

UNTERSUCHUNGEN AN CYCLOPROPANVERBINDUNGEN—V*

UMLAGERUNGEN VON Δ^2 -CYCLOPENTENYL- CARBINYLDERIVATEN†

M. HANACK und H.-J. SCHNEIDER
Chemisches Institut der Universität Tübingen‡

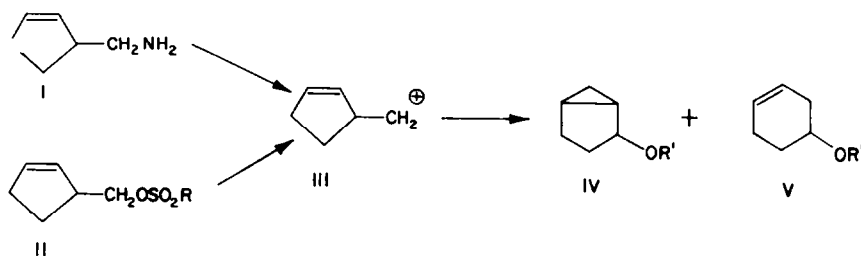
(Received 8 April 1964)

Zusammenfassung—Die Solvolyse von Sulfonsäureestern des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinols (II) in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die Desaminierung von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylamin (I) ergab die isomeren Bicyclo[3.1.0]hexanyl-2-derivate (IV) neben Δ^3 -Cyclohexenylderivaten (V).

Es wird ein Mechanismus für die Homoallylumlagerung diskutiert, bei dem die Stabilität intermediär gebildeter isomerer Carbeniumionen im Zusammenhang mit der Nucleophilie des Lösungsmittels die Produktzusammensetzung bestimmt. Die Bildung von Δ^3 -Cyclohexenylderivaten lässt sich mit einer nichtklassischen Wagner–Meerwein–Umlagerung erklären.

DIE unter dem Namen Homoallylumlagerung bekannten Reaktionen sind in dem letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.¹ In der vorliegenden Arbeit wurden Umlagerungsreaktionen von Homoallylverbindungen untersucht, bei denen sich die Doppelbindung in einem Ring befindet. Diese eignen sich aus theoretischen Gründen besonders gut zum Studium solcher Umlagerungen, da im Vergleich zu acyclischen Homoallylverbindungen die Konformation des Moleküls weitgehend festgelegt ist.

Ausgewählt wurde das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylnsystem und zwar das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylamin (I) und der Sulfonsäureester des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinols (II).



Das aus diesen Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen entstehende Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl-kation (III) liess sowohl die Bildung von gespannten

* IV. Mitteilung: M. Hanack und W. Keberle, *Chem. Ber.* **96**, 2937 (1963).

† vgl. die vorläufige Mitteilung: M. Hanack und H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **74**, 388 (1962).

‡ Herrn Prof. Dr. H. Auerhoff, Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Institutes der Universität Tübingen, danken wir für die Überlassung von Arbeitsplätzen in seinem Institut.

¹ vgl. z.B. S. Winstein, *Experientia* Suppl. **II**, 137 (1955); R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenow, C. C. Lee, M. S. Silver und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4390 (1959); M. S. Silver, M. C. Caserio, H. E. Rice und J. D. Roberts, *Ibid.* **83**, 3671 (1961), dort weitere Literatur; S. Winstein und E. M. Kosower, *Ibid.* **81**, 4399 (1959); M. Hanack und H. Eggenberger, *Liebigs Ann.* **663**, 31 (1963); vgl. auch P. D. Bartlett, *Ibid.* **653**, 45 (1962).

Bicyclo[3.1.0]hexanyl-2- (IV) als auch eventuell die Bildung von Δ^3 -Cyclohexenyl-derivaten (V) erwarten.

1. Darstellung der Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl-derivate

Die Synthese eines Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl-derivates, und zwar der Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäure (Aleprolsäure) gelang zuerst Buu-Hoi und Cagniant² sowie Moureau *et al.*³ in einer Ausbeute von wenigen Prozenten. Δ^2 -Cyclopentenylnitril, das man zuvor ohne Erfolg durch Umsetzung von Kupfer(I)-cyanid mit Δ^2 -Cyclopentenylchlorid darzustellen versucht hatte, wurde von David *et al.* gewonnen.⁴ Die alkalische Verseifung des Nitrils führte jedoch unter Allylumlagerung zur Δ^1 -Cyclopentenylcarbonsäure,² sodass die Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäure auch auf diese Weise nicht zugänglich war.

Das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylamin (I) konnte aus Δ^2 -Cyclopentenylnitril durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in einer Ausbeute von ~50% gewonnen werden. Das nach David *et al.*⁴ dargestellte Nitril enthielt noch zu etwa 20% Δ^2 -Cyclopentenol, das später vom Amin durch Extrahieren der salzsauren Aminlösung mit Äther abgetrennt werden konnte.

Zur Darstellung des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinols wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst wurde als Ausgangsprodukt an Stelle der sehr schlecht zugänglichen Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäure deren Ester gewählt und versucht, diese mit Lithiumaluminiumhydrid in das Carbinol zu überführen. Durch Einwirkung einer dosierten Menge Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Δ^2 -Cyclopentenylnitril und anschliessende Wasserzugabe konnten über das Iminoätherchlorid in guten Ausbeuten die Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäureester erhalten werden. Die Reduktion des Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäuremethyl- und äthylesters unter verschiedenen Bedingungen mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol jedoch nur in Ausbeuten zwischen 6 und 8%. Daneben bildeten sich Kohlenwasserstoffe sowie polymere Produkte.

Zur Darstellung des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinols wurde weiterhin die Grignardverbindung des Δ^2 -Cyclopentenylchlorids mit Formaldehyd umgesetzt. Auch bei diesem Verfahren entstanden grössere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und polymerer Produkte, doch konnte das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol so immerhin in einer Ausbeute von ~20% gewonnen werden.

Die Kohlenwasserstoffe waren durch Destillation nicht vollständig zu entfernen. Das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol wurde deshalb über sein saures Phthalat abgetrennt.

Sulfonsäureester sind für die Untersuchung von Umlagerungsreaktionen besonders gut geeignet, da ihre Solvolyse immer unter Bildung eines Carbeniumions und weitgehend ohne innere Rückkehr erfolgt. Zunächst wurde deshalb das Toluolsulfonat des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinols dargestellt, das aber infolge seines um 0° liegenden Schmelzpunktes schlecht zu reinigen war. Einem Vorschlag von Sneed⁵ folgend, wurde deshalb für die präparativen und kinetischen Solvolysen, mit Ausnahme der Methanolyse, das β -Naphthylsulfonat des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinols verwendet, das aus dem Alkohol und β -Naphthylsulfochlorid leicht zugänglich war (Schmp.: 41–42°).

² N. P. Buu-Hoi und P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5] 12, 978 (1945).

³ H. Moureau, P. Chovin u. G. Riveal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5] 15, 96 (1948).

⁴ S. David, G. Dupont u. C. Paquot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5] 11, 561 (1944).

⁵ R. A. Sneed, K. M. Lewandowski, I. A. I. Taha und B. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4843 (1963).

2. *Ergebnisse der Umsetzung von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylamin (I) mit salpetriger Säure und der präparativen Solvolysen der Sulfonsäureester von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol (II) in verschiedenen Lösungsmitteln*

Zur Desaminierung des Amins wurde dieses in 10% iger essigsaurer Lösung mit einem geringen Überschuss an Natriumnitrit mehrere Stunden auf 60° erwärmt.⁶ Zur Vermeidung der Acetatbildung wurde eine Umsetzung in perchlorsaurer Lösung durchgeführt, die ausschliesslich Alkohole ergab.⁷

Für die Solvolysereaktionen wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet. Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyltosylat (II, R = p -C₆H₄CH₃) wurde mit einem Überschuss von abs. Methanol unter Zusatz von Calciumcarbonat 3 Tage auf 60° erwärmt. Zur Acetolyse wurde das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl- β -naphthylsulfonat (II, R = β -C₁₀H₇) in abs. Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat 5 Tage auf 70° erwärmt. Weiterhin wurde eine Solvolyse des β -Naphthylsulfonates bei 60° in einer Mischung von Dioxan-Wasser (90:10) ausgeführt.

Nach Aufarbeitung der einzelnen Ansätze wurden die Reaktionsprodukte mit Hilfe von Vergleichspräparaten gaschromatographisch analysiert. Zur weiteren Identifizierung wurden alle entstehenden Reaktionsprodukte durch präparative Gaschromatographie getrennt, ihre IR- und Kernresonanzspektren aufgenommen und mit denen authentischer Präparate verglichen.⁸

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylamin mit salpetriger Säure, sowie der Solvolysereaktionen der Cyclopentenylcarbinylsulfonsäureester in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Tabelle 1.

3. *Kinetik der Äthanolyse und Acetolyse von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl- und Cyclopentenylcarbinyl- β -naphthylsulfonat*

Die Solvolyse des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl- β -naphthylsulfonates (II, R = β -C₁₀H₇) wurde in abs. Äthanol und abs. Eisessig bei 70° kinetisch verfolgt. Zum Vergleich wurde das gesättigte Cyclopentenylcarbinyl- β -naphthylsulfonat in Äthanol und Eisessig bei derselben Temperatur vermessen.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

4. *Diskussion*

Roberts und Mazur⁹ konnten in einer grundlegenden Arbeit zeigen, dass bei Umsetzungen von Cyclopropylcarbinylverbindungen zum Teil eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts eintritt, wobei sich sowohl Cyclobutyl- als auch Homoallyl-derivate bilden.¹⁰

Je nach Reaktionsbedingungen wurden dabei beträchtliche Unterschiede in der Produktzusammensetzung beobachtet. Bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol oder Cyclobutanol mit Lucas-Reagens¹¹ (einem Gemisch aus ZnCl₂ und HCl) wurde ausschliesslich 4-Chlorbuten-1 gefunden. Dagegen ergab die Umsetzung der ent-

⁶ vgl. W. Hüchel und K. D. Thomas, *Liebig's Ann.* **645**, 177 (1961).

⁷ vgl. J. D. Roberts u. R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2509 (1951).

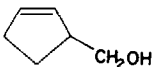
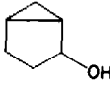
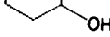
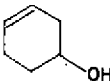
⁸ Über die Synthese der isomeren Bicyclo[3.1.0]-hexanole-(2) wird demnächst berichtet werden. H. Allmendinger, Diplomarbeit, Tübingen (1962). M. Hanack und H. Allmendinger, *Chem. Ber.* im Druck.

⁹ J. D. Roberts und R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2509 (1951).

¹⁰ vgl. auch N. J. Demjanow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 4393, 4961 (1907).

¹¹ H. J. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 802 (1930).

TABELLE 1. UMSETZUNG VON Δ^2 -CYCLOPENTENYL-CARBINYLAMIN (I) MIT SALPETRIGER SÄURE SOWIE SOLVOLYSE VON Δ^2 -CYCLOPENTENYL-CARBINYLSULFONSÄUREESTER IN METHANOL, EISESSIG UND DIOXAN-WASSER (9:1)

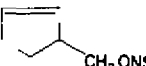
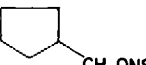
Reaktionsprodukt in %	Aminverkochung		Solvolysen			Hydrolyse (Dioxan- Wasser)
	in 10% Essigsäure unverseift	verseift	in Per- chlorsäure	Methanolyse	Acetolyse	
	14.5	14	10	12.5*	5.5‡	6
 <i>trans</i>	46.5	46.5	45.5	53*	26‡	32
 <i>cis</i>	24	24.5	25.5	34.5*	20‡	28
	15	15	18.5	0	48.5‡	34
Gesamtmenge Alkohol	78	100	99.5	100	100	100
Nebenprodukte (überwiegend Acetate)	22					

* = es entstehen die entsprechenden Methyläther.

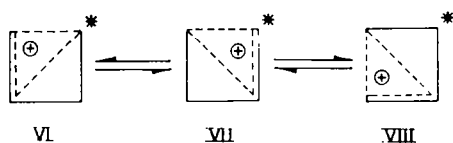
‡ = zugrundegelegt wurde das Mengenverhältnis der Alkohole, die bei der Verseifung der gebildeten Acetate erhalten wurden.

prechenden Amine mit salpetriger Säure etwa gleiche Anteile Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol neben etwa 5% Buten-1-ol-4.⁹ Die Unterschiede in der Produktzusammensetzung sind darin begründet, dass es sich bei der ersten Umsetzung um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion handelt, bei der das thermodynamisch stabilste Produkt resultiert. Im zweiten Fall ist die Reaktion kinetisch kontrolliert

 TABELLE 2. SOLVOLYSEGESCHWINDIGKEITEN VON Δ^2 -CYCLOPENTENYLCARBINYLSULFONAT UND CYCLOPENTYLCARBINYLSULFONAT IN ABS. ÄTHANOL UND IN EISESSIG

	Äthanolyse			Acetolyse
	$k \cdot 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$			$k \cdot 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
Temp.:	60°	70°	80°	70°
	0.22	0.75		1.0
		0.17	0.45	0.1
$\frac{k_{\text{ungenättigt}}}{k_{\text{gesättigt}}}$	4.4			10

und führt zu einem nicht mehr umlagerungsfähigen Endprodukt. Durch Messung der Solvolysengeschwindigkeiten der Bromide konnten Roberts und Mazur^{9,12} weiterhin zeigen, dass die Bildung des Cyclopropylcarbinylkations 25 mal schneller erfolgt als die des Allylkations. Die Bildung des Cyclobutyl- und Homoallylkations erfolgt dagegen langsamer, aber immerhin noch mit merklicher Beschleunigung. Die hohen Solvolysengeschwindigkeiten dieser Verbindungsklasse sowie die Beobachtung, dass die Solvolyse von Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylhalogeniden ähnliche Produktzusammensetzungen ergaben, legten den Gedanken nahe, den sich bildenden Kationen eine nichtklassische symmetrische Struktur (Tricyclobutoniumion) zuzuschreiben. Roberts *et al.*^{13,14} schlugen später auf Grund von Untersuchungen an ¹⁴C-markierten Verbindungen als Zwischenstufe ein sich rasch, aber mit verschiedener Geschwindigkeit einstellendes Gleichgewicht von drei Bicyclobutoniumionen vor (VI, VII, VIII).



Aus jedem der drei Bicyclobutoniumionen können sich durch Substitution Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallylverbindungen bilden. Für den Verlauf einer Homoallylumlagerung wäre danach die Ausbildung des Bicyclobutoniumions und die Ladungsverteilung in diesem bestimmend. So ergeben z.B. Cyclopropylmethylcarbinylamin und 2-Methylcyclobutylamin bei der Desaminierung ausschließlich Cyclopropylmethylcarbinol, was auf die Konzentrierung der positiven Ladung am Substitutionsort zurückgeführt wurde.^{15,16}

Von einem Homoallylkation ausgehend lässt sich die Bildung eines nichtklassischen Bicyclobutoniumions durch Überlappung des vakanten p-Orbitals des funktionellen C-Atoms mit den p-Orbitalen der Doppelbindung verständlich machen.^{14,17} Durch die anchimere Beteiligung der Doppelbindung an der Reaktion kommt es so einmal zu einer Umlagerungsreaktion unter Bildung von Cyclopropylcarbinylderivaten, weiterhin zu einer Erhöhung der Solvolysengeschwindigkeit dieser Verbindungen gegenüber einem geeigneten gesättigten Vergleichssystem.

Die eindrucksvollsten Beispiele für die Erhöhung der Solvolysengeschwindigkeit durch anchimere Beteiligung von Doppelbindungen wurden im 7-anti-Norbornenyltosylat und im 7-Norbornadienyltosylat gefunden, die gegenüber dem gesättigten 7-Norbornyltosylat 10¹¹ bzw. 10¹⁴ mal schneller solvolysieren.¹⁸ Trotz der starken Delokalisierung der positiven Ladung führt die Solvolyse wegen der zu erwartenden hohen Spannung nicht unter Homoallylumlagerung zu tricyclischen Produkten.¹⁹

Andererseits muss eine hohe Spannung nicht unbedingt eine Isomerisierung

¹² vgl. auch C. G. Bergstrom und S. Siegel, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 145 (1952).

¹³ J. D. Roberts und R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3542 (1951).

¹⁴ R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenow, C. C. Lee, M. S. Silver und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4390 (1959).

¹⁵ M. S. Silver, M. C. Caserio, H. E. Rice und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3671 (1961).

¹⁶ E. F. Cox, M. C. Caserio, M. S. Silver und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2719 (1961).

¹⁷ a vgl. M. Simonetta und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 18 (1954); b M. Hanack und H. Eggensperger, *Liebigs Ann.* **663**, 31 (1963), dort S. 36 Abb. XII.

¹⁸ S. Winstein und C. Ordonneau, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2084 (1960).

¹⁹ S. Winstein und E. T. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 505 (1957).

verhindern. So erhält man bei der Reduktion von 7-anti-Norbornenyltosylat mit NaBH_4 zu 15% Tricyclo[4.1.0.0^{3,7}]heptan.²⁰ 7-Norbornadienylchlorid, mit Lithium-aluminiumhydrid reduziert, ergibt zu 43% Tricyclo[4.1.0.0^{3,7}]-hepten-4.²¹

Im allgemeinen liegen die Solvolysekonstanten von Homoallylverbindungen im Vergleich zum gesättigten System aber nicht so hoch. Auf diese Tatsache wird weiter unten noch eingegangen werden.

Die meisten Auroren sehen die Ursache für die Geschwindigkeitserhöhung sowie für die Isomerisierung bei der Solvolyse von Homoallylverbindungen in der "Homoallylresonanz,"^{17a} d.h. in der Bildung eines oder mehrerer nichtklassischer Kationen, deren positive Ladung delokalisiert, d.h. auf verschiedene Kohlenstoffatome des Moleküls verteilt ist. Durch Substitution an diesen Kohlenstoffatomen resultieren die verschiedenen Isomerisierungsprodukte.

Auf der anderen Seite muss eine Ladungsdelokalisierung nicht immer eine Isomerisierung zur Folge haben. Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit und Isomerisierungstendenz entsprechen sich nicht in allen Fällen. Wie oben gezeigt wurde, gibt es Homoallylverbindungen, die zwar sehr schnell solvolysieren, die aber keine einer Homoallylumlagerung entsprechenden Isomerisierung erfahren.

Dagegen werden weitgehende Isomerisierungen auch dann beobachtet, wenn die Solvolysegeschwindigkeit von Homoallylverbindungen und von Verbindungen, bei denen sich die Doppelbindung nicht in 3-Stellung befindet, im Vergleich zur gesättigten Verbindung nur geringfügig oder gar nicht erhöht ist.

So solvolysieren 5-endo-Norbornenyl-derivate im Vergleich zur gesättigten Verbindung langsamer, obwohl zu über 90% Nortricyclylverbindung entsteht.^{22,23} *Cis*-5-Cyclodecenyl-*p*-nitrobenzoat solvolysiert unter transanularer anchimerer Beteiligung der Doppelbindung nur 5 mal schneller als das gesättigte Cyclodecylsystem. Als Reaktionsprodukt wurde ausschliesslich die isomerisierte bicyclische Verbindung, *cis-cis*- α -Dekalol, isoliert.²⁴ 4-Cyclooctenyl-*p*-brombenzolsulfonat zeigt bei seiner Acetolyse gegenüber dem Cyclohexyl-*p*-brombenzolsulfonat nur eine Erhöhung der Solvolysekonstante um 3, trotzdem entstehen zu 80% umgelagerte bicyclische Acetate (endo- und exo-Bicyclo[3.3.0]-octyl-2-acetat).²⁵ Die Acetolyse von Δ^3 -Cyclohexenyl-äthyl-*p*-brombenzolsulfonat führt zu 80% eines Gemisches aus Bicyclo-[2.2.2]-octyl-acetat und exo-Bicyclo-[3.2.1.]octyl-2-acetat. Die Solvolysekonstante liegt nur um den Faktor 4 höher als die des gesättigten Cyclohexyläthyl-*p*-brombenzolsulfonates.²⁶

Die eigenen Beobachtungen bestätigen diesen Sachverhalt. Die Alkoholyse des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylnaphtylsulfonates verlief unter 88% iger, die Acetolyse unter 95% iger Umlagerung. Die Solvolysekonstante ist bei der Äthanolyse gegenüber dem gesättigten Cyclopentylcarbinylnaphtylsulfonat nur um 4,4, bei der Acetolyse um 10 erhöht (vgl. Tab. 1 u.2).

Auch bei offenkettigen Homoallylverbindungen ist eine wesentliche Geschwindigkeitserhöhung gegenüber den gesättigten Derivaten durchweg nicht zu beobachten,

²⁰ H. C. Brown und H. M. Bell, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2324 (1963).

²¹ P. R. Story, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3347 (1961); *Ibid.*, **84**, 4876 (1962).

²² J. D. Roberts, W. Bennett und R. Armstrong, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3329 (1950).

²³ S. Winstein, H. M. Walborsky und K. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 5795 (1950).





²⁴ H. L. Goering und W. D. Closson, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3511 (1961).

²⁵ A. C. Cope und P. E. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 1643 (1959).

²⁶ S. Winstein und P. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4485 (1961).

obwohl mit Ausnahme des Butenyl-3-derivates alle Verbindungen eine Homoallylumlagerung zur Cyclopropylcarbinyilverbindung eingehen. Dies zeigt Tab. 3.

TABELLE 3. KINETIK UND PRODUKTANALYSE OFFENKETTIGER
HOMOALLYLNAPHTHYSULFONATE

β -Naphthylsulfonate (Ns)	Äthanolyse $k_{60} \cdot 10^4 [\text{sec}^{-1}]$	%Cyclopropylcarbinyl- verbindung
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^a$	8.7	
$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^a$	4.8	0
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^b$	8.2	
$\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^b$	6.3	45
 — $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^c$	7.5	
 — $\text{CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^c$	6.7	50
F—  — $\text{CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^c$	6.8	40
Br—  — $\text{CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^c$	5.3	22
$\Delta\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^c$	10 ^{c,d}	
$\Delta\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{ONs}^c$	30 ^{c,d}	93

^a M. Hanack und K. Görler, *Chem. Ber.* **96**, 2121 (1963).

^b M. Hanack und J. Häffner, unveröffentlicht.

^c M. Hanack und S. Kang, unveröffentlicht.

^d Extrapoliert aus den Werten bei 40°.

Auf die Kinetik und Produktanalysen bei der Acetolyse der in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen, die ähnliche Ergebnisse liefert, wird an anderer Stelle eingegangen werden.²⁷

Bildet sich das Gleichgewicht der drei Bicyclobutoniumionen VI, VII und VIII sowohl aus der Cyclopropylcarbinyll- wie aus der Cyclobutyl- und Homoallylverbindung, so wäre bei der Homoallylumlagerung unabhängig von der Natur der Ausgangsverbindung eine gleiche Produktzusammensetzung zu erwarten. Tatsächlich wird dies aber nur in einigen Fällen beobachtet.

Das Bicyclobutoniummodell lässt sich naturgemäss nur auf Cyclopropylcarbinyll-, Cyclobutyl- und Homoallylverbindungen anwenden. Befindet sich die Doppelbindung, nicht, wie bei Homoallylverbindungen, in 3-Stellung zum funktionellen C-Atom, so ist trotzdem eine Umlagerungsreaktion unter Bildung cyclischer Produkte möglich. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang, neben den schon zitierten Beispielen, weiterhin das Δ^3 -Cyclopentenyläthylsystem,^{28,29} das Δ^4 -Cycloheptenylcarbinyllsystem³⁰ sowie das Δ^5 -n-Hexenenylsystem,³¹ die unter Ringverschluss solvolysieren.

²⁷ M. Hanack und S. Kang, *Chem. Ber.* im Druck.

²⁸ R. G. Lawton, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2399 (1961).

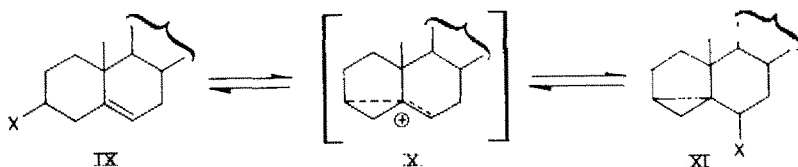
²⁹ P. D. Bartlett und S. Bank, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2591 (1961).

³⁰ G. LeNy, *C. r. hébd. Séances Acad. Sci.* **251**, 1526 (1960).

³¹ W. D. Closson, zitiert bei P. D. Bartlett, *Liebigs Ann.* **653**, 45 (1962).

Wenn sich bei den genannten Umlagerungen in jedem Fall zunächst ein nicht-klassisches, verbrücktes Kation bildet, das direkt von einem herantretenden Anion substituiert wird, so müsste die Substitution stets stereospezifisch erfolgen.³² Die in der Literatur zugänglichen Daten zeigen, dass solche Umlagerungen auch nichtstereospezifisch verlaufen können.³³ Bei der Solvolyse des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylnaphtylsulfonates und bei der Vekochung des entsprechenden Amins wird ebenfalls ein je nach Reaktionsbedingungen wechselndes Gemisch von *cis*- und *trans*-Bicyclo-[3.1.0]-hexanol-2 gefunden.

S. Winstein und M. Kosower³⁴ haben in einer grundlegenden Arbeit über das Problem der Homoallylumlagerung beim 3- β -Cholesterylchlorid ein Schema für die Umlagerung angegeben, bei dem die freien Energien der Ausgangs- und Endprodukte eine Deutung der beobachteten Produktzusammensetzung erlauben. Bei der Reaktion



befinden sich Ausgangs- (IX) und Endprodukt (XI), über eine Zwischenstufe X, in einem reversiblen Gleichgewicht, d.h. für die Produktzusammensetzung ist das Verhältnis ihrer Stabilitäten massgebend. Voraussetzung für diese Betrachtung ist, dass die an der Reaktion beteiligten Produkte über Ionenpaare und innere Rückkehr (internal return) in einem wahren Gleichgewicht stehen.

Während diese Voraussetzung bei dem von Winstein und Kosower³⁴ untersuchten Beispielen erfüllt ist, ist in den meisten Fällen die innere Rückkehr bestenfalls eine Begleiterscheinung. Wie oben gezeigt wurde, bilden sich bei der Hydrolyse von Sulfonsäureestern und bei der Desaminierung von Aminen Alkohole, bei der Alkoholyse Äther usw., d.h. Reaktionsprodukte, die, einmal irreversibel gebildet, der weiteren Umsetzung entzogen sind. Ihre Stabilität spielt damit, entsprechend der oben definierten Bedingung, für eine kinetisch kontrollierte Reaktion keine Rolle mehr. Die von Winstein und Kosower³⁴ benutzte Abschätzung der Energien der Reaktionsprodukte im Grundzustand lässt sich deshalb auf solche Reaktionen nicht anwenden.

Isomere Carbeniumionen als Reaktionspartner

Eine eingehende Diskussion eines möglichen Reaktionsschemas für die Homoallylumlagerung führt nun zu der Annahme, dass die Bildung der Endprodukte nicht unmittelbar aus einer nichtklassischen Zwischenstufe (z.B. eines oder mehrerer Bicyclobutoniumionen) heraus erfolgt, die damit dem Gleichgewicht entzogen wären. Zunächst entstehen Ionen oder Ionenpaare mit gerichteter zum Teil delokalisierten

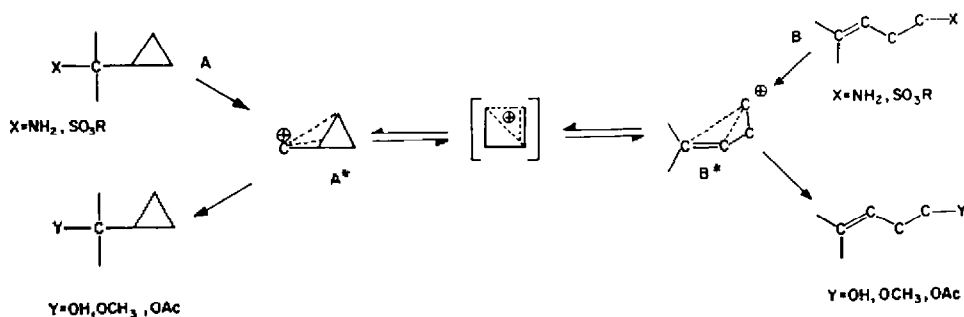
³² vgl. P. D. Bartlett, *Liebigs Ann.* **653**, 45 (1962).

³³ A. C. Cope, S. Moon und P. E. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1935 (1962); A. C. Cope, S. Moon und C. H. Park, *Ibid.* **84**, 4850 (1962); A. C. Cope, C. H. Park u. P. Schneider, *Ibid.* **84**, 4862 (1962); M. Hanack und W. Keberle, *Chem. Ber.* **96**, 2937 (1963).

³⁴ *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4399 (1959), frühere Arbeiten über diese Umlagerung siehe dort.

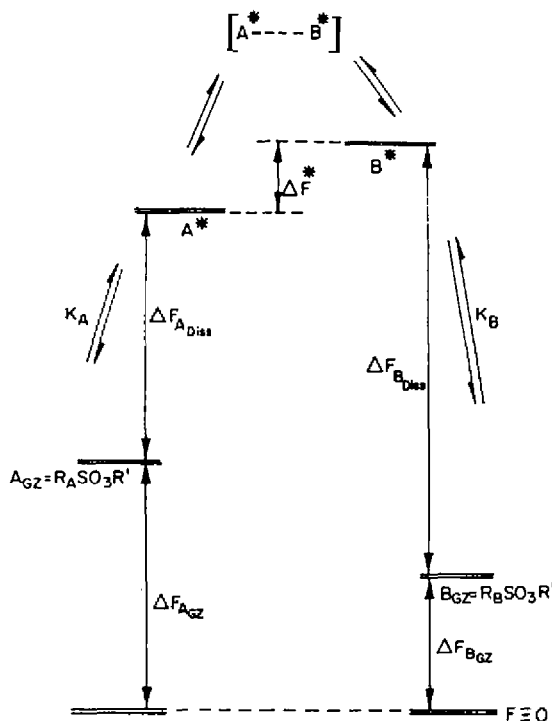
positiver Ladung, die die Vorstufe des jeweiligen Isomerisierungsproduktes, andererseits auch dessen primäres Dissoziationsprodukt darstellen (siehe Schema A)

Schema A



Diese, wenn auch kurzlebigen Ionen A^* und B^* können als Reaktionspartner betrachtet werden.[†] Ihre freien Energien würden danach die Gleichgewichtslage zwischen ihnen und damit die Produktzusammensetzung bestimmen, da sie im Gegensatz zu den Alkoholen, Äthern usw. in einem reversiblen Gleichgewicht stehen. Die Homoallylumlagerung unterstünde damit zunächst einer thermodynamischen Kontrolle durch die ionischen Zwischenstufen. Unter einigen vereinfachenden

Schema B



[†] Zur Vereinfachung soll zunächst von der prinzipiell möglichen Vierringbildung abgesehen werden.

Voraussetzungen kann prinzipiell eine quantitative Beziehung zwischen den Solvolysengeschwindigkeiten, der Produktzusammensetzung und den gegebenenfalls aus anderen Daten zugänglichen freien Energien hergestellt werden, was sich durch folgendes Energieschema veranschaulichen lässt (Schema B).

Die Differenz der freien Energien des Ions $A^*(\Delta F_{A^*})$ und $B^*(\Delta F_{B^*})$ lässt sich darstellen als:†

$$\Delta F^* = \Delta F_{A^*} - \Delta F_{B^*} = RT \ln K$$

Wenn zwischen A^* und B^* ein reversibles Gleichgewicht besteht, bestimmt die Gleichgewichtskonstante K die Konzentration der isomeren Ionen. Es sei vorausgesetzt, dass sich dieses Gleichgewicht im Vergleich zu den Folgereaktionen der Ionen A^* und B^* zu den Endprodukten schnell einstellt.‡ Weiterhin soll zunächst die vereinfachende Annahme gemacht werden, dass die Differenz der Geschwindigkeiten der Folgereaktionen $A^* \rightarrow \text{Endprodukt}$, $B^* \rightarrow \text{Endprodukt}$ gering ist gegenüber der Differenz der Geschwindigkeiten der Reaktion $[A^* \cdots B^*] \rightarrow A^*$; $[A^* \cdots B^*] \rightarrow B^*$ (Die Geschwindigkeit der Folgereaktionen wird in erster Linie durch die Nucleophilie des Lösungsmittels bestimmt). Die Zusammensetzung der Endprodukte würde dann von der Gleichgewichtskonstante K und damit von ΔF^* abhängen.

ΔF^* lässt sich ebenfalls aus der Kinetik herleiten und sollte mit dem aus der Produktverteilung ermittelten ΔF^* übereinstimmen. Die von Eyring angegebene Beziehung

$$\ln k = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

lässt sich anwenden, wenn $\Delta S^\ddagger \cong 0$ wird, was bei S_N1 -Reaktionen näherungsweise der Fall ist. Es sei angenommen, dass

$$\Delta F_{A^\ddagger} \ll \Delta F_{A_{\text{Diss.}}} \text{ bzw. } \Delta F_{B^\ddagger} \ll \Delta F_{B_{\text{Diss.}}},$$

d.h. die Aktivierungsenergie der Reaktion der Ionen A^* und B^* zu den Endprodukten sei kleiner als die Dissoziationsenergien. Aus Schema B lässt sich dann entnehmen:

$$\Delta F^* = (\Delta F_{A_{\text{Diss.}}} + \Delta F_{A_{\text{GZ.}}}) - (\Delta F_{B_{\text{Diss.}}} + \Delta F_{B_{\text{GZ.}}}).$$

Unter der Voraussetzung, dass das titrierte Anion bei der Reaktion $A_{\text{GZ.}} \rightarrow A^*$ bzw. $B_{\text{GZ.}} \rightarrow B^*$ frei wird, ergibt sich schliesslich

$$\Delta F^* = RT \ln \frac{k_a}{k_b} + (\Delta F_{A_{\text{GZ.}}} - \Delta F_{B_{\text{GZ.}}}).$$

Die Energien im Grundzustand $\Delta F_{A_{\text{GZ.}}}$ bzw. $\Delta F_{B_{\text{GZ.}}}$ könnten z.B. aus kalorischen Daten entnommen werden.§

† Die ΔF -Werte beziehen sich auf ein beliebiges spannungsfreies System mit $\Delta F \equiv 0$.

‡ Man kann versuchen, diese vereinfachende Annahme durch die Einbeziehung des Verhältnisses der beiden dann konkurrierenden Geschwindigkeiten zu ersetzen. Zusammen mit der ebenfalls zu berücksichtigenden Nucleophilie des Lösungsmittels ergibt sich dann, dass die Produktzusammensetzung nicht nur vom Verhältnis der Ionenstabilitäten, sondern zusätzlich von Lösungsmittelleffekten abhängt; vgl. S. 1875.

§ Die hier entwickelten Vorstellungen werden in einer späteren Arbeit zusammen mit Anwendungsbeispielen ausführlicher behandelt werden.

Eine andere Möglichkeit zur Ermittlung der Ionenstabilitäten bestünde in der Abschätzung der Spannungsenergie des betreffenden Ions, wobei zusätzlich elektromere Effekte berücksichtigt werden müssen. Diese wären z.B. aus M.O.-Berechnungen zugänglich.^{34a}

Die im Vergleich zu den Cyclopropylcarbinylverbindungen wesentlich geringere Solvolysengeschwindigkeit offenkettiger Homoallylverbindungen führt normalerweise zu grossen Unterschieden in den ΔF^* -Werten. Damit steht in Übereinstimmung, dass offenkettige Homoallylverbindungen in der Regel zu cyclischen Verbindungen umlagern.

Die praktischen Konsequenzen einer Einbeziehung der Ionenstabilitäten im Gegensatz zu der von Winstein und Kosower³⁴ geübten Abschätzung der Energien im Grundzustand liegen in folgendem: Die sterischen Anforderungen an das Modell ändern sich, da mit einem ebenen (sp^2) Carbeniumion gerechnet werden kann. Daneben müssen elektromere Effekte beachtet werden, die besonders bei Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl-, aber auch bei Homoallylkationen entscheidend sind. Für die Bedeutung der Ionenstabilitäten sprechen zahlreiche Beobachtungen:

Die Fälle, in denen zwar eine Beschleunigung der Solvolyse, aber keine Isomerisierung gefunden wurde, lassen sich durch die geringe Stabilität der zur Isomerisierung erforderlichen cyclischen Kationen deuten, da diese meist durch eine zu grosse Spannung des cyclischen Systems benachteiligt sind (vgl. z.B. das oben besprochene 7-Norbornenylsystem).

Während das Δ^3 -Cyclopentenyläthylsystem glatt unter Ringschluss zu 2-Norbornylderivaten solvolysiert,^{28,29} tritt, wie eigene Untersuchungen zeigten,³⁵ entgegen früheren Erwartungen²⁶ beim Δ^2 -Cyclopentenyläthylsystem keine Umlagerung unter Bildung von 7-Norbornylderivaten ein, da das 7-Norbornylkation erheblich instabiler ist.

Umgekehrt kann die Solvolyse einer Homoallylverbindung infolge geringer anchimerer Beteiligung der Doppelbindung, d.h. infolge geringer Delokalisierungsmöglichkeit für die positive Ladung langsam verlaufen. Die isomeren Kationen können davon unabhängig stabiler sein als das Primärdissoziationsprodukt, wodurch es zu einer weitgehenden oder sogar vollständigen Isomerisierung kommen kann (vgl. die oben beschriebenen Beispiele).

Die Ausbildung eines Dreiringes gegenüber einem Vierring und einer Doppelbindung ist deswegen bevorzugt,³⁶ weil vor allem sekundäre Cyclopropylcarbinylkationen erheblich resonanzstabilisiert sind, wodurch der durch Ausbildung des Dreiringes verursachte Mehrbetrag an Spannungsenergie kompensiert wird.

Handelt es sich nicht um eine Allylcarbinylverbindung, d.h. scheidet eine Isomerisierung zur Cyclopropylcarbinylverbindung aus, so ist eine Umlagerung einer offenkettigen ungesättigten Verbindung nur dann zu erwarten, wenn sie zu wenig gespannten sekundären Kationen führt.

^{34a} M. Simonetta und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 18 (1954); R. J. Piccolini und S. Winstein, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 423 (1963).

³⁵ M. Hanack, *Angew. Chem.* **76**, 235 (1964).

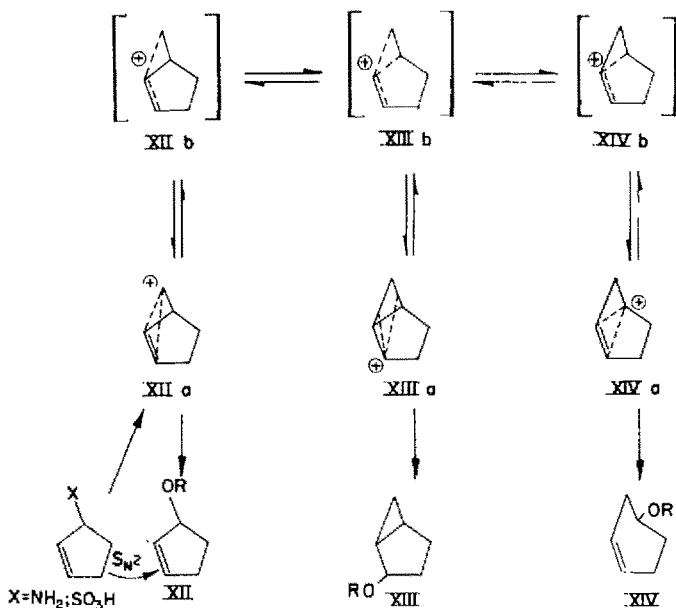
³⁶ vgl. M. Hanack und H. Eggenesperger, *Liebigs Ann.* **663**, 31 (1963); *Chem. Ber.* **96**, 1259 (1963); M. Hanack und K. Görlner, *Ibid.* **96**, 2121 (1963).

Wie Closson³⁷ zeigen konnte, tritt eine Cyclisierung bei der Acetolyse des Hexen-5-yl-*p*-nitrobenzolsulfonates ein. Dagegen isomerisieren Penten-4-yl- und Hexen-4-yl-*p*-nitrobenzolsulfonat nicht.

Stereospezifische Reaktionen werden nicht gefordert, da die Substitution nicht an einem verbrückten Kation erfolgt.

Mechanismus der Umlagerung der Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylverbindungen

Bereits Winstein und Kosower³⁴ haben eine Unterscheidung zwischen primären Dissoziationsprodukten und ionischen Zwischenstufen mit delokalisierte, positiver Ladung in Betracht gezogen und die Homoallylumlagerung in Form einer nicht-klassischen Wagner-Meerwein-Umlagerung diskutiert, die in der Wanderung einer Vinylgruppe besteht. Vinylgruppenwanderungen dieser Art sind allerdings bei Homoallylsystemen bisher noch nicht beobachtet worden. Das in dieser Arbeit untersuchte Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylsystem isomerisierte dagegen zu allen Produkten, die aufgrund eines solchen Mechanismus zu erwarten sind (Schema C).



Aus den Ausgangsverbindungen XII, XIII* und XIV† (Sulfonsäureester, Amine) entstehen zunächst die entsprechenden Kationen XIIa, XIIIa und XIVa, von denen das Ion XIIIa besonders resonanzstabilisiert ist. Ausgehend von XIIa beginnt der Isomerisierungsvorgang mit der Lösung der C₁-C₃-Bindung im Übergangszustand XIIb. Die Vinylgruppe wandert über die C₁-C₄-Bindung hinweg. Aus der Mittellage

* Über die Solvolyse der isomeren Bicyclo[3.1.0]hexyl-sulfonsäureester wird demnächst berichtet werden.

† Zur Umlagerung des Δ^4 -Cyclohexenylsystems, wobei ~10% Bicyclo[3.1.0]hexylderivate erhalten werden, siehe M. Hanack und W. Keberle, *Chem. Ber.* **96**, 2937 (1963).

³⁷ W. D. Closson, veröffentlicht bei P. D. Bartlett, *Zit.* 32.

(XIIIb) entsteht das Cyclopropylcarbinylkation XIIIa, schliesslich bildet sich über XIVb durch Schliessung der C₂-C₃-Bindung das Kation XIVa.

Neben den für die Produktzusammensetzung ausschlaggebenden Stabilitäten der Ionen XIIa, XIIIa und XIVa ist ein weiterer Faktor zu berücksichtigen. Wenn die für die Wanderung der Vinylgruppe, d.h. für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Ionen XIIa, XIIIa und XIVa benötigte Zeit mit der Substitutionsgeschwindigkeit des angreifenden Anions konkurrieren kann, so wird die Produktzusammensetzung dadurch mitbestimmt werden. Wie Tabelle 1 zeigt, ergab die Methanolyse des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylnaphtylsulfonates ungefähr doppelt soviel Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylderivat wie die Acetolyse und die Hydrolyse, daneben bildeten sich ausschliesslich die isomeren Bicyclohexanylmethyläther. In dem im Vergleich zur Acetolyse und Hydrolyse stärker nucleophilen Medium wird das Bicyclohexanylkation XIIIa durch Substitution abgefangen, so dass sich das Δ^3 -Cyclohexenylkation (XIVa) nicht mehr bilden kann. Der Anteil an nichtumgelagertem Produkt kann weiterhin auf eine teilweise S_N2-Substitution zurückgeführt werden. Ähnliche Beobachtungen werden bei der Solvolyse offenkettiger Homoallylverbindungen gemacht. Auch hier wird bei der Methanolyse im Vergleich zur Hydrolyse mehr nichtumgelagertes Reaktionsprodukt gefunden.

Zum Vergleich sei die Allylumlagerung des α,α' -Dimethylallylchlorides angeführt. Während in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie die Umlagerung zum γ,γ' -Dimethylallylchlorid führt, findet eine derartige Umlagerung durch sofortiges Abfangen des primär gebildeten Allylkations in abs. Äthanol nicht statt.³⁸ Wie Tabelle 1 zeigt, ergab die Hydrolyse, wie aufgrund der grössenordnungsmässig gleich hohen Stabilität der Ionen XIIIa und XIVa zu erwarten war,* alle drei Isomeren. Die Acetolyse stimmte darin mit der Hydrolyse überein, jedoch entstand erheblich mehr Δ^3 -Cyclohexenylacetat. Möglicherweise ist dieses als thermodynamisch stabilstes Acetat infolge O-Alkylspaltung der Acetate angereichert worden.³⁹

Die Desaminierung führte, wie erwartet, zu allen drei Reaktionsprodukten.

Kinetische Ergebnisse

Die Untersuchung der Kinetik des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylnaphtylsulfonates (Tab. 2) wurde mit der Absicht unternommen, eine quantitative Aussage über die Grösse des Nachbargruppeneffektes der Doppelbindung zu erhalten.

Die Verwendung kinetischer Daten als quantitatives Mass für einen Nachbargruppeneffekt, ist aber aus mehreren Gründen noch problematisch: Wie oben (S. 1868) gezeigt wurde, entsprechen sich die Solvolysegeschwindigkeitserhöhung einer Homoallylverbindung (gegenüber einer geeigneten, gesättigten Verbindung) und ihre Isomerisierungstendenz nicht immer. Da beide unter den Begriff der Nachbargruppenwirkung fallen, sehen die meisten Autoren zwischen beiden einen kausalen Zusammenhang. Das gesättigte Vergleichssystem sollte sich vom ungesättigten System in Bezug auf die Solvolysegeschwindigkeit nur durch die ladungsdelokalisierende Wirkung der Doppelbindung unterscheiden. Die zur Verfügung stehenden

* Eine grobe Abschätzung der Energien der Kationen XIIIa und XIVa ergab (vgl. S. 1873 dass diese sich nicht sehr in ihren Stabilitäten unterscheiden, während die Grundzustände XIII und XIV um mindestens 10 kcal/Mol auseinanderliegen.

³⁸ P. B. D. de la Mare und C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.* 2564 (1954).

³⁹ vgl. M. Hanack und S. Kang, unveröffentlichte Versuche.

Vergleichssysteme erfüllen diese Forderung dagegen meist nur annähernd, da die Stereochemie des Moleküls sich durch die Einführung der Doppelbindung ändern kann. Weiterhin kann die induktive Wirkung der Doppelbindung nicht vernachlässigt werden. Unter Einbeziehung des induktiven Effektes lassen sich "theoretische Konstanten" berechnen, die 10–1000 mal höher liegen als die gemessenen.⁴⁰ Grössere Erhöhungen der Solvolysengeschwindigkeit werden häufig bei Hydrolysen und Acetolysen gefunden. Vergleicht man die gemessenen Konstanten in verschiedenen Lösungsmitteln, so zeigt sich meist, dass die Erhöhung nur scheinbar ist, da die ungesättigte Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln etwa gleich schnell reagiert, die gesättigte aber je nach Nucleophilie des Lösungsmittels eine verschiedene Konstante zeigt.

So solvolysiert das Δ^3 -Cyclopentenyl-äthyltosylat²⁹ in Lösungsmitteln verschiedener Nucleophilie, aber gleicher Ionisierungsstärke etwa gleich schnell, während die Konstanten des gesättigten Vergleichssystems mit abnehmender Nucleophilie um das 200 fache abfielen.⁴¹ Die eigenen Ergebnisse weisen in dieselbe Richtung. Während die Acetolyse des Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyl-naphtylsulfonates 1.35 mal schneller verläuft als die Äthanolyse, reagiert das gesättigte Cyclopentylcarbinyl-sulfonat bei der Acetolyse 1.7 mal langsamer. Diese Ergebnisse zeigen,⁴¹ dass die Solvolysen der ungesättigten Systeme nach einem S_N1 -, die der gesättigten Vergleichsverbindungen aber bevorzugt nach einem S_N2 -Mechanismus verlaufen, so dass Konstanten von Reaktionen verschiedener Ordnung verglichen werden. Richtiger wäre es, einen Unterschied in der Reaktionsordnung nachzuweisen,* was bei dem immer verwendeten Lösungsmittelüberschuss natürlich nicht möglich ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Δ^2 -Cyclopentenitril^{2,4}

Das Nitril wurde aus Δ^2 -Cyclopentylchlorid und KCN in wässr. Lösung dargestellt. Sdp.₁₄ 58–63° (Ausbeute 50% d.Th.). Wie die Gaschromatografie (4 m K-Säule, 130°, 30 psi) zeigte, enthielt das Produkt noch etwa 20% Δ^3 -Cyclopentenol. Die zu etwa 5% anfallende höhersiedende Fraktion vom Sdp. 76–80° konnte durch sorgfältige Destillation abgetrennt werden, während das Δ^2 -Cyclopentenol zunächst nicht entfernt wurde.

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin

In eine Lösung von 46 g (1.1 Mol) $LiAlH_4$ in 900 ccm abs. Äther wurde unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluss eine Lösung von 93 g (1 Mol) Δ^2 -Cyclopentenitril in 100 ccm abs. Äther während 1 Std. zugetropft. 4 Stdn. wurde erwärmt, der Kolben mit Eis gekühlt und unter Rühren langsam eine Lösung von 6 g NaOH in 170 ccm Wasser solange zugefügt, bis sich ein gut filtrierbarer, griessartiger Niederschlag gebildet hatte. Nach vorsichtigem Abdekantieren wurde filtriert und mit viel Äther gewaschen. Die Ätherauszüge wurden mit verd. HCl_{aq} extrahiert, wobei das im eingesetzten Nitril noch enthaltene Δ^3 -Cyclopentenol in der Ätherphase zurückblieb. Die HCl_{aq} wurde mit Äther gewaschen und mit NaOH_{aq} schwach alkalisch gemacht. Das sich als gelbes Öl abscheidende Amin wurde abgetrennt, der Rückstand mit Äther ausgezogen und die vereinigten Aminphasen mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen und vorsichtigen Abdestillieren des Äthers, wurde der Rückstand i.Vak. destilliert. Erhalten wurden 38 g (50% d.Th.) Δ^2 -Cyclopentenylcarbinylamin vom Sdp.₁₃ 45–47°. Erneute fraktionierte Destillation über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonnen ergab ein gaschromatografisch einheitliches Produkt (8 m-Silicon-KOH-Säule, 130°, 45 psi).

* Darüber wird demnächst berichtet werden.

⁴⁰ vgl. z.B. E. F. Kiefer und J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 784 (1962).

⁴¹ vgl. M. Hanack und S. Z. Kang, *Chem. Ber.* im Druck.

N-Benzoyl- Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin

0.97 g, Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin (0.01 Mol) in abs. Äther wurden mit einer Ätherlösung von 2.26 g (0.011 Mol) Benzoesäureanhydrid versetzt. Die sich abscheidende farblose Benzoylverbindung wurde abfiltriert und aus einem Petroläther (Sdp. 50–70°)-Methylenchlorid-Gemisch (etwa 20:1) dreimal umkristallisiert. Farblose, lange Nadeln, Schmp. 100–102°. ($C_{13}H_{15}ON$ (201.3), Ber: N, 6.96; Gef: N, 7.14%).

 Δ^2 -Cyclopentenyl-carbonsäure-äthylester

In einem Messzylinder wurden 14.5 g (0.155 Mol) Δ^2 -Cyclopentenylnitril in abs. Äthanol zu insgesamt 40 ccm gelöst. Der Messzylinder wurde auf -10° gekühlt und getrocknetes HCl durchgeleitet. Nach 10 Min. waren 8 g HCl aufgenommen. Die grau-blaue Lösung wurde mit 100 ccm Eiswasser versetzt, wobei sich der Ester als gelbliches Öl von aromatischem Geruch abschied. Der Ester wurde abgetrennt und der Rückstand mit Äther gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Ester i. Vak. über eine Kolonne destilliert. Nach einem Vorlauf vom Sdp.₁₄ 40–44° ging die Hauptmenge beim Sdp.₁₄ 48–52° über. Ausbeute 40% d.Th. (Versuchsansatz). Wie die Gaschromatografie zeigte, war der Ester einheitlich.

 Δ^2 -Cyclopentenyl-carbonsäure-methylester

Die Darstellung erfolgte wie oben beim Äthylester beschrieben durch Einleiten von HCl in eine gekühlte Lösung von 60 g (0.65 Mol) Δ^2 -Cyclopentenylnitril in 200 ccm abs. Methanol. Erhalten wurden 40 g (75% d.Th.) gaschromatografisch einheitlicher Ester vom Sdp.₁₄ 52°.

 Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol

(a) aus Δ^2 -Cyclopentenyl-carbonsäureäthylester. In eine Suspension von 2.2 g (0.058 Mol) $LiAlH_4$ in 150 ccm abs. Äther wurde unter Erwärmen eine Lösung von 8 g (0.057 Mol) Δ^2 -Cyclopentenyl-carbonsäureäthylester in 30 ccm Äther im Laufe von 30 Min. zugetropft. Nach weiteren 3 Stdn. wurde abgekühlt, langsam verd. HClaq zugegeben und die ätherische Phase abgetrennt. Nach Trocknen und Abdestillieren konnten durch Destillation i. Vak. nur 0.3 g Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol vom Sdp.₁₁ 51–53° gewonnen werden.

(b) aus Δ^2 -Cyclopentenyl-carbonsäuremethylester. Aus 32 g (0.25 Mol) Methylester wurden durch Reduktion mit $LiAlH_4$ und Aufarbeitung wie unter (a) beschrieben 2 g gaschromatografisch einheitliches Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol vom Sdp.₁₁ 50–53° gewonnen. Auch durch alkalische Aufarbeitung konnten keine besseren Ausbeuten erzielt werden.

(c) durch Umsetzung von Δ^2 -Cyclopentenylmangesiumchlorid mit Formaldehyd. In einem 3 l-Dreihalskolben wurde eine Mischung von 90 g (3.0 Mol) über P_2O_5 getrocknetem Paraformaldehyd und 60 g (2.5 Mol) Mg Späne in 1.5 l abs. Äther auf dem Wasserbad unter Rühren zum Sieden gebracht. Das Mg war vorher in einer Porzellanschale auf 170° erhitzt und bereits beim Abkühlen mit Jod angeätzt worden. Ein Überschuss an Jod, der wasserabspaltend hätte wirken können, wurde durch Auswaschen mit abs. Äther entfernt. Eine Lösung von 172 g (1.7 Mol) Δ^2 -Cyclopentenylchlorid in abs. Äther (zusammen 500 ccm) wurde im Laufe von 50 Stdn. aus einem Vorratsgefäß mit Hilfe eines Stickstoffstromes in die Reaktionslösung eingeführt. Die Reaktion setzte nach 30–60 Minuten sehr heftig ein und ging dann bei gleichmässiger Zufuhr des Chlorides unter leichtem Sossen regelmässig weiter. Bei beginnender Braun-Schwarzfärbung wurde die Chloridzufuhr sofort abgebrochen und nach 1–2 Stunden aufgearbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde langsam in eine Mischung von Eis und verdünnter Salzsäure gebracht. Von der feste und schmierige Nebenprodukte enthaltenden wässrigen Phase wurde die alkoholhaltige Phase abgetrennt und anschliessend mit 300 ccm konz. $NaHSO_4$ aq 45 Minuten gerührt. Nach dem Ausäthern wurden die Ätherphasen bis zur neutralen Reaktion mit gesättigter $NaCl$ aq gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der tief dunkel gefärbte Rückstand über eine 60 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Erhalten wurden 90 g vom Sdp.₁₄ 53.5–54°. Wie die Gaschromatografie und das IR-Spektrum zeigten, bestand diese Fraktion zu etwa 30% aus Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol und zu etwa 70% aus drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die trotz sorgfältiger Fraktionierung nicht vollständig abzutrennen waren. Alkoholausbeute 20% d.Th. Ausser Vorfraktionen, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden, wurden noch einige höhersiedende Fraktionen erhalten, von denen die letzte (Sdp.₁₄ 60–61°) nach Gaschromatogramm und IR-Spektrum aus reinem Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol bestand, obwohl sie nur dunkelgefärbt überging.

Zur weiteren Reinigung wurden 50 g des Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemisches, enthaltend 30% = 15 g (0.4 Mol) Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol mit 60 g (0.4 Mol) Phthalsäureanhydrid, in den Phthalsäure-mono- Δ^2 -cyclopentenyl-carbinolester überführt. (Ausbeute 21 g = 55% d.Th.) Nach Verseifen des Esters mit methanolischer KOHq, wurden 6.5 g (76% d.Th.) gaschromatografisch einheitliches Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol vom Sdp.₁₂ 51–53° erhalten.

Bei einer anderen Arbeitsweise wurde der Formaldehyd innerhalb 8 Stdn. gasförmig in geringem Überschuss eingeleitet. Erhalten wurden ebenfalls Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemische in ähnlicher Ausbeute.

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinyltoluolsulfonat

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinol (7.0 g; 0.071 Mol) wurden in 4 ccm abs. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 13.8 g (0.073 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 8 ccm Pyridin gemischt. Nach 20 Stdn. wurde aufgearbeitet und der ölige Rückstand dreimal aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 1–2°.

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinyl- β -naphtylsulfonat

Eine Lösung von 6.95 g (0.0305 Mol) β -Naphtylsulfochlorid in Pyridin wurde mit einer Lösung von 3 g (0.0305 Mol) Δ^2 -Chloropentenyl-carbinol in abs. Pyridin unter Kühlung gemischt und einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung erwies sich die Neutralisierung des Pyridins unter potentiometrischer Kontrolle als besonders schonendes und zugleich einfaches Verfahren. Das ölige Produkt wurde dreimal aus einer Mischung Petroläther (50–70°) und Methylenchlorid = 95:5 umkristallisiert, wobei farblose Nadeln erhalten wurden. Smp. 41–42°. Ausbeute 5.6 g (65% d.Th.). (C₁₈H₁₈O₃S (288.4) Ber: C, 66.64; H, 5.59; S, 11.12; Gef: C, 66.69; H, 5.73; S, 11.08%).

Cyclopentenyl-carbinyl- β -naphtylsulfonat

Der Ester wurde, wie beim ungesättigten Alkohol beschrieben, aus Cyclopentylcarbinol⁴² und β -Naphtylsulfochlorid dargestellt. Nach Umkristallisieren aus einem Petroläther-Methylenchlorid-Gemisch wurden farblose Nadeln vom Schmp. 49.5–50° erhalten. (C₁₈H₁₈O₃S (290.4) Ber: C, 66.18; H, 6.25; S, 11.05; Gef: C, 66.12; H, 6.41; S, 10.91%).

Desaminierung von Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin

(a) *in essigsaurer Lösung.* 0.97 g Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin (0.01 Mol) wurden in 4 ccm 10% iger Essigsäure gelöst und 0.725 g (0.0105 Mol) NaNO₃ in 2 ccm 10% iger Essigsäure zugefügt und die Mischung im Wasserbad unter Rühren 7 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Sättigen der Lösung mit NaCl wurde mit Äther ausgewaschen, dieser mit gesättigter NaClq gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abgedampft und der Rückstand destilliert. Die Reaktionsprodukte (Sdp.₁₁ 50–60°) wurden gaschromatografisch auf einer 8 m Hyprose-Säule (160°, 2.5 atü) analysiert. Durch präparative Trennung auf der gleichen Säule und anschliessendem Vergleich der IR-Spektren mit denen authentischer Proben, wurden sie zusätzlich identifiziert. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zeigt Tabelle 1.

Zur Verseifung wurde bei einem weiteren Ansatz der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ohne vorhergehende Destillation 4 Stdn. mit 20% iger methanolischer KOHq am Rückfluss gekocht. Danach wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet und analysiert. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte siehe Tabelle 1.

(b) *in perchlorsaurer Lösung.* Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin (0.97 g; 0.01 Mol) wurden mit etwa 10% iger Perchlorsäure auf p_H 4 gebracht, eine konzentrierte wässrige Lösung von 0.725 g (0.0105 Mol) NaNO₃ zugefügt und die Mischung mit Wasser auf 6 ccm aufgefüllt. Die weitere Arbeitsweise war die gleiche wie bei der Verkochung in essigsaurer Lösung, jedoch musste etwas Perchlorsäure zugetropft werden, um den p_H-Wert auf 4 bis 5 zu halten. Die Analyse erfolgte gaschromatografisch wie oben beschrieben.

Methanolyse von Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinyltoluolsulfonat

2.5 g (0.01 Mol) Tosylat wurden in 100 ccm abs. Methanol und 2 g i.Vak. getrocknetem CaCO₃ unter Rühren 3 Tage auf 60° erwärmt. Nach Zufügen von Wasser wurde das CaCO₃ abfiltriert und

⁴² C. R. Noller und R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 1085 (1926).

das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Zur Entfernung des Methanols wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein heller Rückstand, der nach Destillation auf einer 8 m Hyprose-Säule (88° , 2.5 atü) gaschromatografisch analysiert wurde. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte siehe Tabelle 1.

Acetolyse von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyll- β -naphtylsulfonat

1.12 g β -Naphtylsulfonat (0.004 Mol) und 1.0 g (0.011 Mol) trockenes Natriumacetat wurden in 12 ccm abs. Eisessig gelöst. Die Mischung wurde fünf Tage auf 70° erwärmt, dann mit Eiswasser verdünnt und mit NaOH alkalisch gemacht. Dabei war, wie das Gaschromatogramm (8 m Hyprose, 160° , 2.5 atü) zeigte, bereits eine weitgehende Verseifung eingetreten, so dass das Gemisch sofort wie üblich aufgearbeitet werden konnte. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte siehe Tabelle 1.

Hydrolyse von Δ^2 -Cyclopentenylcarbinyll- β -naphtylsulfonat

β -Naphtylsulfonat (1.0 g; 0.0034 Mol) wurden in 30 ccm 90% igen wässrigem Dioxan unter Zusatz von 0.8 g getrocknetem CaCO_3 vier Tage unter Rühren bei 60° gehalten. Die Aufarbeitung und die Analyse erfolgten wie bei der Methanolyse beschrieben. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte siehe Tabelle 1.

Kinetische Messungen

(1) Äthanolysen

Je 10 ccm 0.01 m Lösungen der reinen, frisch dargestellten β -Naphtylsulfonate in abs. Äthanol wurden in Ampullen in einen Thermostaten gebracht, der $\pm 0.1^\circ$ genau auf die gewünschte Temperatur eingestellt worden war. Nach bestimmten Zeiten wurde die entstandene β -Naphtylsulfonsäure mit $n/50$ methanolischer NaOH potentiometrisch titriert.

(a) Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinyll- β -naphtylsulfonat

$$\begin{aligned} T = 60^\circ & \quad K = 0.22 \cdot 10^{-5} \pm 0.01 \text{ sec}^{-1} \\ T = 70^\circ & \quad K = 0.75 \cdot 10^{-5} \pm 0.03 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

(b) Cyclopentyl-carbinyll- β -naphtylsulfonat

$$\begin{aligned} T = 70^\circ & \quad K = 0.169 \cdot 10^{-5} \pm 0.006 \text{ sec}^{-1} \\ T = 80^\circ & \quad K = 0.43 \cdot 10^{-5} \pm 0.02 \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

(2) Acetolysen

Die β -Naphtylsulfonate wurden in abs. Eisessig ohne Zusatz von Natriumacetat wie oben beschrieben solvolysiert. Die entstandene β -Naphtylsulfonsäure wurde mit $n/25$ Natriumacetatlösung in Eisessig potentiometrisch titriert.

(a) Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinyll- β -naphtylsulfonat

$T = 70^\circ$ $K = 1.0 \cdot 10^{-6}$ (Graphisch ermittelter Anfangswert. Im Laufe der Reaktion nahmen die Intervallkonstanten zu, vermutlich infolge innerer Rückkehr und Bildung von Bicyclohexanylsulfonaten).

(b) Cyclopentylcarbinyll- β -naphtylsulfonat

$$T = 70^\circ \quad K = 0.10 \cdot 10^{-5} \pm 0.001 \text{ sec}^{-1}.$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.