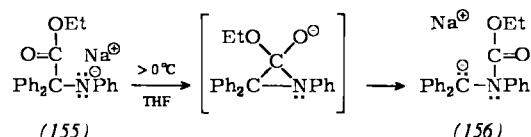


Dieser Versuch zeigt, daß das Anion an der Brückenkopfposition C-1 nicht viel weniger stabil ist als das Homoeno-lat-Ion. Auch die Deprotonierung der Methylgruppen ergibt Homoeno-lat-Ionen. Die Protonen an C-7 sowie an den weiter entfernten Positionen C-4 und C-5 werden dagegen nicht ausgetauscht. Diese Stellungsspezifität läßt sich so verstehen, daß das carbanionische Zentrum zur Stabilisierung mit der Carbonylgruppe in Wechselwirkung tritt. Die Tatsache, daß beide Protonen an C-6 ausgetauscht werden, zeigt, daß die Protonierung des Enolats doch nicht ganz stereospezifisch verläuft, obwohl angenommen wird, daß mehr als 94 % des Homoeno-lats [(149)–(151)] in der *exo*-Position (der von der Carbonylgruppe weiter entfernten Seite) protoniert werden.

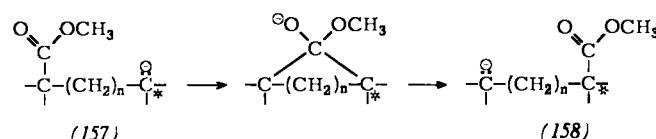
Die Racemisierung von Camphenilon (148) entspricht einer [1,2]-Wanderung der Carbonylgruppe. Freeman und Plonka<sup>[102]</sup> erzeugten auf indirektem Wege Homoeno-lat-Ionen und zeigten, daß die erwartete Wanderung einer Carbonylgruppe tatsächlich auftrat. Rampersad und Stothers<sup>[103]</sup> berichteten vor kurzem, daß die Ionisation der  $\beta$ -Kohlenstoffatome in Di-*tert*-butylketon (153) und in 5,5,7,7-Tetramethylundecan-6-on ebenfalls Gerüstumlagerungen zur Folge hat.



Brooke und Rutherford<sup>[104]</sup> entdeckten ein Beispiel für die [1,3]-Wanderung einer Trifluoracetylgruppe von Stickstoff zu Kohlenstoff. Smith und Simpson<sup>[105]</sup> berichteten von einem Beispiel für die [1,2]-Umlagerung einer Ethoxycarbonylgruppe von Kohlenstoff zu Stickstoff [(155) → (156)].



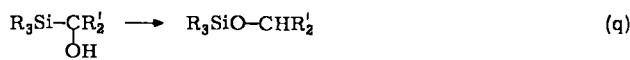
Acheson schlug vor<sup>[106]</sup>, daß [1,2]-, [1,3]-, [1,4]- und [1,5]-Umlagerungen von Alkoxy carbonylgruppen in Carbanionen über den in (157) → (158) gezeigten Weg ablaufen sollten.



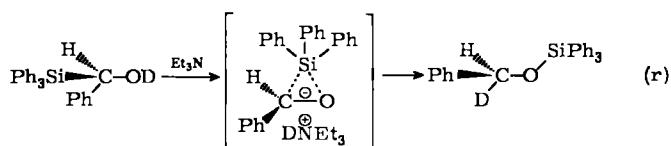
Die von ihm angeführten möglichen Beispiele sind jedoch in ihren mechanistischen Einzelheiten noch nicht untersucht worden. Ähnliche anionische Umlagerungen der *N,N*-Dimethylthioamidgruppe<sup>[107]</sup> wurden ebenfalls mitgeteilt. All diese Umlagerungen besitzen verblüffende Ähnlichkeit mit Vinylgruppenwanderungen (Abschnitt 3.2) und können als verwandt mit intramolekularen Aldolkondensationen betrachtet werden.

### 3.6. Umlagerungen von Silyl-, Germyl- und ähnlichen Gruppen

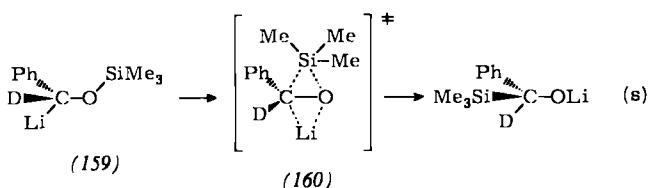
Während suprafaciale sigmatrope [1,2]-Umlagerungen von Alkylgruppen in Carbanionen aufgrund der Orbitalsymmetrie (Abschnitt 2) verboten sind und, wenn überhaupt, nur in Gegenwart von elektronegativen Heteroatomen auftreten (Abschnitt 3.3), können ähnliche Umlagerungen von Silylgruppen ohne Symmetriebeschränkungen über einen fünffach koordinierten Übergangszustand (oder Zwischenstufe) ablaufen. Eines der ersten Beispiele war die Brook-Umlagerung<sup>[108]</sup> von Silylmethanolen [Gl.(q)], die durch Spuren einer Natrium-Kalium-Legierung oder durch Basen wie Pyridin oder Triethylamin beschleunigt wird.



Bei Umsetzungen von optisch aktiven Verbindungen mit chiralem Siliciumzentrum konnte gezeigt werden, daß die Silylgruppe unter Retention der Konfiguration wandert. Untersuchungen an Silylmethanolen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom<sup>[108, 109]</sup> zeigten, daß während der Umlagerung [siehe Gl. (r)] weitgehende Inversion am chiralen Kohlenstoffatom auftrat.

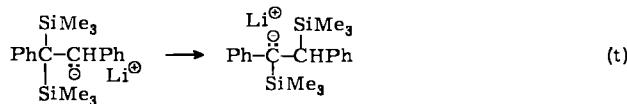


Diese Umlagerung verläuft in umgekehrter Richtung, wenn mit überschüssigem *tert*-Butyllithium in THF/Pentan bei  $-50^{\circ}\text{C}$  metalliert und dann mit überschüssiger Essigsäure protoniert wird. Wiederum tritt Umlagerung unter weitgehender Inversion<sup>[110]</sup> ein, offensichtlich nach Gl. (s). Die Protonab-

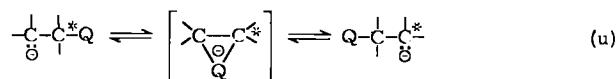


spaltung durch *tert*-Butyllithium [Bildung von (159)] und die Bildung der überbrückten Spezies (160) können nahezu konzertiert verlaufen.

West et al.<sup>[111]</sup> entdeckten viele [1,2]- und [1,4]-Analoga von Organosilylgruppenwanderungen auf Heteroatome und von Heteroatomen. Ähnliche [1,2]-, [1,3]- und [1,4]-Umlagerungen von Organosilylgruppen von Kohlenstoff auf ein carbanionisches Zentrum wurden von Eisch und Tsai<sup>[112]</sup> beobachtet [z. B. Gl. (t)].

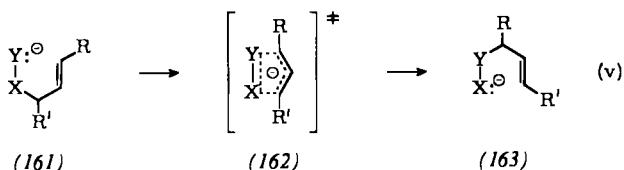


Auch Germanium-<sup>[110, 113]</sup> und Phosphoniumverbindungen<sup>[114]</sup> lagern sich anionisch unter Wanderung von Germanium- und Phosphorzentren um. Wie bereits erwähnt<sup>[39]</sup>, muß bei konzertierten Umlagerungen des in Gl. (u) gezeigten Typs die Gruppe Q ungesättigt sein (Vinyl, Carbonyl, Aryl) oder aufgrund von leeren p- oder d-Orbitalen des Atoms Q „unge- sättigten“ Charakter besitzen. Wahrscheinlich werden noch viele weitere Beispiele dieser Art gefunden werden.



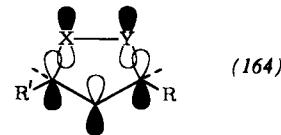
#### 4. Sigmatrope [2,3]-Umlagerungen von Carbanionen; Wanderung von Allylgruppen

Die sigmatrope [2,3]-Umlagerung von Yliden und verwandten anionischen Spezies [(161)  $\rightarrow$  (163)] ist ein Prozeß, der sehr leicht eintreten kann und demnach auch häufig beobachtet wird<sup>[87, 115]</sup>.



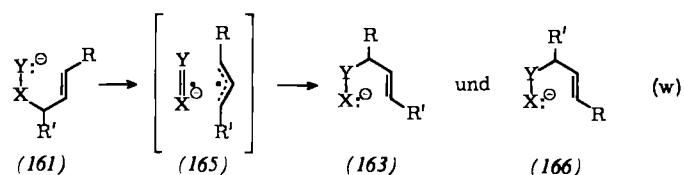
Daß bei dieser Umlagerung Allylinversion auftritt, konnten Schöllkopf und Fellenberger<sup>[116]</sup> für die Allylwanderung in

Anionen von Fluorenylallylethern zeigen. Baldwin und Patrick<sup>[115]</sup> fanden, daß die Umlagerung des Anions des Benzylethers von (*S*)-*trans*-3-Penten-2-ol sowohl im X—Y- als auch im allylischen Teil des Moleküls suprafacial verläuft. Der Orbitalbasissatz des Übergangszustandes (162) dieser konzertierten Umlagerung ist in (164) dargestellt.

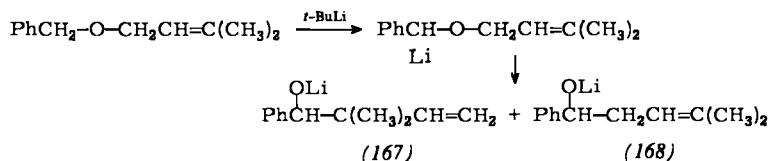


Es ist bemerkenswert, daß diese Orbitalanordnung einem Hückel-Band entspricht; da es sechs  $\pi$ -Elektronen enthält, erwartet man einen stabilen oder „aromatischen“ Übergangszustand.

Anionen von Allylethern und ähnlichen Verbindungen lagern sich hauptsächlich nach einem konzertierten Mechanismus um. Baldwin et al.<sup>[117]</sup> schlugen eine mechanistische Dualität vor, bei der ein geringer Anteil der Produkte über einen nicht-konzertierten radikalischen Dissoziations-Rekombinations-Prozeß [(161)  $\rightarrow$  (163) und (166)] mit nur partieller Allylinversion gebildet wird. Der Anteil dieser Variante nimmt mit der Temperatur zu.



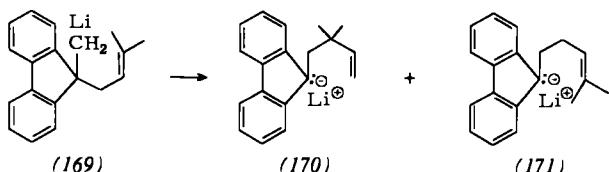
So ergibt die Umsetzung von Benzyl-(3-methyl-2-butenyl)-ether mit *tert*-Butyllithium bei  $25^{\circ}\text{C}$  ein 95:5-Gemisch von (167) und (168), bei  $-10^{\circ}\text{C}$  dagegen ein 98:2-Gemisch.



Die Produkte der Umlagerung von (161) sind hier als *trans*-Verbindungen [(163), (166)] formuliert worden. Es entstehen aber auch geringere Mengen *cis*-Verbindungen<sup>[118]</sup>, wahrscheinlich auf beiden Wegen [Gl. (v) und (w)].

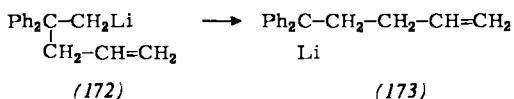
Weitere Beispiele des Umlagerungstyps (161)  $\rightarrow$  (163) [und manchmal (166)] sind Allylwanderungen in Anionen von Thioethern<sup>[118]</sup> und allylischen Disulfiden<sup>[119]</sup>, in Schwefel-<sup>[120]</sup> und Stickstoffyliden<sup>[121]</sup>, in N-Ammonio-amidaten<sup>[122]</sup>, Aminoxiden<sup>[123]</sup> und Diazenen<sup>[124]</sup>. Die Sommelet-Hauser-Umlagerung kann als spezielles Beispiel angesehen werden. Diese Umlagerungen sind mit Cope- und Claisen-Umlagerungen nahe verwandt. Gibt es in Anionen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, irgendwelche sigmatropen [2,3]-Umlagerungen? In zwei Fällen wurden sie tatsächlich beobachtet.

Baldwin und Urban<sup>[125]</sup> beobachteten, daß sich [9-(3-Methyl-2-butenyl)-9-fluorenyl]methylolithium (169) in THF bei  $-20^{\circ}\text{C}$  vorwiegend in die Lithiumverbindung (170) umlagert; die Ausbeuten an ebenfalls gebildetem (171) nahmen mit steigender Temperatur zu. Erklärt wurde dies damit, daß (170)

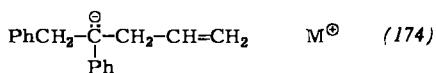


über eine anionische sigmatrope [2,3]-Umlagerung entsteht [vgl. Gl. (v)], während (171) und eine nicht bekannte Menge an (170) einem radikalischen Prozeß entstammen [Gl. (w)].

In ähnlicher Weise<sup>[126]</sup> entstand bei der Umlagerung von 2,2-Diphenyl-4-pentenyllithium (172) in THF zwischen -50 und 0°C hauptsächlich 1,1-Diphenyl-4-pentenyllithium (173).

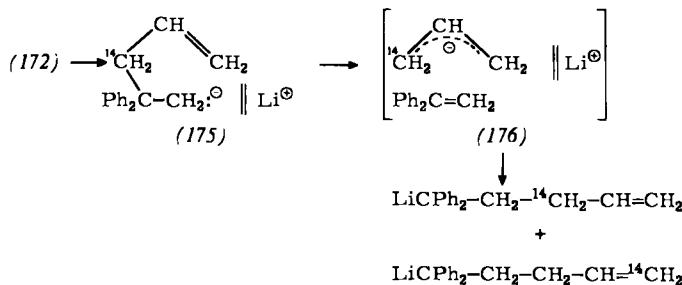


Bei Verwendung von [ $3^{-14}\text{C}$ ]-2,2-Diphenyl-4-pentenyllithium fand man  $^{14}\text{C}$  entweder an C-5 (Allylinversion) von (173) oder auf die Positionen C-3 und C-5 von (173) verteilt. Das Ausmaß der Verteilung nahm mit steigender Temperatur zu; es betrug bei  $-50^\circ\text{C}$  etwa 37 % und bei  $0^\circ\text{C}$  etwa 67 %. Mit Kalium- und Cäsium-*tert*-butanolat lagerte sich (172) in THF bei  $-75^\circ\text{C}$  rasch unter hauptsächlicher Bildung des Anions (174) um, dem Produkt einer [1,2]-Phenylwanderung.



Wurde jedoch Kalium-*tert*-butanolat vor der Umsetzung mit (172) mit [18]Krone-6 komplexiert, so entstand als Hauptprodukt das 1,1-Diphenyl-4-pentenyl-Anion unter vollständiger Inversion der Allylgruppe, was durch  $^{14}\text{C}$ -Markierung nachgewiesen werden konnte. Diese Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß die Allylumlagerung über einen stark solvatisierten Übergangszustand, wahrscheinlich ein solvensgetrenntes Ionenpaar, verläuft. Bei tiefer Temperatur sollte der [2,3]-sigmatrope Prozeß (mit Allylinversion), bei höherer Temperatur der Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus (mit Verteilung auf die Allylpositionen) bevorzugt sein. [1,2]-Sigmatrope Wanderung hingegen tritt dann ein, wenn der Übergangszustand, wahrscheinlich ein Kontaktionenpaar, schwächer solvatisiert ist (siehe Abschnitt 3.4).

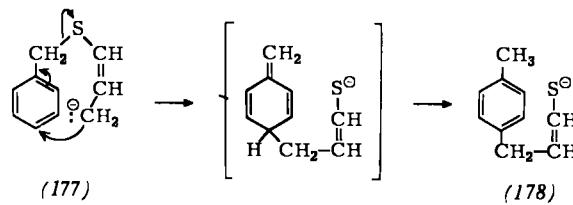
Die Einzelheiten des Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus sind unklar. In einem Experiment, bei dem die Lithiumverbindung (172) mit [ $^{14}\text{C}$ ]-Allyllithium in THF versetzt worden war, bevor man von  $-75$  auf  $0^\circ\text{C}$  erwärme, hatte das Produkt der Allylumlagerung nur  $14\%$  der maximal möglichen Radioaktivität aus dem gelösten Allyllithium aufgenommen. Unter denselben Bedingungen fand man aber  $67\%$  Verteilung auf die Allylpositionen und  $33\%$  Inversion. Mög-



lich wäre die Eliminierung von Allyllithium aus dem solvensgetrennten Ionenpaar (175), das aus (172) entsteht.

Offenbar liegt das eliminierte Allyllithium zunächst als solvensgetrenntes Ionenpaar vor, das dann mit einer Geschwindigkeit, die 14/67 oder etwa 21 % der Additionsgeschwindigkeit an Diphenylethylen beträgt, in „normales“ Allyllithium übergeht. Da sich das „normale“ Allyllithium sehr schnell bilden sollte, muß die Addition des solvensgetrennten Ionenpaars an Diphenylethylen noch schneller sein. Im Gegensatz dazu addiert sich „normales“ Allyllithium, das in THF offenbar als Kontaktionenpaar mit teilweise lokalisierte oder kovalenter Kohlenstoff-Metall-Bindung existiert, vergleichsweise langsam an Diphenylethylen. Wenn die Reaktion solvensgetrenntes Allyllithium → „normales“ Allyllithium mit etwa diffusionskontrollierter Geschwindigkeit erfolgt, dann müssen die Zwischenprodukte (176) in einem Lösungsmittelkäfig vorliegen. Das solvensgetrennte Ionenpaar muß sich dann mit etwa diffusionskontrollierter Geschwindigkeit an Diphenylethylen addieren, was vielleicht dadurch erleichtert wird, daß Diphenylethylen als Ligand des Lithium-Ions vorliegt. In seiner mechanistischen Komplexität ähnelt dieser Prozeß der Stevens-Umlagerung (siehe Abschnitt 3.3); somit kann letztlich aufgrund der vorhandenen Daten auch ein Radikal-Disssoziationsprozeß [Gl. (w)] nicht ausgeschlossen werden.

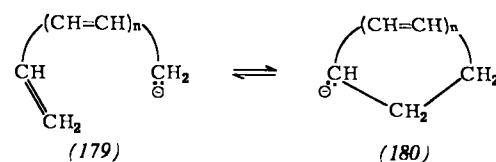
Gibt es sigmatrope Umlagerungen von Carbanionen, die höherer Ordnung sind als die [2,3]-Umlagerung? Diese Frage sollte wohl bejaht werden, da Fräter und Schmid<sup>[127]</sup> über sigmatrope [5,5]-Umlagerungen von 2,4-Pentadienyl(phenyl)-ethern berichten, die unter Allylinversion ablaufen. Biellmann und Ducep<sup>[118b]</sup> gelang die Isolierung der Verbindung (178) (als Methyl-thioether), die neben weiteren Produkten bei der Umsetzung von Allyl(benzyl)sulfid mit *n*-Butyllithium entstand.



Augenscheinlich stammt (178) aus der [4,5]-sigmatropen Umlagerung von (177) (über einen Übergangszustand, der einem Hückel-Band entspricht, das zehn Elektronen in neun Orbitalen enthält), jedoch konnten andere Mechanismen nicht ausgeschlossen werden.

## 5. Elektrocyclische Reaktionen von Carbanionen

In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wurde die Wanderung von Aryl- bzw. Vinylgruppen in Carbanionen beschrieben; dabei tritt intermediär eine cyclische Spezies auf. Der jetzt zu besprechende Prozeß umfaßt die Cyclisierung vollständig konjugierter Systeme sowie ggf. die Rückreaktion [(179)  $\rightleftharpoons$  (180)]. Man



kennt bisher Beispiele für  $n=0$  (Ringöffnung),  $n=1$  (Ringöffnung und Ringschluß) und  $n=2$  (Ringschluß). In den meisten der bisher untersuchten Fälle entspricht der geometrische Verlauf beider Prozesse den Vorhersagen<sup>[8]</sup> aufgrund von Orbital-symmetriebetrachtungen ( $n=0$  oder 2: konrotatorisch;  $n=1$ : disrotatorisch). Derartige Reaktionen wurden bereits an anderer Stelle besprochen<sup>[128]</sup>.

## 6. Schlußfolgerungen

Wie die Experimente zeigen, die in den letzten zwanzig Jahren in mehreren Laboratorien durchgeführt wurden, muß die Frage, ob Carbanionen Molekülumlagerungen eingehen, ganz klar bejaht werden; dies gilt sogar für Anionen, die nur Wasserstoff- und Kohlenstoffatome enthalten.

Die meisten Gerüstumlagerungen von Carbanionen gehören zur Kategorie der *intramolekularen* Umlagerungen. Derartige Reaktionen übten auf die Chemiker schon immer einen starken Reiz aus, zum Teil schon deswegen, weil es sich um vergleichsweise wenig komplexe organische Reaktionen handelt. Bei intramolekularen Reaktionen braucht man sich nicht weiter mit Kollisionen zwischen Molekülen zu befassen. Statt dessen müssen die Organoalkalimetall-Verbindungen passend solvatisiert sein und eine geeignete Konformation haben. Bei Umlagerungen, die über cyclische Übergangszustände mit kleiner bis mittlerer Ringgröße verlaufen, ist jedoch die Anzahl der möglichen Konformationen begrenzt, und die Geometrie solcher Übergangszustände lässt sich daher oft mit Hilfe der Konformationsanalyse vorhersagen. Konzertierte intramolekulare Umlagerungen verlaufen notwendigerweise über cyclische Übergangszustände. Konjugierte cyclische Systeme besitzen einzigartige Eigenschaften, wie schon Kekulé für das Benzol erkannt hatte. Die Anwendung der Quantenmechanik auf die Untersuchung derartiger cyclischer Moleküle und verwandter Übergangszustände war überaus erfolgreich, was nirgends so deutlich wird wie bei den Untersuchungen der Carbanion-Umlagerungen.

Komplizierter sind dagegen intermolekulare Umlagerungen von Organoalkalimetall-Verbindungen. Viele dieser Reaktionen scheinen interessanterweise an der Grenze zwischen konzertierten und nicht-konzertierten Prozessen zu liegen, wobei selbst Unterschiede zwischen homolytischer und heterolytischer Spaltung verwischt sein können.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die normale MO-Theorie die Rolle des Gegenions und des Lösungsmittels außer acht läßt. Durch Variation des Alkalimetalls, der Temperatur, der Liganden des Metallions und/oder des Lösungsmittels kann die Geschwindigkeit der Umlagerung, die relative Wanderungsfähigkeit einer Gruppe und der Umlagerungsmechanismus recht gut gesteuert werden. Daß sich acyclische gesättigte Carbanionen nicht umlagern, ist für die präparative Chemie von großer Bedeutung. Bei den Carbenium-Ionen haben Geschwindigkeit und Vielfalt der Umlagerungen dagegen die Bedeutung dieser Spezies für Synthesen stark herabgesetzt.

Dieser Aufsatz soll einen Überblick über die allgemeinen Bedingungen geben, unter denen sich Carbanionen umlagern, und die Art der Umlagerungen beschreiben, um dadurch Synthesen mit Organoalkalimetall-Verbindungen die Wege zu ebnen. Gelegentlich führen die Umlagerungen auch zu Produkten, die auf andere Weise nicht leicht zugänglich sind. In

Zukunft wird man sicherlich noch völlig unvermutete Umlagerungen der Organoalkalimetall-Verbindungen entdecken.

*Der Autor möchte seinen jetzigen und früheren Mitarbeitern danken; sie führten die meisten Untersuchungen durch, die seinem Laboratorium zugeschrieben werden. Sein Dank gilt auch der National Science Foundation für die finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 12. April 1977 [A 212]

Übersetzt von Dr. Gernot Boche und Dipl.-Chem. Uwe Fährmann, München

- [1] G. W. Wheland: Advanced Organic Chemistry. 2. Aufl. Wiley, New York 1949, S. 92–124.
- [2] R. Fittig, Justus Liebigs Ann. Chem. 114, 54 (1860).
- [3] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. 2. Aufl. Cornell Univ. Press, Ithaca 1969, S. 723–787.
- [4] Siehe folgende Arbeiten einschließlich der Literaturzitate: G. A. Olah, Acc. Chem. Res. 9, 41 (1976); F. K. Fong, ibid. 9, 433 (1976); J. M. S. Dewar, R. C. Haddon, A. Komornik, H. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 99, 377 (1977).
- [5] Vgl. J. D. Roberts, M. C. Caserio: Basic Principles of Organic Chemistry. W. A. Benjamin, Menlo Park 1965, S. 399–400.
- [6] Einzelheiten der Methode sind der Standardliteratur zu entnehmen, z. B. H. E. Zimmerman: Quantum Mechanics for Organic Chemists. Academic Press, New York 1975; E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [7] H. E. Zimmerman, A. Zweig, J. Am. Chem. Soc. 83, 1196 (1961).
- [8] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 2511 (1965).
- [10] H. E. Zimmerman, Acc. Chem. Res. 5, 393 (1972).
- [11] Zwischen diesem Wert und dem in [7] angegebenen Wert besteht eine kleine Diskrepanz. Offensichtlich setzten Zimmerman und Zweig für  $H(x_1, \Phi_3 - sp^3)$   $1.226\beta$  statt  $1.255\beta$  ein, dem in [7] tabellierten Wert, der für die vorliegenden Berechnungen verwendet wurde.
- [12] R. G. Pearson: Symmetry Rules for Chemical Reactions, Orbital Topology and Elementary Processes. Wiley, New York 1976, S. 118ff.
- [13] R. Breslow, Acc. Chem. Res. 6, 393 (1973).
- [14] Bei der Netto-Bindungsordnung der Bindung zwischen C-1 und C-2 wurde die  $\sigma$ -Bindung mit berücksichtigt (willkürlicher Wert für die Bindungsordnung: 1.00).
- [15] H. E. Zimmerman, Acc. Chem. Res. 4, 131 (1971).
- [16] Eine schematische Behandlung [10] dieser MOs unterscheidet sich in Einzelheiten von den hier besprochenen Berechnungen.
- [17] Bei der Bindungsordnung der Bindungen zwischen C-1 und C-2 sowie zwischen C-3 und C-4 wurde die  $\sigma$ -Bindung mit berücksichtigt (jeweils 1.00).
- [18] N. F. Phelan, H. H. Jaffé, M. Orchin, J. Chem. Educ. 44, 626 (1967).
- [19] Wir danken Dr. Thomas Longfield für die Ausführung dieser Computerrechnungen.
- [20] J. A. Pople, D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970, S. 75–79.
- [21] Weitere Beispiele: E. Grovenstein, Jr., Adv. Organomet. Chem. 16, 7 (1977).
- [22] W. Schlenk, E. Bergmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 463, 125 (1928).
- [23] K. Ziegler, F. Crossman, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 1768 (1929).
- [24] L. M. Miller, R. F. Boyer, J. Am. Chem. Soc. 93, 646 (1971).
- [25] E. Grovenstein, Jr., J. Am. Chem. Soc. 79, 4985 (1957).
- [26] H. E. Zimmerman, F. J. Smentowski, J. Am. Chem. Soc. 79, 5455 (1957).
- [27] E. Grovenstein, Jr., L. C. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 86, 854 (1964).
- [28] E. Grovenstein, Jr., R. W. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 81, 4850 (1959).
- [29] S. Winstein, C. R. Lindegren, H. Marshall, L. I. Ingraham, J. Am. Chem. Soc. 75, 147 (1953).
- [30] E. Grovenstein, Jr., L. P. Williams, Jr., J. Am. Chem. Soc. 83, 412 (1961).
- [31] E. Grovenstein, Jr., J. A. Beres, Y.-M. Cheng, J. A. Pegolotti, J. Org. Chem. 37, 1281 (1972).
- [32] E. Grovenstein, Jr., D. E. Quest, unveröffentlichte Ergebnisse (1976).
- [33] J. J. Eisch, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 14, 11 (1975).
- [34] E. Grovenstein, Jr., R. E. Williamson, unveröffentlichte Ergebnisse (1975).
- [35] E. Grovenstein, Jr., R. E. Williamson, J. Am. Chem. Soc. 97, 646 (1975).
- [36] Vgl. A. A. Morton, E. J. Lampher, J. Org. Chem. 21, 93 (1956).
- [37] E. Grovenstein, Jr., G. Wentworth, J. Am. Chem. Soc. 89, 1852 (1967).
- [38] R. Waack, M. A. Doran, J. Am. Chem. Soc. 91, 2456 (1969).
- [39] E. Grovenstein, Jr., G. Wentworth, J. Am. Chem. Soc. 89, 2348 (1967).
- [40] C. Rüchardt, H. Trautwein, Chem. Ber. 95, 1197 (1962).
- [41] G. Gau, S. Marques, J. Am. Chem. Soc. 98, 1538 (1976).
- [42] R. West, M. Ishikawa, J. Am. Chem. Soc. 89, 5050 (1967).

- [43] H. P. Fischer, E. Kaplan, P. Neuenschwander, *Chimia* 22, 338 (1968).
- [44] L. Schaap, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4967 (1957).
- [45] E. Grovenstein, Jr., J.-U. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 769 (1975).
- [46] R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* 1967, 199, 205; R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. C. Forsythe, D. A. McCombs, A. S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 926 (1973).
- [47] E. Grovenstein, Jr., S. Akabori, J.-U. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4734 (1972); E. Grovenstein, Jr., S. Akabori, *ibid.* 97, 4620 (1975).
- [48] J. A. Bertrand, E. Grovenstein, Jr., P.-C. Lu, D. VanDerveer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7835 (1976).
- [49] E. Grovenstein, Jr., Y.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4971 (1972).
- [50] A. Maercker, P. Güthlein, H. Wittmayr, *Angew. Chem.* 85, 823 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 774 (1973).
- [51] E. Grovenstein, Jr., P.-C. Lu, unveröffentlichte Experimente (1977).
- [52] A. Maercker, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1742 (1966).
- [53] G. Fraenkel, C. C. Ho, Y. Liang, S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4732 (1972); J. J. Eisch, C. A. Kovacs, *J. Organomet. Chem.* 25, C33 (1970); G. Fraenkel, J. W. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7228 (1971).
- [54] E. Grovenstein, Jr., Y.-M. Cheng, *Chem. Commun.* 1970, 101.
- [55] J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.* 1957, 209.
- [56] J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett, R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3116 (1950).
- [57] J. D. Roberts, R. H. Mazar, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2509 (1951); siehe auch L. I. Smith, S. McKenzie, Jr., *J. Org. Chem.* 15, 74 (1950).
- [58] M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Norlander, C. Rüchardt, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2646 (1960).
- [59] D. J. Patel, C. L. Hamilton, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5144 (1965); siehe auch A. Maercker, W. Streit, *Angew. Chem.* 84, 531 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 542 (1972).
- [60] G. Wittig, E. Hahn, *Angew. Chem.* 72, 781 (1960).
- [61] P. T. Lansbury, V. A. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1886 (1963); P. T. Lansbury, V. A. Pattison, W. A. Clement, J. D. Sidler, *ibid.* 86, 2247 (1964).
- [62] P. K. Freeman, D. E. George, V. N. M. Rao, *J. Org. Chem.* 28, 3234 (1963).
- [63] S. J. Cristol, R. V. Barbour, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4262 (1966); 90, 2832 (1968).
- [64] J. F. Garst, P. W. Ayers, R. C. Lamb, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4260 (1966).
- [65] H. G. Richey, Jr., E. A. Hill, *J. Org. Chem.* 29, 421 (1964).
- [66] E. A. Hill, H. G. Richey, Jr., T. C. Rees, *J. Org. Chem.* 28, 2161 (1963).
- [67] A. Maercker, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1742 (1966).
- [68] M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1732 (1966).
- [69] A. Maercker, K. Weber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 756, 43 (1972).
- [70] E. C. Ashby, F. Walker, *J. Organomet. Chem.* 7, 7 (1967).
- [71] P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4395 (1967); H. L. Lewis, T. L. Brown, *ibid.* 92, 4664 (1970).
- [72] A. Maercker, W. Demuth, *Angew. Chem.* 85, 90 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 75 (1973); G. Köbrich, A. Baumann, *ibid.* 85, 916 (1973) bzw. 12, 856 (1973).
- [73] a) E. A. Hill, *J. Organomet. Chem.* 91, 123 (1975); b) V. Rautenstrauch, G. Büchi, H. Wüst, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2576 (1974).
- [74] A. Maercker, W. Theysohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 759, 132 (1972).
- [75] J. B. Grutzner, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2200 (1972).
- [76] M. V. Moncur, J. B. Grutzner, A. Eisenstadt, *J. Org. Chem.* 39, 1604 (1974); siehe auch S. W. Staley, D. W. Reichard, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3998 (1969).
- [77] M. J. Perkins, P. Ward, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 667; J. A. Landgrebe, J. D. Shoemaker, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4465 (1967).
- [78] M. V. Moncur, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6449 (1973).
- [79] J. M. Brown, *Chem. Commun.* 1967, 638; S. Winstein, M. Ogiaruso, M. Sakai, J. M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3656 (1967); J. M. Brown, J. L. Occolowitz, *J. Chem. Soc. B* 1968, 411.
- [80] M. J. Goldstein, S. Natowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6451 (1973).
- [81] G. B. Trimitsis, A. Tunçay, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1197 (1976).
- [82] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6193 (1971).
- [83] E. Grovenstein, Jr., Y.-M. Cheng, L. P. Williams, Jr., unveröffentlichte Experimente (1962 und 1970).
- [84] S. W. Staley, G. M. Cramer, W. G. Kingsley, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5052 (1973).
- [85] Vgl. R. A. Clark, W. F. Hayles, D. S. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1966 (1975); zit. Lit.
- [86] M. J. S. Dewar, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 1839.
- [87] Übersichtsaufsätze siehe z. B.: a) A. R. Lepley in A. R. Lepley, G. L. Closs: *Chemically Induced Magnetic Polarization*. Wiley-Interscience, New York 1973, S. 323–384; b) A. R. Lepley, A. G. Giumanini in B.S. Thyagarajan: *Mechanisms of Molecular Migrations*. Vol. 3: Wiley-Interscience, New York 1971, S. 297–440; c) S. H. Pines, *Org. React.* 18, 403 (1970); d) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 82, 795 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 763 (1970); e) T. S. Stevens, W. E. Watts: *Selected Molecular Rearrangements*. Van Nostrand-Reinhold Co., London 1973, S. 81–118.
- [88] W. D. Ollis, M. Rey, I. O. Sutherland, G. L. Closs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 543.
- [89] U. H. Dolling, G. L. Closs, A. H. Cohen, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 545.
- [90] J. F. Garst, C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1526 (1976).
- [91] R. M. Magid, S. E. Wilson, *Tetrahedron Lett.* 1971, 19.
- [92] U. Schöllkopf, J. Hoppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 765, 153 (1972).
- [93] E. F. Jenny, J. Druey, *Angew. Chem.* 74, 152 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 155 (1962); H. Hellmann, G. M. Scheytt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 654, 39 (1962); R. Paul, S. Tchelitchew, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 1289.
- [94] H. Felkin, A. Tambuté, *Tetrahedron Lett.* 1969, 821; G. Courtois, L. Migniniac, *ibid.* 2411 (1972); V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta* 55, 594, 3064 (1972).
- [95] R. B. Bates, S. Brenner, W. H. Deines, D. A. McCombs, D. E. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6345 (1970).
- [96] E. Grovenstein, Jr., L. P. Williams, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2537 (1961).
- [97] E. Grovenstein, Jr., G. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3305 (1963).
- [98] Vgl. L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 1966, 257; M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 8, 9 (1967); L. Lochmann, D. Lim, *ibid.* 28, 153 (1971).
- [99] a) M. Szwarc in M. Szwarc: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*. Vol. 1. Wiley-Interscience, New York 1972, S. 1–26; b) J. Smid in [99a], S. 85–151.
- [100] J. F. Biellmann, J. L. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4615.
- [101] A. Nickon, L. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1905 (1966); A. Nickon, J. L. Lambert, J. E. Oliver, *ibid.* 88, 2787 (1966); A. Nickon, J. L. Lambert, R. O. Williams, N. H. Werstiuk, *ibid.* 88, 3354 (1966).
- [102] J. P. Freeman, J. H. Plonka, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3662 (1966).
- [103] M. B. Rampersad, J. B. Stothers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 709.
- [104] G. M. Brooke, R. J. D. Rutherford, *Chem. Commun.* 1967, 318.
- [105] J. G. Smith, G. E. F. Simpson, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3295.
- [106] R. M. Acheson, *Acc. Chem. Res.* 4, 177 (1971).
- [107] T. Hayashi, H. Baba, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1608 (1975).
- [108] A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* 7, 77 (1974).
- [109] M. S. Biernbaum, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6221 (1971).
- [110] A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3227 (1974).
- [111] R. West, *Pure Appl. Chem.* 19, 291 (1969).
- [112] J. J. Eisch, M.-R. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4065 (1973).
- [113] A. Wright, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3214, 3222 (1974).
- [114] D. B. Denney, S. M. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 183 (1968).
- [115] J. E. Baldwin, J. E. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3556 (1971).
- [116] U. Schöllkopf, K. Fellenberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 698, 80 (1966).
- [117] J. E. Baldwin, J. DeBernardis, J. E. Patrick, *Tetrahedron Lett.* 1970, 353.
- [118] a) V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta* 54, 739 (1971); b) J. F. Biellmann, J. B. Ducep, *Tetrahedron Lett.* 1971, 33.
- [119] G. Höfle, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6307 (1971).
- [120] G. M. Blackburn, W. D. Ollis, J. D. Plackett, C. Smith, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1968, 186; J. E. Baldwin, R. E. Hackler, D. P. Kelly, *ibid.* 1968, 537, 538; J. E. Baldwin, J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3646 (1969); J. E. Baldwin, W. F. Erickson, R. E. Hackler, R. M. Scott, *Chem. Commun.* 1970, 576; R. W. LaRochelle, B. M. Trost, L. Krepski, *J. Org. Chem.* 36, 1126 (1971).
- [121] B. J. Millard, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1963, 3397; R. W. Jemison, W. D. Ollis, *Chem. Commun.* 1969, 294; S. Mageswaran, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, Y. Thebtaranon, *ibid.* 1971, 1494; V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta* 55, 2233 (1972); L. N. Mander, J. V. Turner, J. Org. Chem. 38, 2915 (1973); R. W. Jemison, T. Laird, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 556.
- [122] D. G. Morris, *Chem. Commun.* 1969, 1345; J. E. Baldwin, J. E. Brown, R. W. Cordell, *ibid.* 1970, 31.
- [123] M. Moriwaki, S. Sawada, Y. Inouye, *Chem. Commun.* 1970, 419.
- [124] J. E. Baldwin, J. C. Brown, G. Höfle, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 788 (1971).
- [125] J. E. Baldwin, F. J. Urban, *Chem. Commun.* 1970, 165.
- [126] E. Grovenstein, Jr., A. B. Cottingham, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1881 (1977).
- [127] Gy. Fráter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 51, 190 (1968).
- [128] D. H. Hunter in E. Bunzel, C. C. Lee: *Isotopes in Organic Chemistry*. Vol. 1. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 178–196; E. Bunzel: *Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects*. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 171–188.