

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 β -Eliminierung und S_N2 -Substitution

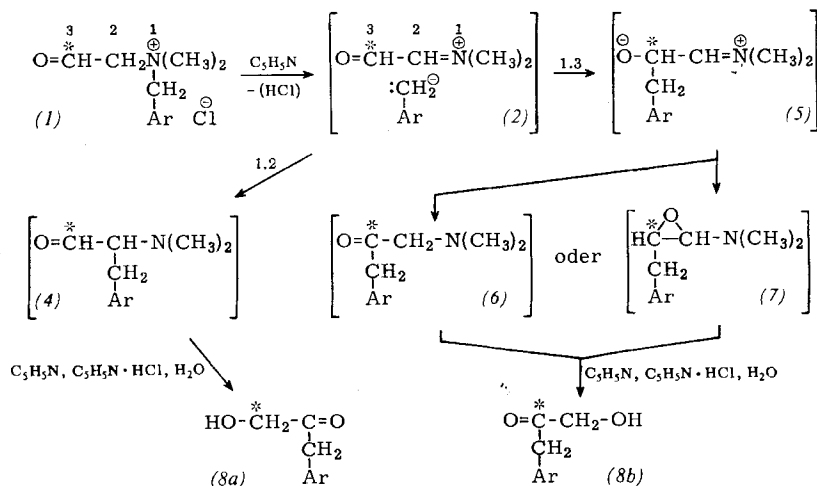
R. F. Hudson (Vortr.) und G. Klopman, Genf (Schweiz)

Die Reaktion von β -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

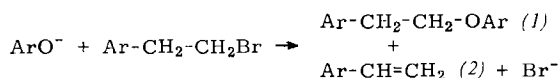
E. F. Jenny (Vortr.) und K. Schenker, Basel (Schweiz)

Das in der Carbonylgruppe mit ^{14}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 Aminoaldehyd (4), im zweiten Fall durch 1.3-Verschiebung über das Zwitterion (5) das Aminoketon (6) oder das



Ar = p-Nitrophenyl-

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 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 pK_a -Werte der Phenole aufgetragen. Wir glauben, daß die α_S - und α_E -Werte (für Substitution bzw. Eliminierung) ein Maß für die im Übergangszustand gebildete Bindung sind (siehe Tab. 1).

Während α_S auf eine Substitution am β -C-Atom nicht sehr empfindlich ist, erhöht sich bei der β -Eliminierung α_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 Ar = p-NO₂-C₆H₄ und mit -NHC₆H₅ statt -N(CH₃)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}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 α_S - und α_E -Werte [*].

	(C ₂ H ₅) ₂ CHBr	C ₈ H ₁₇ Br	C ₄ H ₉ Br	C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ Br	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ CH ₂ Br
α_S	0,27	0,36	0,37	0,35	—
α_E	0,39	—	—	0,56	0,72

damit die Bindung über den β -ständigen Wasserstoff — mit der Möglichkeit zur Konjugation im primär entstehenden Carbanion. Die Änderung von α_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 β -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-R-C₆H₄OH wurden untersucht: R=CH₃O, CH₃, H, Br, CH₃CO und NO₂.

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

Der Ionenpaarmechanismus der Stevens-Umlagerung fügt sich zwanglos 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. Klundt, 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. Pattison, J. Amer. chem. Soc. 84, 4295 (1962); J. org. Chemistry 27, 1933 (1962).

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