

fehlt. Daraus folgt, daß die N-C-2-Bindung im Kation  $(3) \leftrightarrow (3a)$  Doppelbindungscharakter annehmen und die Bredtsche Regel im Fall energiereicher Zwischenprodukte durchbrochen werden kann.

### Über den Einfluß des Nucleophils auf konkurrierende $\beta$ -Eliminierung und $S_N2$ -Substitution

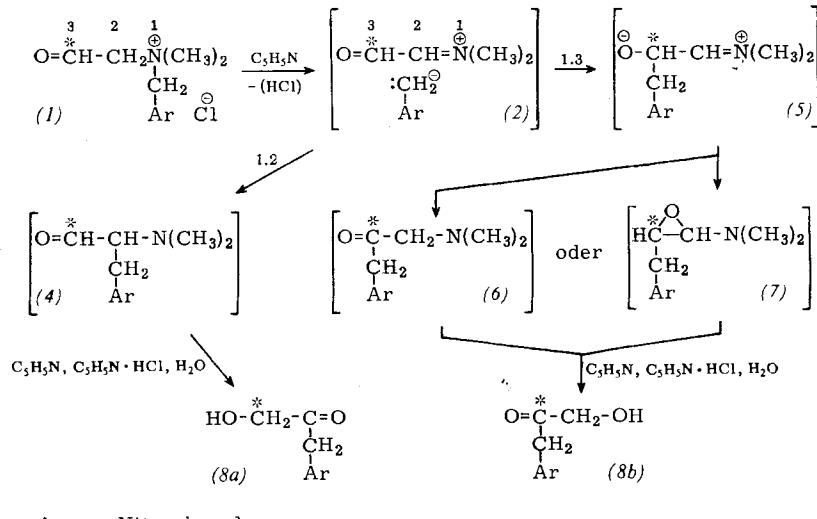
R. F. Hudson (Vortr.) und G. Klopman, Genf (Schweiz)

Die Reaktion von  $\beta$ -Phenyl-äthylbromid und Natriumphenolat/Phenol in alkoholischer Lösung führt zu etwa gleichen Ausbeuten an Äther (1) und Olefin (2). Die Eliminierung ist allgemein basenkatalysiert (wie für einen synchronen

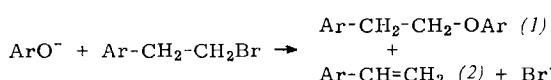
### Über den Mechanismus anionoider Umlagerungen. — Eine Stevens-1.3-Umlagerung

E. F. Jenny (Vortr.) und K. Schenker, Basel (Schweiz)

Das in der Carbonylgruppe mit  $^{14}\text{C}$  markierte Ammoniumsalz (1) gibt beim Erwärmen in feuchtem Pyridin die radioisomeren Hydroxyketone (8a) und (8b) im Verhältnis 57:43. Den ungewöhnlichen Verlauf dieser Umlagerung erklären wir mit dem Auftreten des Ionenpaares (2) [3] als Zwischenprodukt. Das Carbanion von (2) kann sich an die beiden elektrophilen Zentren C-2 und C-3 des Kations anlagern. Im ersten Fall entsteht das normale Stevens-1.2-Umlagerungsprodukt, der Aminaldehyd (4), im zweiten Fall durch 1.3-Verschiebung über das Zwitterion (5) das Aminoketon (6) oder das



E2-Mechanismus zu fordern) [1]. Bei hoher Phenolkonzentration können eine Olefinbildung durch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -Ionen vernachlässigt und die simultanen  $S_N2$ - und E2-Reaktionen des Phenolat-Ions verfolgt werden. Die Olefinausbeute steigt mit dem  $\text{pK}_a$ -Wert des Phenols.



Für verschiedene Alkylbromide wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Substitution und Eliminierung bestimmt und gemäß der Brönsted-Gleichung,  $\log k = \alpha \cdot \text{pK}_a + \text{const.}$ , gegen die  $\text{pK}_a$ -Werte der Phenole aufgetragen. Wir glauben, daß die  $\alpha_S$ - und  $\alpha_E$ -Werte (für Substitution bzw. Eliminierung) ein Maß für die im Übergangszustand gebildete Bindung sind (siehe Tab. 1).

Während  $\alpha_S$  auf eine Substitution am  $\beta$ -C-Atom nicht sehr empfindlich ist, erhöht sich bei der  $\beta$ -Eliminierung  $\alpha_E$  — und

Oxyd (7). Verbindungen dieser Art können jedoch nicht isoliert werden, weil sie mit Pyridin und anderen Aminen weiterreagieren [4]. So erhielten wir in Gegenwart von Anilin das unter den Versuchsbedingungen verhältnismäßig stabile  $p$ -Nitrobenzyl-anilinomethylketon [(6) mit  $\text{Ar} = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$  und mit  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$  statt  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]. In Abwesenheit primärer Amine kann Wasser deren Rolle übernehmen: es entsteht das Hydroxyketon (8) mit 40–50% Ausbeute. Bei all diesen Umlagerungen bleibt das Kohlenstoffskelett intakt [4]. Deshalb ist es erlaubt, aus der  $^{14}\text{C}$ -Verteilung in (8) zu schließen, daß die gewöhnliche Stevens-1.2-Umlagerung von einer bisher noch nicht beobachteten Stevens-1.3-Umlagerung begleitet ist.

Eine nachträgliche Isomerisierung der Endprodukte (8a) und (8b) wurde experimentell ausgeschlossen. Durch Protonierung des Carbanions in (2) entsteht in irreversibler Reaktion  $p$ -Nitrotoluol (3) als Nebenprodukt (12%; aus der Isotopenverdünnung bestimmt).

Tabelle 1. Beobachtete  $\alpha_S$ - und  $\alpha_E$ -Werte [\*].

	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHBr}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
$\alpha_S$	0,27	0,36	0,37	0,35	—
$\alpha_E$	0,39	—	—	0,56	0,72

damit die Bindung über den  $\beta$ -ständigen Wasserstoff — mit der Möglichkeit zur Konjugation im primär entstehenden Carbanion. Die Änderung von  $\alpha_E$  zeigt den gleichen Gang wie der primäre Isotopie-Effekt für die Hofmann-Eliminierung bei entsprechenden Tetraalkylammonium-Salzen [2]. Beide Reaktionen liefern also übereinstimmende Aussagen für den Übergangszustand bei der  $\beta$ -Eliminierung.

[1] R. F. Hudson u. G. Klopman, J. chem. Soc. (London) 1964, 5.

[\*] Berechnet aus den Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für 0,1 M Lösungen. Folgende Phenole  $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{OH}$  wurden untersucht:  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{NO}_2$ .

[2] H. Simon u. G. Müllhofer, Chem. Ber. 97, 2202 (1964).

Der Ionenpaarmechanismus der Stevens-Umlagerung fügt sich zwangsläufig in das Bild der übrigen anionoiden 1.2-Umlagerungen ein. Wie die Wittig-Umlagerung [5, 6], die Gro-

[3] E. F. Jenny u. J. Druey, Angew. Chem. 74, 152 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 155 (1962).

[4] K. L. Nelson, J. C. Robertson u. J. J. Duvall, J. Amer. chem. Soc. 86, 684 (1964); C. L. Stevens, R. D. Elliott, B. L. Winch u. I. L. Klundi, ibid. 84, 2272 (1962).

[5] U. Schöllkopf u. W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961); U. Schöllkopf u. D. Walter, ibid. 654, 27 (1962); P. T. Lansbury u. V. A. Patterson, J. Amer. chem. Soc. 84, 4295 (1962); J. org. Chemistry 27, 1933 (1962).

[6]  $\text{t}$ -Alkyläther könnten auch radikalisch umlagern: P. T. Lansbury u. J. D. Sidler, Tetrahedron Letters 1965, 691.