

# Nachbargruppeneffekte und Umlagerungen bei Reaktionen von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Systemen

VON M. HANACK UND H.-J. SCHNEIDER [1\*]

*Die von einer Doppelbindung in Homoallyl-Stellung, einem Cyclopropan- oder einem Cyclobutan-Ring hervorgerufene Nachbargruppenwirkung führt zu interessanten Umlagerungen, die in dieser Arbeit unter vorwiegend mechanistischen, aber auch unter präparativen Gesichtspunkten diskutiert werden. In diesem Zusammenhang gewinnt die Frage nach den vermutlich auftretenden nichtklassischen Carbeniumionen besondere Bedeutung.*

## Einleitung

Die ungewöhnlichen, häufig von wechselseitigen Umlagerungen begleiteten Reaktionen von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Verbindungen (Homoallyl-Umlagerung) haben erst in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Während die ältere Literatur nur vereinzelte Beobachtungen über diese Umlagerungen enthält [1a], führte die zunehmende Beschäftigung mit den Mechanismen der Reaktionen von Carbeniumionen und mit den Bindungsverhältnissen in kleinen Ringen in neuerer Zeit zu zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet [1].

Die zur Bildung von Carbeniumionen befähigten Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Ester reagieren bei Solvolysen 10- bis  $10^{14}$ -mal schneller als offenkettige bzw. gesättigte Vergleichsverbindungen. Außerdem tritt bei der Solvolyse häufig vollständige Umlagerung ein. Diese Reaktionen sind daher besonders typische Beispiele für Nachbargruppeneffekte: So wirkt z. B. der Dreiring nicht nur energie-erniedrigend, d. h. geschwindigkeitserhöhend, sondern gleichzeitig strukturändernd durch die Bildung neuer Bindungen. Die Energie-Erniedrigung in nicht mesomeriefähigen ionischen Zwischenstufen durch Delokalisierung der Ladung führte zu der Annahme nichtklassischer Ionen [1, 2]. Schließlich haben diese Umlagerungen auch eine wachsende präparative Bedeutung.

## Umlagerungsrichtung und Reaktionsbedingungen

Der große Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Richtung der Homoallyl-Umlagerung erklärt sich aus

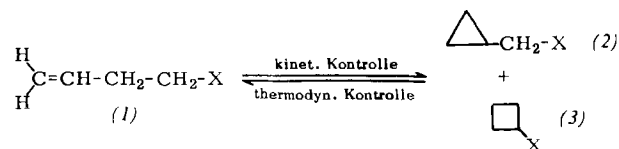
[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. H.-J. Schneider  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 31

[1] Ausführliche Zusammenfassung: [a] M. Hanack u. H.-J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch., im Druck; Darstellungen von Teilgebieten: [b] J. A. Berson in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. I, S. 111; [c] R. Breslow, *ibid.* Bd. I, S. 233; [d] N. L. Wendler, *ibid.* Bd. II, S. 1075; [e] B. Capon, *Quart. Rev.* 18, 45 (1964); [f] M. Y. Lukina, *Russ. Chem. Rev.* 32, 635 (1963); [g] E. Vogel, *Angew. Chem.* 72, 4 (1960); [h] E. Vogel, *Fortschr. chem. Forsch.* 3, 430 (1955); [i] S. Winstein, *Experientia Suppl.* II, 137 (1955); [k] A. Streitwieser jr.: *Solvolytic Displacement Reactions*. McGraw Hill, New York 1962; [l] vgl. auch P. D. Bartlett: *Nonclassical Ions*. Benjamin, New York 1965.

[2] G. D. Sargent, *Quart. Rev.* 20, 301 (1966).

dem meist beträchtlichen Energieunterschied der beteiligten Verbindungen.

Bei kinetisch kontrollierten Reaktionen sind für das Produktverhältnis die Bildungsgeschwindigkeiten der Endprodukte und damit auch Stabilität und Struktur der Zwischenstufen maßgebend. Daher entstehen bei Solvolysereaktionen von Homoallyl-Estern (1),  $X = \text{OSO}_2\text{R}$  oder Hal, in der Regel die isomeren cyclischen Systeme (2) und (3),  $X = \text{OR}'$ , die im Grundzustand zwar um etwa 10 kcal/mol gespannter, als ionische Zwischenstufen dagegen stabiler sind als die offenkettigen Systeme.



Voraussetzung für die Umlagerung ist die Erzeugung eines Carbeniumions durch eine  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion. So liefert z. B. das zu  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen neigende Homoallyl-tosylat (1),  $X = \text{OTs}$ , nur in der schwach nucleophilen, aber stark ionisierenden (Ionisierungsstärke  $Y = 2,1$  [1k]) Ameisensäure die Umlagerungsprodukte (2) und (3),  $X = -\text{O}-\text{CH}=\text{O}$  [3]; aus dem gleichen Grunde wird bei Alkoholysen weniger Umlagerung beobachtet als bei Acetolysen und Hydrolysen [4].

Auch die Desaminierung von Homoallyl-aminen (1),  $X = \text{NH}_2$ , bietet die Möglichkeit, in einer  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion ein Carbeniumion zu erzeugen. Trotzdem entstehen dabei meist besonders wenig Cyclisierungsprodukte; neben Strukturerehaltung tritt Hydridverschiebung ein [4, 5]. Wie im einzelnen noch zu zeigen sein wird, unterstützt bei Solvolysereaktionen die Doppelbindung die Ablösung des Säurerestes, so daß das entstehende Carbeniumion bereits eine für die anschließende Cyclisierung optimale Konformation besitzt. Dagegen dürfte das durch Stickstoffabspaltung aus einem Diazoniumion hervorgehende Carbeniumion in der thermodynamisch günstigeren gestreckten, d. h. für die Umlagerung ungünstigeren Konformation

[3] K. L. Servis u. J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3773 (1964).

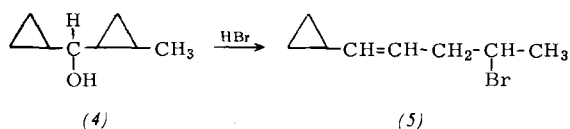
[4] M. Hanack, S. Kang, J. Häffner u. K. Görler, *Liebigs Ann. Chem.* 690, 98 (1965).

[5] E. Renk u. J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 878 (1961).

vorliegen und als energiereiches („hot“) Carbeniumion leicht die Energie für eine Hydridverschiebung aufbringen [6, 7].

Bei thermodynamisch kontrollierten Umlagerungen können die primär gebildeten Produkte wieder zurückreagieren, bis sich ein reversibles Gleichgewicht einstellt, beispielsweise bei der Umlagerung der cyclischen Alkohole (2) und (3), X = OH, mit starken Säuren, Zinkchlorid, Thionylchlorid oder Phosphorhalogeniden [8–10]. Je nach den Reaktionsbedingungen ist dabei die Umwandlung in die stabilen, vorwiegend *trans*-konfigurierten Homoallyl-Systeme mehr oder weniger vollständig [11].

Bei der Behandlung des Dicyclopropylcarbinols (4) mit HBr wird der substituierte Ring geöffnet [12]. Es entsteht dasjenige Homoallyl-System (5), dessen Carbeniumion durch Substituenten besonders stabilisiert ist [13].



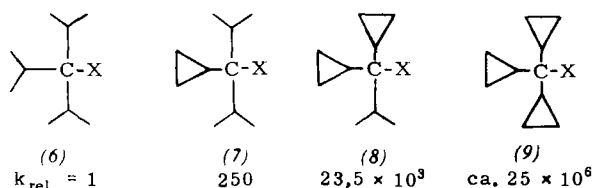
Die säurekatalysierte Ringöffnung von Cyclopropylcarbinolen wurde von zahlreichen russischen Autoren bearbeitet [1a, 14] und besonders von *Julia* und Mitarbeitern in eleganter Weise zur Darstellung offenkettiger Isoprenoide verwendet [15].

### Kinetische Nachbargruppeneffekte

Die wichtigsten und frühesten Hinweise auf die Bildung nichtklassischer Kationen aus Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Derivaten lieferte die Bestimmung des kinetischen Nachbargruppeneffektes, der als das Verhältnis der Solvolysengeschwindigkeiten einer Verbindung mit Nachbargruppe zu einer strukturell ähnlichen Verbindung ohne Nachbargruppe definiert ist [16]. Die Größe dieses Wertes hängt nicht nur von Substitution und Stereochemie

der Systeme ab, sondern auch vom verwendeten Lösungsmittel. Der Nachbargruppeneffekt bei der Solvolyse eines Homoallyl-sulfonates kann in Äthanol unter 1 [4], in Ameisensäure dagegen bei 10<sup>2</sup> liegen [7]. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Wirkung der Nachbargruppe häufig primär in einer Verschiebung der Reaktionsordnung von S<sub>N</sub>2 nach S<sub>N</sub>1 besteht [17]. Dieser Effekt kann u. a. durch kinetische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt werden [18]. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{unges.}}/k_{\text{gesätt.}}$  für das unsubstituierte Homoallyl-tosylat (1), X = OTs, beträgt in Ameisensäure nur 3,7 [7] und entspricht damit einem für eine Homoallyl-Verbindung ungewöhnlich kleinen Nachbargruppeneffekt. Andererseits wäre ohne Nachbargruppenwirkung eine Verlangsamung der Reaktion infolge des induktiven Effektes der Doppelbindung um das 10<sup>2</sup>- bis 10<sup>3</sup>-fache zu erwarten [19].

Aus dem gleichen Grund sollte die Cyclopropyl-Gruppe verlangsamt (und nicht beschleunigend [20]) wirken; Cyclopropylmethyl-tosylat acetolysiert jedoch 10<sup>6</sup>-mal schneller als das vergleichbare Isobutyl-tosylat [21]. Die Hydrolysegeschwindigkeit von Cyclopropylmethyl-chlorid (2), X = Cl, übersteigt sogar die des Methylallyl-chlorids um das 40-fache [8]. Selbst in Gegenwart von Natriumalkoholat verläuft die Alkoholyse des Cyclopropylmethyl-benzolsulfonates (2), X = OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nach der ersten Ordnung und zudem ohne zusätzliche Erhöhung der Geschwindigkeit [22]. Ein zweiter und dritter Dreiring leistet einen zusätzlichen Beitrag jeweils gleicher Größe zur Stabilisierung des Carbeniumions, wie *Hart* und Mitarbeiter aus dem Anstieg der Hydrolysekonstanten der *p*-Nitrobenzoate (6) bis (9) schlossen [23].



Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Acetolyse von Cyclobutyl- und Cyclohexyl-tosylat beträgt 11 [24], für die Hydrolyse der Chloride sogar 40 [25]. Aufgrund der Gesamtspannungsenergie (I-Spannung) wäre dagegen zu erwarten, daß der Vierring einen sp<sup>2</sup>-Zustand mit einem C–C-Winkel von 120° erheblich schlechter als der Sechsring bilden kann [26]. Der hier besonders offensichtliche Widerspruch zwischen der Reaktivität der Cyclobutyl-Verbindung und der klassischen Theorie veranlaßte auch *H. C. Brown*, in diesem Falle eine andersartige Struktur des Carbeniumions zu vermuten [24].

[6] *M. S. Silver, M. C. Caserio, H. E. Rice u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc.* 83, 3671 (1961).

[7] *K. L. Servis u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc.* 87, 1331 (1965).

[8] *J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc.* 73, 2509 (1951).

[9] *M. C. Caserio, W. H. Graham u. J. D. Roberts, Tetrahedron* 11, 171 (1960).

[10] *M. Hanack u. H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem.* 663, 31 (1963).

[11] Beispielsweise *M. Julia, S. Julia u. J. Amandric du Chaffaut, Bull. Soc. chim. France* 1960, 1735; *M. Julia, S. Julia u. S. Y. Tchen, ibid.* 1961, 1849; *M. Julia, S. Julia, T. S. Yu u. C. Neuville, ibid.* 1960, 1381.

[12] *M. Hanack u. H. Eggensperger, Chem. Ber.* 96, 1259 (1963).

[13] Beispielsweise *H. M. Walborsky u. L. Plonsker, J. Amer. chem. Soc.* 83, 2138 (1961); *H. M. Walborsky u. J. F. Pendleton, ibid.* 82, 1405 (1960).

[14] *T. A. Faworskaja, K. A. Konopowa u. M. I. Titow, Ž. obšč. Chim.* 29, 2894 (1959), und frühere Arbeiten.

[15] Beispielsweise *M. Julia, Ind. chim. belge* 1961, 995; weitere Literatur [1a].

[16] *W. Lwowski, Angew. Chem.* 70, 483 (1958).

[17] *M. Hanack u. H.-J. Schneider, Tetrahedron* 20, 1863 (1964).

[18] *H. Schneider-Bernlöhr, H.-J. Schneider u. M. Hanack, Tetrahedron Letters*, 1967, 1425.

[19] Vgl. z. B. *S. Winstein, H. M. Walborsky u. K. Schreiber, J. Amer. chem. Soc.* 72, 5795 (1950).

[20] *E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie.* Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 706.

[21] *D. D. Roberts, J. org. Chemistry* 29, 294 (1964); 30, 23 (1965).

[22] *C. G. Bergstrom u. S. Siegel, J. Amer. chem. Soc.* 74, 145 (1952).

[23] *H. Hart u. P. A. Law, J. Amer. chem. Soc.* 86, 1957 (1964).

[24] *H. C. Brown u. G. Ham, J. Amer. chem. Soc.* 78, 2735 (1956).

[25] *J. D. Roberts u. V. C. Chambers, J. Amer. chem. Soc.* 73, 5034 (1951).

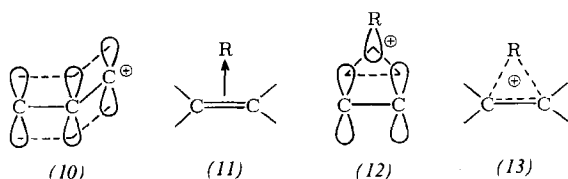
[26] *H. C. Brown, R. S. Fletcher u. R. B. Johannesen, J. Amer. chem. Soc.* 73, 212 (1951).

## Nichtklassische Carbeniumionen

Nach klassischen Vorstellungen gibt es für ionische Zwischenstufen zwei grundsätzlich verschiedene Stabilisierungsmöglichkeiten: Sterische Faktoren können die Reaktionsgeschwindigkeit besonders von cyclischen Verbindungen dadurch erhöhen, daß sie die Gesamtspannungsenergie (I-Spannung) [27] im Grundzustand groß und im ionischen Zustand gering werden lassen. Der naheliegende Gedanke eines Energiegewinns durch Aufhebung der hohen Dreiringspannung bei der Solvolyse von Cyclopropylmethyl-Verbindungen („strain relief“) wird u. a. durch die Tatsache widerlegt, daß die Reaktionsprodukte in der Regel den unversehrten Dreiring enthalten [23]. Die zweite klassische Möglichkeit der Stabilisierung eines Carbeniumions besteht darin, die auf ein C-Atom konzentrierte Ladung mit Hilfe von  $\pi$ -Elektronen in Konjugationsstellung zu verteilen. Diese durch eine reine  $\pi$ -Überlappung ausgezeichnete Mesomerie (10) ist in idealer Weise in Allyl- und Benzyl-Kationen und in verwandten Systemen verwirklicht.

Nichtklassische Ionen dagegen sind relativ energiearme Zwischenstufen, die eine Ladungsdelokalisierung mit Hilfe von Elektronenpaaren mit weitgehendem  $\sigma$ -Charakter [11] oder von weiter entfernten und daher nicht mesomeriefähigen Doppelbindungen aufweisen [2, 28]. Die betreffenden Bindungen werden teilweise gelöst, wodurch die beteiligten C-Atome einen Teil der Ladung übernehmen können; dies wird in den Formeln durch punktiert gezeichnete Bindungen zum Ausdruck gebracht.

Nichtklassische Carbeniumionen sind aufgrund verschiedener Beobachtungen postuliert worden: Bekanntlich können Elektronen-Akzeptoren, wie Protonen oder Metallkationen, nicht nur mit einsamen Elektronenpaaren geeigneter Donatoren (z. B.  $\text{NH}_3$ ), sondern auch mit den  $\pi$ -Elektronenpaaren von Olefinen stabile Komplexe bilden. Die auf drei Zentren verteilte kovalente Bindung in solchen  $\pi$ -Komplexen wurde von Dewar wie in Formel (11) gezeigt veranschaulicht; Carbeniumionen in Wechselwirkung mit einer Doppelbindung als typische Elektronenmangelverbindungen wurden ebenso formuliert [29]. Die Bindung kommt durch Überlappung der bindenden  $\pi$ -Orbitale mit dem vakanten Akzeptor-Orbital [30] zustande [(12) und (15a)] [31].



[27] M. Hanack: Conformation Theory. Academic Press, New York 1965, S. 167.

[28] Vgl. dagegen H. C. Brown, K. J. Morgan u. F. J. Chloupek, J. Amer. chem. Soc. 87, 2137 (1965); siehe auch H. C. Brown: The Transition State. Special Publ. Nr. 16, Chem. Soc., London 1962; vgl. auch W. Hüchel, J. prakt. Chem. 28, 27 (1965).

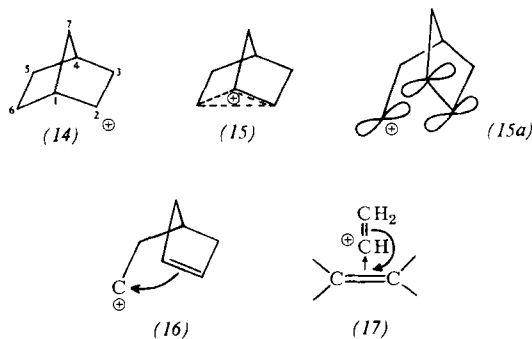
[29] M. J. S. Dewar u. A. P. Marchand, Annu. Rev. phys. Chem. 16, 321 (1965).

[30] M. J. S. Dewar, Bull. Soc. chim. France 18, C 71 (1951).

[31] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.

Winstein und andere Autoren [32] formulierten verbrückte Ionen auch ohne Inanspruchnahme von Doppelbindungen (13), wofür das 2-Norbornyl-Kation [11, 2], (14) = (15), als Beispiel genannt sei.

Auch Ionen wie (14) können durch formales Aufbrechen an ihrer schwächsten Stelle unter Bildung einer zur Komplexbildung verfügbaren Doppelbindung [z. B. C(1)–C(6) in (14)  $\rightarrow$  (16)] als  $\pi$ -Komplexe formuliert werden. Die Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Kationen würden nach dieser Vorstellung eine  $\pi$ -Elektronen aufnehmende und gleichzeitig abgebende („back donation“) Vinylgruppe (17) enthalten [29].



Von Walsh stammt eine Erklärung der Dreizentrenbindung, die auf eine tiefgreifende Aufspaltung des Moleküls verzichtet. Danach können nicht nur freie Elektronenpaare, sondern auch Bindungselektronenpaare einen Akzeptor koordinativ binden, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß letztere an einer schwachen Bindung beteiligt sind [33]. Beispielsweise ergibt die bekannt schwache B–H-Bindung mit dem p-Orbital eines zweiten Bor-Atoms ein gefülltes Molekülorbital, das in den Borwasserstoffen die drei Atome B, H, B miteinander verbindet [33]. Die bisher besprochenen nichtklassischen Ionen zeichnen sich, von Systemen mit  $\pi$ -Elektronen abgesehen, dadurch aus, daß sich in räumlicher Nähe des Carbeniumions eine oder mehrere geschwächte C–C-Bindungen befinden (Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl-, 2-Norbornyl-, Cyclobutylmethyl-Kationen). Diese Bindungen können ihre Elektronen dem Carbeniumion zur Bildung einer koordinativen Mehrzentrenbindung (13) zur Verfügung stellen. Die nichtklassischen Ionen würden damit den bei vielen Systemen beobachteten Zusammenhang zwischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und Isomerisierungstendenz herstellen.

Ingold und Hughes schlossen aus den hohen Reaktions- und Umlagerungsgeschwindigkeiten bei einigen Wagner-Meerwein-Umlagerungen auf die Bildung eines ebenfalls nichtklassischen „synartetischen“ Ions (13) [34]. Dies ist ein nicht anderweitig stabilisiertes Carbeniumion (das bekanntlich mit einem Bor-Atom isoelektronisch ist), das mit den  $\sigma$ -Elektronen einer C–C-Bindung in energie-erniedrigende Wechselwirkung tritt. Diese Wechselwirkung beseitigt die Energiebarriere zwischen den klassischen Ionen und ermöglicht die auch von Winstein [35] postulierte „Resonanz“ [34, 36] zwischen diesen.

Von verschiedenen Autoren wird das Konzept der nichtklassischen Carboniumionen entschieden abgelehnt. Die be-

[32] S. Winstein, B. K. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber u. J. Corse, J. Amer. chem. Soc. 74, 1113 (1952).

[33] A. D. Walsh, J. chem. Soc. (London) 1947, 89.

[34] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, New York 1953, S. 511, 519.

[35] Vgl. [32] sowie S. Winstein u. H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 61, 1576 (1939).

[36] C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1953, 2845.

sonders von *H. C. Brown* und seiner Schule entwickelten Vorstellungen richten sich im wesentlichen gegen eine Beteiligung von  $\sigma$ -Bindungen bei der Ionisierung. Die Umlagerungen von Systemen der Struktur (14) werden mit Hilfe schneller Gleichgewichte zwischen klassischen Kationen erklärt, wobei Kinetik und produktzusammensetzung durch sterische Effekte kontrolliert werden [28].

## Homoallyl-Resonanz und Bicyclobutonium-Ionen

Die schon lange bekannte *i*-Steroidumlagerung [14] verläuft insofern stereospezifisch als einerseits nur die  $3\beta$ -Cholesteryl-Derivate (18) zu  $6\beta$ -Cyclocholestanyl-Derivaten (19) cyclisieren, andererseits bei Solvolysen keine  $3\alpha$ -Verbindungen [14] entstehen. *Winstein* und Mitarbeiter fanden, daß das Cyclopropylmethyl-System (19),  $X = \text{Cl}$ ,  $10^{7,4}$ -mal schneller solvolysiert als das Homoallyl-System (18),  $X = \text{Cl}$ ; das stereoisomere  $6\alpha$ -Produkt hydrolysiert trotz der ungünstigeren Lage des Dreiringes zum sich ablösenden Substituenten nur etwa 10-mal langsamer als (19) [37]. Sie deuteten Umlagerung und Kinetik mit Hilfe einer gemeinsamen nichtklassischen Zwischenstufe (22), deren Ladung durch „Homoallyl-Resonanz“ (20)  $\leftrightarrow$  (21) delokalisiert ist [38].

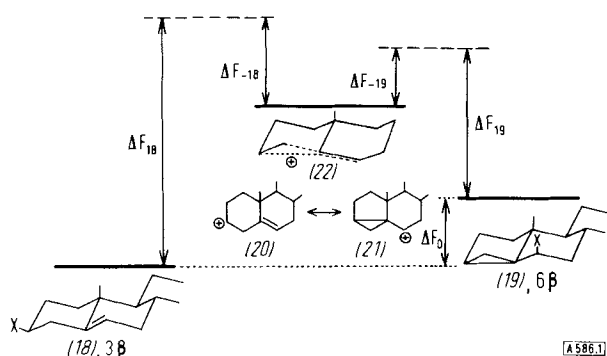


Abb. 1. Homoallyl-Resonanz bei der *i*-Steroidumlagerung.

Aus Abb. 1 kann abgeleitet werden, daß

$$\Delta F_0 = RT \ln K = (\Delta F_{18} - \Delta F_{19}) - (\Delta F_{-18} - \Delta F_{-19})$$

sein muß, oder

$$K = [(18), X = \text{Cl}] / [(19), X = \text{Cl}] = R \cdot P,$$

wobei *R* das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{(18), X = \text{Cl}} / k_{(19), X = \text{Cl}}$  und *P* das Produktverhältnis  $[(19), X = \text{OH}] / [(18), X = \text{OH}]$  nach der Hydrolyse ist. (Eine ähnliche Beziehung kann allerdings auch bei Annahme mehrerer ionischer Zwischenstufen abgeleitet werden; siehe S. 713). Der errechnete Unterschied zwischen den Spannungsenergien von (19) und (18),  $\Delta F_0 = 9$  kcal/mol, zeigt die Bedeutung der Energie der Grundzustände für Kinetik und Umlagerungsrichtung bei Homoallyl-Umlagerungen [37].

Die gemischte  $\pi$ ,  $\sigma$ -Überlappung [31] des vakanten p-Orbitals mit dem ersten Doppelbindungsorbital im Homoallyl-

[37] *S. Winstein* u. *E. M. Kosower*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4399 (1959).

[38] [a] *S. Winstein* u. *M. Simonetta*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 18 (1954); [b] siehe auch *M. E. H. Howden* u. *J. D. Roberts*, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 423 (1963).

Kation (23) soll nach *Winstein* und *Simonetta* einen Energiegewinn von 6 kcal/mol bringen [38a]. Das Prinzip solcher Rechnungen besteht darin, für mehrere Atomlagen nach einem LCAO-MO-Verfahren Delokalisierungsenergien (DE) sowie Spannungsenergien (SE) abzuschätzen. Die Atomanordnung, bei der die Differenz (DE - SE) den größten Wert annimmt, gilt als die wahrscheinlichste, ebenso der dabei resultierende Energiegewinn (DE - SE).

*Dewar* und *Coulson* [29] haben allerdings darauf hingewiesen, daß durch die Vernachlässigung der unterschiedlichen Elektronen- und Kern-Abstoßungskräfte eine einfache MO-Berechnung geometrisch verschiedener Systeme nahezu unmöglich wird.

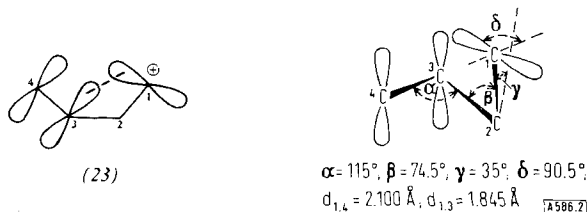
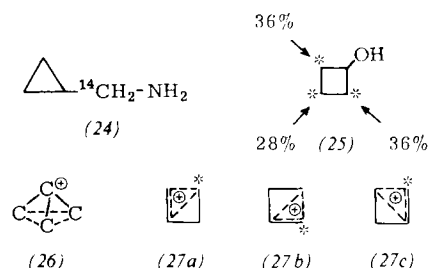


Abb. 2. Geometrie des Bicyclobutonium-Ions [38b].

Die von *Roberts* und *Howden* nach der gleichen Methode durchgeführte Neuberechnung des Homoallyl-Kations (23) verdient trotzdem Aufmerksamkeit, weil sie für die bloße 1,3-Überlappung nur den Wert von (DE - SE) = 2,8 kcal/mol, bei Einbeziehung einer 1,4-Wechselwirkung jedoch (DE - SE) = 11,4 kcal/mol ergab; die optimale Geometrie des Kations ist in Abb. 2 dargestellt [38b].

Eine Struktur, die sowohl eine 1,3- als auch eine 1,4-Wechselwirkung voraussetzt, postuliert *Roberts* mit den Bicyclobutonium-Ionen. Bei der Solvolyse und Desaminierung einfach gebauter Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivate wurde immer wieder das gleiche Verhältnis der Reaktionsprodukte gefunden [8]. Dies und die Tatsache, daß bei der Umsetzung isotope markierter Verbindungen ein weitgehender Platzwechsel des Isotops eintrat [39], führten zu der Annahme einer allen Isomeren gemeinsamen ionischen Zwischenstufe. Bei der Reaktion von [ $^{14}\text{C}$ ]-Cyclopropylmethylamin (24) ergab sich eine ungleichmäßige  $^{14}\text{C}$ -Verteilung [40] (s. (25)), was die völlig symmetrische Zwischenstufe (26) (Tricyclobutonium-Ion) [39] ausschließt. Dagegen lassen sich diese  $^{14}\text{C}$ -Verteilung und manche Substituenteneffekte mit der Existenz dreier pyramidal gebauter Bicyclobutonium-Ionen (27a) bis (27c) vereinbaren, die rasch, aber mit verschiedener Geschwindigkeit ineinander übergehen [40]. Jedes Bicyclobutonium-Ion liefert Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Produkte, die sich nur durch die jeweilige Lage des  $^{14}\text{C}$  unterscheiden.



[39] *J. D. Roberts* u. *R. H. Mazur*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 3542 (1951).

[40] *R. H. Mazur*, *W. N. White*, *D. A. Semenov*, *C. C. Lee*, *M. S. Silver* u. *J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4390 (1959).

## Bisektionale Cyclopropylmethyl-Ionen und isomere Carbeniumionen

Während das kinetische Verhalten der besprochenen Verbindungen einen deutlichen Hinweis für die Bildung von nichtklassischen Ionen liefert, kann auf Struktur und Zahl dieser Zwischenstufen erst aus einer Reihe anderer Beobachtungen geschlossen werden. Diese sprechen zum Teil gegen das Modell des Bicyclobutonium-Ions:

In nichtklassischen Strukturen wie (13) oder (27) kann eine Substitution nur von der nichtverbrückten Seite, d. h. stereospezifisch erfolgen. Die Umlagerung cyclischer Homoallyl-Verbindungen liefert jedoch keine sterisch einheitlichen Produkte<sup>[17,41]</sup>. Die Racemisierung bei der Solvolyse von optisch aktiven Cyclopropylmethyl-Derivaten<sup>[42]</sup> sowie die Gleichheit von Racemisierungs- und Solvolysengeschwindigkeit<sup>[43]</sup> zeigen, daß auch beim Cyclopropylmethyl-Kation ein zweiseitiger Lösungsmittelangriff möglich ist.

Die Bildung eines Produktes, das aufgrund gemeinsamer verbrückter Zwischenstufen zu erwarten wäre, kann ausbleiben, wenn ein dem Produkt zuzuordnendes Carbeniumion besonders instabil ist<sup>[17]</sup>.

Methylgruppen an Cyclopropylmethyl-*p*-nitrobenzoaten erhöhen die Hydrolysegeschwindigkeit auch dann, wenn sie sich an dem C-Atom befinden, das in den Bicyclobutonium-Ionen (27a) bis (27c) ungeladen ist. Das bedeutet, daß die Ladung in Wirklichkeit über alle C-Atome delokalisiert sein muß<sup>[44]</sup>.

Die Dissoziationsprodukte der Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Verbindungen sind nach den bisher besprochenen Modellen gleich; die gemeinsame Zwischenstufe bedeutet nicht nur leichte Isomerisierung, sondern infolge der Ladungsdelokalisierung auch Erniedrigung der Ionisierungsenergie aller beteiligten Verbindungen. Zahlreiche Homoallyl-Derivate zeigen jedoch keinen oder nur einen geringen kinetischen Nachbargruppeneffekt, obwohl sie weitgehend cyclisieren. Umgekehrt solvolysieren häufig gerade solche Systeme sehr schnell, die sich nicht umlagern.

Hanack und Schneider erklärten diese Beobachtungen mit der Annahme getrennter, jedoch schnell isomerisierender Carbeniumionen<sup>[17]</sup>. Danach dissoziiert z. B. ein Homoallylester relativ langsam zum meist wenig ladungsdelokalisiertem Homoallyl-Kation. Dieses isomerisiert infolge seines höheren Energieinhaltes

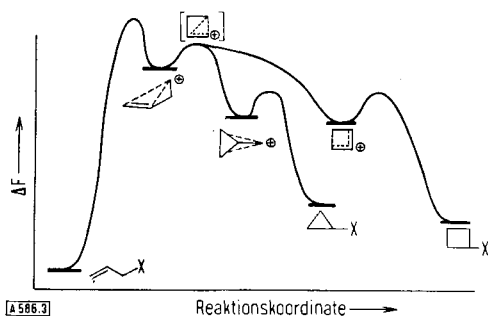


Abb. 3. Energieverhältnisse bei der Solvolyse von Homoallyl-Estern.

[41] M. Hanack u. W. Keberle, Chem. Ber. 96, 2937 (1963).

[42] M. Vogel u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 2262 (1966).

[43] H. G. Richey u. J. M. Richey, J. Amer. chem. Soc. 88, 4971 (1966).

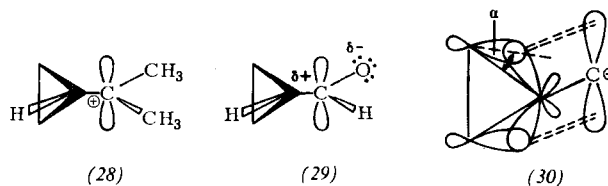
[44] [a] P. v. R. Schleyer u. G. W. Van Dine, J. Amer. chem. Soc. 88, 2321 (1966); [b] vgl. dagegen [21] und D. D. Roberts, J. org. Chemistry 31, 2000 (1966).

rasch zu den stärker nichtklassisch stabilisierten Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Kationen.

Danach hängt die Produktzusammensetzung bei der Solvolyse von Homoallyl-Estern vom Stabilitätsverhältnis der isomeren Ionen ab, aber auch von der unterschiedlichen Substitutionsgeschwindigkeit der Ionen durch das Lösungsmittel sowie vom Verhältnis der Isomerisierungs- zur Substitutionsenergie (Abb. 3). Die Umlagerung eines Ions, deren Geschwindigkeit von der Energie des nichtklassisch stabilisierten Übergangszustandes (Bicyclobutonium-Ion) abhängt, konkurriert mit der Substitution durch das Solvens. Die einzelnen Aktivierungsenergien lassen sich auch rechnerisch ableiten. Man erhält eine ähnliche Beziehung wie sie auf S. 712 wiedergegeben ist<sup>[17,45]</sup>.

Die Aufklärung der Struktur von Cyclopropylmethyl-Carbeniumionen wurde besonders durch die direkte Untersuchung der ionischen Zwischenstufen gefördert, die nach Olah<sup>[46,47]</sup> sowie Deno<sup>[48]</sup> und Mitarbeitern durch Reaktion der Alkohole mit starken Säuren bei tiefen Temperaturen in Lösung erhalten werden können. Das (9) entsprechende Tricyclopropylcarbinyl-Kation bildet sich sogar in schwächerer Säure als das schon lange bekannte Triphenylcarbinyl-Kation<sup>[49]</sup>. Auch die UV-Spektren des Tricyclopropylcarbinyl- und des Cyclopropyldimethylcarbinyl-Kations zeigen die Konjugation mit dem Dreiring ( $\lambda_{\max} = 270 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 22000$ <sup>[49]</sup> bzw.  $\lambda_{\max} = 289 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 10800$ <sup>[47]</sup>), während das tert.-Butyl-Kation oberhalb  $200 \text{ m}\mu$  praktisch nicht absorbiert<sup>[50]</sup>.

Die NMR-Spektren von Cyclopropylmethyl-Kationen beweisen eindrucksvoll die Delokalisierung der positiven Ladung über alle C-Atome: Die Verschiebung der  $\alpha$ -Protonen-Signale des Dreirings um 2 bis 3 ppm nach niedrigerem Feld ließe sich unter Umständen mit dem induktiven Effekt der positiven Ladung erklären, nicht aber die noch größere Verschiebung der  $\beta$ -Protonen-Signale<sup>[46,47,51]</sup>. Die Lage des C-H-Signals wird durch die positive Ladung im Isopropyl-Kation nach  $\tau = -3,5$ , im Diphenylmethyl-Kation nach  $\tau = 0,2$ , im Dicyclopropyl-Kation aber nur nach  $\tau = 1,9$  verschoben, da hier die Ladung weitgehend auf andere Atome verteilt ist<sup>[47]</sup>. Die Signale der Methylprotonen im Cyclopropyldimethylcarbinyl-Kation (28) unterscheiden sich um 0,54 ppm, was auf die verschiedene Lage der Methylgruppen in einer fixierten bisektionalen Form (28)<sup>[48]</sup> schließen läßt<sup>[47]</sup>.



[45] M. Hanack u. H.-J. Schneider, unveröffentlicht.

[46] C. U. Pittman jr. u. G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. 87, 2998 (1965).

[47] C. U. Pittman jr. u. G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. 87, 5123 (1965).

[48] N. C. Deno, Progr. physical org. Chem. 2, 148 (1964).

[49] N. C. Deno, H. G. Richey jr., J. S. Liu, D. N. Lincoln u. J. O. Turner, J. Amer. chem. Soc. 87, 4533 (1965).

[50] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre u. I. J. Bastien, J. Amer. chem. Soc. 86, 1360 (1964).

[51] N. C. Deno, H. G. Richey jr., J. S. Liu, J. D. Hodge, J. J. Houser u. M. J. Wisotsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 2016 (1962).

Die Bildung einer bisektionalen Form als Voraussetzung für eine Konjugation geht u. a. auch aus den NMR-<sup>[47]</sup> und UV-Spektren<sup>[1f, 52, 53]</sup> von Cyclopropyl-ketonen (29), -olefinen und -nitrilen, sowie aus der Kinetik der Solvolyse von *p*-Cyclopropylbenzyl-Systemen<sup>[54]</sup> hervor.

Die durch Umsetzung von 1-Butenyl- und 2-Pentenylbromiden mit AgBF<sub>4</sub> in Nitromethan oder Methylchlorid erhältlichen Homoallyl-Carbeniumsalze lagern sich selbst bei tiefen Temperaturen sofort in die Drei- und Vierringsysteme um. Dagegen verläuft die Isomerisierung der stabileren Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Kationen erheblich langsamer, wie die Hydrolyse der Carbeniumsalze nach verschiedenen Zeiten zeigt<sup>[55]</sup>.

Für die nichtklassische Wechselwirkung in Cyclopropylmethyl-Carbeniumionen ist ausschlaggebend, daß das vakante C<sup>0</sup>-Orbital parallel zur Ebene des Dreiringes steht<sup>[1f]</sup>. Die bisher veröffentlichten, methodisch sehr unterschiedlichen theoretischen Untersuchungen des Cyclopropans stimmen darin überein, daß die C-C-Bindungen einen erheblichen *p*-Anteil in der Ringebene besitzen. *Walsh* formulierte das Cyclopropan als Kombination dreier trigonaler sp<sup>2</sup>-hybridisierter C-Atome, wobei die 2p-Orbitale parallel in einer Ebene liegen<sup>[56]</sup>. Nach komplizierten VB-Berechnungen<sup>[57]</sup> und einfacheren Berechnungen mit Hilfe des Prinzips der maximalen Überlappung<sup>[58]</sup> von *Coulson* liegt das Cyclopropan in der energieärmsten Form vor, wenn die Atomorbitale, welche die C-C-Bindungen bilden, um  $\alpha = 22$  bis  $24^\circ$  außerhalb der C-C-Achse liegen, vgl. (30). Die Hybridisierungsparameter zeigen dann einen besonders geringen *s*-Charakter. Die Berechnung der C-C-Bindungen im Cyclopropan nach MO-Verfahren ergab einen Winkel von  $\alpha = 21$  bis  $25^\circ$  und einen höheren *p*-Anteil für die C-Atomorbitale<sup>[59]</sup>.

Auch die Ladungsdelokalisierung im Cyclobutyl-Kation dürfte auf die Spannung des Ringes zurückzuführen sein. Sowohl nach VB-<sup>[57]</sup> als auch nach MO-Berechnungen<sup>[59]</sup> liegen die C-C-Orbitale um  $\alpha = 5$  bis  $10^\circ$  außerhalb des Ringes und zeigen einen *p*-Charakter, der zwischen dem des Dreiringes und dem spannungsfreier Bindungen liegt.

### Einfache substituierte Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Verbindungen

Die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte und der kinetische Nachbargruppeneffekt der Doppelbindung wurden bei aliphatischen Homoallyl-Verbindungen besonders gut untersucht. Tabelle 1 zeigt, daß der Nachbargruppeneffekt  $k_{\text{unges.}}/k_{\text{ges.}}$  (siehe S. 710) nicht nur vom verwendeten Solvens, sondern auch vom Substituenten an der Doppelbindung beeinflusst wird.

[52] [a] *C. A. Grob* u. *J. Hostynek*, *Helv. chim. Acta* 46, 1676 (1963); [b] *G. L. Kloss* u. *H. B. Klinger*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3265 (1965); vgl. auch *A. L. Goodman* u. *R. H. Eastman*, *ibid.* 86, 908 (1964).

[53] [a] *N. H. Cromwell* u. *G. V. Hudson*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 872 (1953); [b] *E. M. Kosower* u. *M. Ito*, *Proc. chem. Soc. (London)* 1962, 25.

[54] *H. C. Brown* u. *J. D. Cleveland*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2051 (1966); *L. B. Jones* u. *V. K. Jones*, *Tetrahedron Letters* 1966, 1493.

[55] *M. Hanack* u. *H.-J. Schneider*, *Angew. Chem.* 77, 1023 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 976 (1965).

[56] *A. D. Walsh*, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949).

[57] *C. A. Coulson* u. *W. E. Moffit*, *Philos. Mag.* 40, 1 (1949).

[58] *C. A. Coulson* u. *T. M. Goodwin*, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 2851.

[59] *D. Peters*, *Tetrahedron* 19, 1539 (1963).

Während bei der Äthanolyse das Verhältnis  $k_{\text{unges.}}/k_{\text{ges.}} < 1$  oder nur wenig größer als 1 ist<sup>[4]</sup>, werden in Lösungsmitteln geringer Nucleophilie (Essigsäure, Ameisensäure) beträchtlich größere Solvolysegeschwindigkeiten für die Homoallyl-Verbindungen gefunden<sup>[4, 7]</sup>. Dabei nimmt der Nachbargruppeneffekt mit steigender Substituentenzahl an der Doppelbindung zu (Tabelle 1).

Tabelle 1. Kinetische Nachbargruppeneffekte bei der Solvolyse von Homoallyl-sulfonaten.

	$k_{\text{unges.}}/k_{\text{ges.}}$		
	Äthanolyse [4] [a]	Acetolyse [4] [a]	Formolyse [7] [b]
CH <sub>2</sub> =CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -X	0,55		3,7
<i>trans</i> - H <sub>3</sub> C-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -X	0,76	25,8	ca. 770
<i>cis</i> - H <sub>3</sub> C-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -X	0,57		ca. 165
<i>trans</i> - H <sub>3</sub> C-CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -X	0,88	12,5	ca. 350
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -X	47,5	350 [c]	
<i>trans</i> -Cyclopropyl- CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -X	3,9	72,0	ca. 16 × 10 <sup>3</sup>

[a] Gemessen wurden  $\beta$ -Naphthylsulfonate.

[b] Gemessen wurden Tosylate.

[c] Vgl. auch *J. B. Rogan*, *J. org. Chemistry* 27, 3910 (1962).

Aus den UV-Spektren alkyl-substituierter Olefine läßt sich entnehmen, daß die Stärke der elektrostatischen Bindung der  $\pi$ -Elektronen mit der Zahl der Alkylgruppen abnimmt<sup>[60]</sup> (Rotverschiebung). Wie Abbildung 4 zeigt, besteht zwischen den spektroskopisch sowie durch Elektronen- oder Photonen-Stoßmetho-

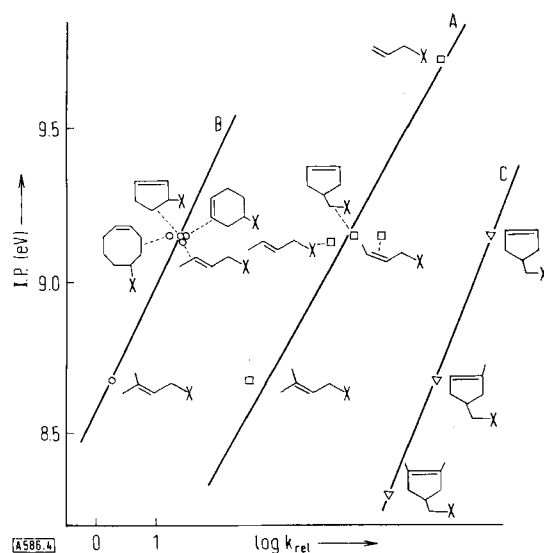


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Solvolysegeschwindigkeit ( $k_{\text{rel}}$ ) und spektroskopisch ermitteltem Ionisierungspotential (I.P.). A: Formolyse, X = OTs (nach [7]); B: Acetolyse, X = OTs (nach [1a]); C: Acetolyse, X = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, [ $k_{\text{rel}}$ ] berechnet aus Daten von *P. D. Bartlett* u. *G. D. Sargent*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1297 (1965).

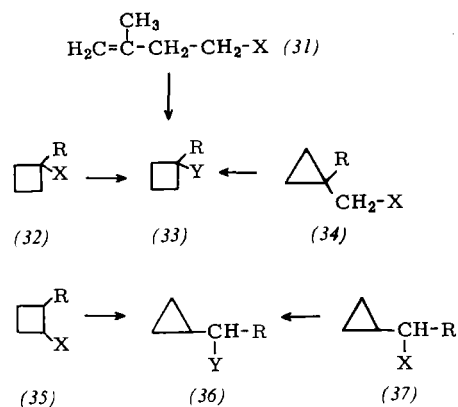
[60] [a] *H. A. Staab*: Einführung in die theoretische organische Chemie. 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 307; [b] *F. A. Matsen* in *W. West*: *Technique of Organic Chemistry*. Interscience, New York 1956, Vol. 8, S. 647f.

den ermittelten Ionisierungsenergien von Olefinen<sup>[61]</sup> und den Logarithmen der Solvolysekonstanten (die proportional der Aktivierungsenergie sind) entsprechender Homoallyl-Verbindungen bei S<sub>N</sub>1-Reaktionen eine annähernd lineare Beziehung<sup>[62]</sup>.

Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich bei cyclischen Homoallyl-Verbindungen und anderen Verbindungen, die unter Beteiligung einer Doppelbindung solvolysieren (B und C in Abbildung 4).

Die in Tabelle 1 aufgeführten substituierten Homoallyl-Systeme solvolysieren, kinetisch kontrollierte S<sub>N</sub>1-Reaktionen vorausgesetzt, ausschließlich zu Cyclopropyl-Derivaten, die aus stabileren Carbeniumionen hervorgehen<sup>[4]</sup>. Auf den Unterschied in der Zusammensetzung der Solvolyseprodukte und der bei der Desaminierung entsprechender Homoallyl-amine (siehe S. 709) entstehenden Produkte sei hier noch einmal besonders hingewiesen<sup>[4,6]</sup>.

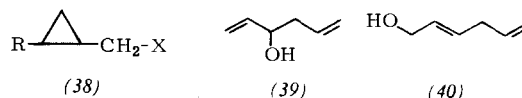
Befindet sich die Alkylgruppe am doppelt gebundenen C-Atom 3 (31), so tritt ausschließlich Umlagerung zur Cyclobutan-Verbindung (35) ein<sup>[7,63]</sup>.



Auch bei der Solvolyse und Desaminierung einfach substituiertes Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Verbindungen entsteht ein Isomer in überwiegender Menge: Die Verbindungen (32) und (34)<sup>[21]</sup> reagieren zu (33), die Verbindungen (35) und (37) zu (36)<sup>[63,64]</sup>. Eine Erklärung wurde darin gefunden<sup>[6,63]</sup>, daß in den Bicyclobutonium-Ionen [vgl. (27a) bis (27c)] die positive Ladung am substituierten C-Atom konzentriert ist.

Cyclopropylmethyl-Verbindungen der Struktur (38), R = CH<sub>3</sub>, X = NH<sub>2</sub>, lagern sich bei der Desaminierung vorwiegend zu (36), R = CH<sub>3</sub>, Y = OH, um<sup>[6]</sup>. Dagegen kommt es bei der Hydrolyse von 2-Vinylcyclopropylmethyl-tosylat (38), R = -CH=CH<sub>2</sub>, X = OTs, zu einer Öffnung des Dreiringes unter weitgehender Bildung von (39) und (40). Diese bei kinetisch kontrollierten Reaktionen sonst nicht beobachtete

Ringöffnung läßt sich mit der hohen Stabilität des (39) und (40) entsprechenden Allyl-Kations erklären<sup>[65]</sup>.



Cyclopropylmethyl-Derivate der Struktur (37), R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = *p*-CO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>, solvolysieren als Ester sekundärer Alkohole besonders schnell<sup>[66]</sup>, während tertiäre Cyclobutylester (32) etwa die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zeigen wie entsprechende tert.-Butylester<sup>[63]</sup>. Das deutet darauf hin, daß bei der Ionisierung von (37) eine nichtklassische, bei der von (32) dagegen eine klassische Zwischenstufe durchlaufen wird. Die Einführung der stark elektronegativen CF<sub>3</sub>-Gruppe in (35), R = CF<sub>3</sub>, X = OTs, und (37), R = CF<sub>3</sub>, X = OTs, lenkt die Hydrolyse sowohl zu (35), R = CF<sub>3</sub>, X = OH, und (38), R = CF<sub>3</sub>, X = OH, als auch zum entsprechenden Homoallylalkohol (4-Trifluormethyl-3-buten-1-ol)<sup>[67]</sup>.

### Cyclische und bicyclische Systeme

Die Umlagerungen von cyclischen Homoallyl-, bicyclischen Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Verbindungen verdienen besonderes Interesse, da sie einen zusätzlichen Einblick in den Reaktionsverlauf gewähren. Wie aus Modellbetrachtungen und der Konformationsanalyse abgeleitet werden kann, ist die Geometrie der an den Umlagerungen beteiligten Verbindungen hier zum Teil so festgelegt, daß sich die Möglichkeit zur Überlappung der beteiligten Orbitale weitgehend verändert (siehe S. 712), wodurch sowohl die Richtung der Umlagerung als auch die Kinetik beeinflusst werden. Die gleichen Überlegungen sind auf das bei der Umlagerung entstehende Carbeniumion anzuwenden, dessen Bildungstendenz sowohl durch die Möglichkeit zur Delokalisierung der positiven Ladung als auch durch die Spannung des gebildeten Systems bestimmt wird (siehe S. 712). Wie erwähnt, ist für die Formulierung nichtklassischer verbrückter Ionen ein stereochemisch einheitlicher Ablauf der Reaktion Voraussetzung<sup>[11,2]</sup> (siehe S. 712). Erst durch das Studium cyclischer Verbindungen ist die Stereochemie der Homoallyl-Umlagerungen bekannt geworden.

### Umlagerungen bicyclischer Homoallyl-Verbindungen

Der Einfluß von Spannungseffekten auf die Umlagerungsrichtung sei zunächst an einer bicyclischen Homoallyl-Verbindung erläutert: 2-Norbornenyl-Deriv-

[61] W. C. Price, R. Bralsford, P. V. Harris u. R. G. Ridley, Spectrochim. Acta 14, 45 (1959).

[62] H.-J. Schneider, Dissertation, Universität Tübingen, 1967.

[63] E. F. Cox, M. C. Caserio, M. S. Silver u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 83, 2719 (1961).

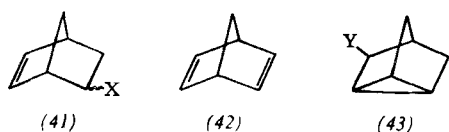
[64] J. W. Wilt u. D. D. Roberts, J. org. Chemistry 27, 3430 (1962).

[65] M. Hanack u. P. Krause, unveröffentlicht.

[66] R. A. Sneed u. A. L. Baron, J. Amer. chem. Soc. 83, 614 (1961).

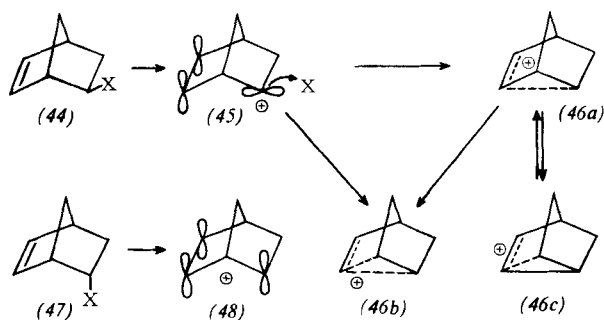
[67] M. Hanack u. H. Meyer, unveröffentlicht.

vate (41) solvolysieren nicht nur unter den Bedingungen einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu Nortricycl-Systemen (43) [11,68-70]. Diese entstehen viel-



mehr im Gegensatz zu den bisher behandelten Beispielen auch bei thermodynamisch kontrollierten Reaktionen. So tritt bei der Umsetzung von Bicycloheptadienen [71-73] (42) oder von Norbornenolen (41), X = OH, mit Säuren (HCl, HCl/ZnCl<sub>2</sub>, HF) vollständige Umlagerung zu (43), X = Cl oder F, ein [70,74]. Die Cyclopropan-Systeme (43) sind infolge ihres tricyclischen Baus nicht nur als Carbeniumionen, sondern auch als Endprodukte stabiler als ihre Homoallyl-Isomere (41), wie schon Schleyer aufgrund der Lage des Gleichgewichtes zwischen Norbornen und Nortricyclen zeigen konnte [75].

Obwohl sich sowohl *exo*- (44) als auch *endo*-Norbornenyl-Derivate (47) bei Solvolysereaktionen aus den genannten Gründen in das Nortricycl-System (43) umlagern [68,69], zeigt sich infolge der verschiedenen Lage der Substituenten relativ zur Doppelbindung ein charakteristischer Unterschied in den Solvolysengeschwindigkeiten. 2-*exo*-Norbornenyltosylat (44), X = OTs, acetolysiert durch die für eine Überlappung günstige Anordnung der Orbitale (45) nicht langsamer als das gesättigte 2-*exo*-Norbornyltosylat [69,76]. Die *endo*-Verbindung (47), X = OTs, reagiert dagegen infolge der ungünstigeren Anordnung (48) langsamer als das gesättigte Vergleichssystem.



Die größere Solvolysengeschwindigkeit von (44) sowie die Verteilung des <sup>14</sup>C in den Produkten der Acetolyse von [2-<sup>14</sup>C]- oder [3-<sup>14</sup>C]-2-Norbornenylsulfonaten auf die 2- und 3-Stellung deutet auf die Bildung des nichtklassischen Kations (46a) [68]. Da sich das <sup>14</sup>C nach der Solvolyse mit der schwach

[68] J. D. Roberts, W. Bennett u. R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 72, 3329 (1950).

[69] S. Winstein, M. Shatavsky, C. J. Norton u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 72, 5795 (1950).

[70] M. Hanack u. W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 657, 12 (1962); vgl. auch W. Treibs, Naturwissenschaften 49, 255 (1962).

[71] S. Winstein u. M. Shatavsky, J. Amer. chem. Soc. 78, 2819 (1956).

[72] H. Krieger, Suomen Kemistilehti 33 B, 183 (1960).

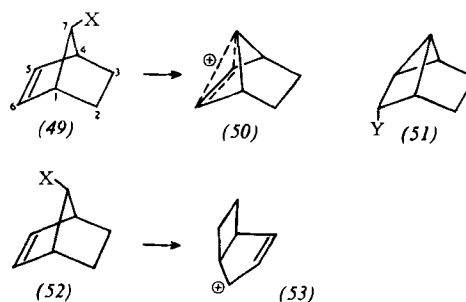
[73] S. J. Cristol, W. K. Seifert, D. W. Johnson u. J. B. Jurale, J. Amer. chem. Soc. 84, 3918 (1962).

[74] M. Hanack, H. Eggensperger u. R. Hähnle, Liebigs Ann. Chem. 652, 96 (1962).

[75] P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 80, 1700 (1958).

nucleophilen Ameisensäure auch in den Positionen 1 und 7 wiederfindet, wurde die sekundäre Bildung des symmetrischen Ions (46b) aus (46a) angenommen [69,76a]. Andererseits liefert die Acetolyse von 3-*cis*-Deuterio-2-*exo*-norbornenylbrosylat auch 7-deutiertes Acetat, was auf die primäre Entstehung von (46b) oder eines Gleichgewichtsgemisches von (46a) und (46c) hindeutet [77].

Im 7-*anti*-Norbornenyl-System sind die sterischen Voraussetzungen für eine weitgehende  $\sigma$ -Überlappung (siehe S. 712) gegeben. Daher solvolysieren 7-*anti*-Norbornenyl-Derivate (49), X = OTs oder Cl, in Essigsäure 10<sup>11</sup>-mal schneller als die entsprechenden 7-Norbornyl-Verbindungen [78,79]. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Ions (50) zeigte, daß die Ladung bevorzugt an C-5 und C-6 und weniger an C-7 lokalisiert ist [80,81].



Auch das 7-*syn*-Norbornenyltosylat (52) solvolysiert im Vergleich zum gesättigten System noch 10<sup>4</sup>-mal schneller. Da die Lage des sich bildenden vakanten Orbitals zur Doppelbindung für eine Überlappung ungünstig ist, wurde die energetisch vorteilhafte Bildung des Allylkations (53) für die große Solvolysengeschwindigkeit verantwortlich gemacht [82]. Die Einführung einer zweiten Doppelbindung (54), X = Cl, ergibt eine weitere Erhöhung der Solvolysengeschwindigkeit [83,84]. Bei der Ionisierung bildet sich (55), dem aufgrund des NMR-Spektrums einer Lösung von 7-Norbornadienyl-tetrafluorborat in flüssigem SO<sub>2</sub> eine asymmetrische Form zugeschrieben wurde [81,85].

Die besonders zur Ladungdelokalisierung befähigten Systeme (49) und (54) lagern sich bei Solvolysen unter den angegebenen Bedingungen nicht zu den tricyclischen Derivaten

[76a] J. D. Roberts, C. C. Lee u. W. H. Saunders jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 3034 (1955).

[76b] W. Winstein u. M. Shatavsky, J. Amer. chem. Soc. 78, 592 (1956).

[77] S. J. Cristol, T. C. Morril u. R. A. Sanchez, J. Amer. chem. Soc. 88, 3087 (1966).

[78] S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 77, 4183 (1955).

[79] W. G. Woods, R. A. Carboni u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 78, 5653 (1956).

[80] M. Brookhart, A. Diaz u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 88, 3135 (1966).

[81] H. G. Richey jr. u. R. K. Lustgarten, J. Amer. chem. Soc. 88, 3136 (1966).

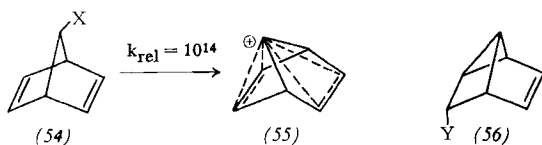
[82] S. Winstein u. E. T. Stafford, J. Amer. chem. Soc. 79, 505 (1957).

[83] S. Winstein u. C. Ordroneau, J. Amer. chem. Soc. 82, 2084 (1960).

[84] P. R. Story u. M. Saunders, J. Amer. chem. Soc. 82, 6199 (1960).

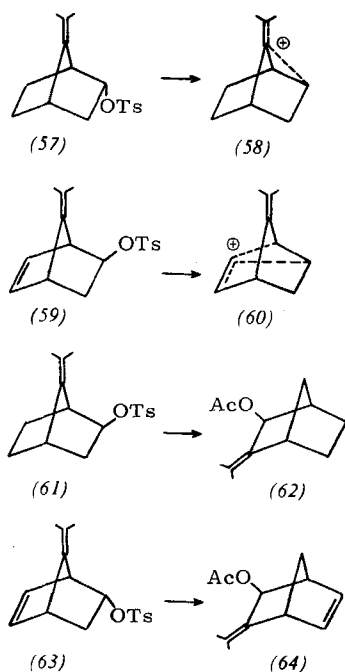
[85] P. R. Story, L. C. Snyder, D. C. Douglas, E. W. Anderson u. R. L. Kornegay, J. Amer. chem. Soc. 85, 3630 (1963).





(51) und (56) um. Letztere, Y = H, können aber gefaßt werden, wenn (49), X = OTs<sup>[86]</sup>, bzw. (54), X = OTs oder Cl<sup>[86, 87]</sup>, mit NaBH<sub>4</sub> oder LiAlH<sub>4</sub> umgesetzt werden. Bei der Methanolyse von (49), X = OTs oder Cl, und (54), X = Cl, bilden sich die tricyclischen *endo*-Methyläther (51), Y = OCH<sub>3</sub>, und (56), Y = OCH<sub>3</sub>, wenn das stark nucleophile Natriummethylat im Überschuß zugesetzt wird<sup>[80, 88, 89]</sup>.

Auch bei anderen Bicycloheptyl-Systemen mit einer zum C-Atom mit der funktionellen Gruppe homoallyl-ständigen Doppelbindung ist durch Analyse der Kinetik und der Produkte eine Nachbargruppenwirkung nachgewiesen worden<sup>[1a]</sup>. Im 7-Isopropyliden-2-*endo*-norbornyl-System (57) sind die stereoelektronischen Voraussetzungen für die Bildung des nichtklassischen Ions (58) gegeben; infolgedessen ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Acetolyse stark erhöht (relativ zum *endo*-2-Norbornyltosylat), und die Reaktion verläuft unter Konfigurationserhaltung; gleiches gilt für das 2-*exo*-System (59), da hier Delokalisierung mit der zweiten Doppelbindung zu (60) eintritt. Dagegen ist in (61) eine Überlappung mit  $\pi$ -Elektronen-Orbitalen geometrisch unmöglich, weshalb die Solvolyse relativ zum *exo*-2-Norbornyltosylat kaum beschleunigt ist und zu dem für ein 2-Norbornyl-System typischen Produkt (62) einer Wagner-Meerwein-Umlagerung führt; ähnlich reagiert (63) zu (64)<sup>[90]</sup>.



[86] H. C. Brown u. H. M. Bell, J. Amer. chem. Soc. 85, 2324 (1963).

[87] P. R. Story, J. Amer. chem. Soc. 83, 3347 (1961).

[88] H. Tanida, T. Tsuji u. T. Irie, J. Amer. chem. Soc. 88, 864 (1966).

[89] A. Diaz, M. Brookhart u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 88, 3133 (1966).

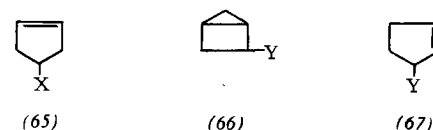
[90] C. H. DePuy, J. A. Ogawa u. J. C. McDaniel, J. Amer. chem. Soc. 83, 1668 (1961).

Auch bei Bicyclo[2.2.2]octenyl- und Bicyclo[3.2.1]octenyl-Verbindungen sind kinetische Nachbargruppeneffekte und Homoallyl-Umlagerungen beobachtet worden<sup>[1a]</sup>. Im allgemeinen sind die entstehenden tricyclischen Cyclopropan-Verbindungen thermodynamisch weniger stabil. Über weitere verwandte Systeme wurde berichtet<sup>[1a]</sup>.

### Umlagerungen monocyclischer Homoallyl-Verbindungen

Die Abhängigkeit der Nachbargruppenwirkung von der Stereochemie und die Spannungen der Systeme machen sich auch bei einfacher gebauten cyclischen Homoallyl-Verbindungen sowie bei den daraus entstehenden Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivaten bemerkbar.

Im niedersten Homologen der 3-Cycloalkenyl-Verbindungen, dem 3-Cyclopentenyl-System (65), tritt keine Homoallyl-Umlagerung zum Bicyclo[2.1.0]pentyl-System (66) ein. Die fehlende Nachbargruppenwirkung der Doppelbindung, die bedingt ist durch die ebene Konformation des Cyclopenten-Ringes, wird auch durch die geringe Solvolysengeschwindigkeit von (65), X = Br oder ONs<sup>[\*]</sup>, im Vergleich zu entsprechenden Cyclopentyl-Derivaten angezeigt<sup>[62, 91]</sup>. Aus der Untersuchung verschiedener 3-Cyclopentenyl-Derivate (65), X = Br, OTs oder ONs, geht hervor,



daß bei der Solvolyse überwiegend 2-Cyclopentenyl-Verbindungen (67) entstehen<sup>[62, 92]</sup>. Da die Doppelbindung zur sich bildenden positiven Ladung eine für die Überlappung der Orbitale ungünstige Lage hat, kommt es zur Stabilisierung durch Hydridverschiebung. Bei einer Solvolyse mit komplexen Anionen, etwa bei der Umsetzung von 3-Cyclopentenyl-tosylat (65), X = OTs, mit LiAlH<sub>4</sub> oder NaBH<sub>4</sub>, kann dagegen in geringer Menge auch eine instabile Zwischenstufe in Form des Bicyclopentans (66), Y = H, abgefangen werden<sup>[92]</sup>.

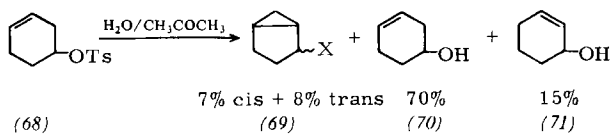
Das 3-Cyclohexenyl-Carbeniumion kann bereits eine Konformation einnehmen, die dem Modell der Homoallyl-Resonanz (siehe S. 712) angenähert ist, wodurch die Umlagerung erleichtert werden sollte. Hanack und Mitarbeiter fanden bei der Acetolyse des 3-Cyclohexenyl-tosylates (68) im Vergleich zum Cyclohexyl-tosylat nicht nur eine Erhöhung der Solvolysengeschwindigkeit, sondern isolierten bei der Acetolyse und Hydrolyse auch die erwarteten Bicyclo[3.1.0]hexyl-Verbindungen (69)<sup>[41, 93]</sup>.

[\*] ONs =  $\beta$ -Naphthalinsulfonat.

[91] P. D. Bartlett u. M. C. Rice, J. org. Chemistry 28, 3351 (1963).

[92] Vgl. M. Hanack, Angew. Chem. 77, 624 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965).

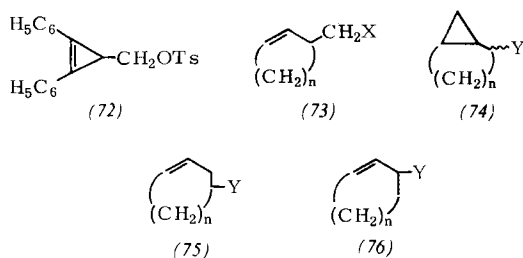
[93] M. Hanack u. P. Ch. Krause, unveröffentlicht.



Die Abhängigkeit der Dreiring-Carbeniumionen-Wechselwirkung von der räumlichen Lage des Dreiringes ist bei den Bicyclo[3.1.0]hexyl-Derivaten (69) nur wenig ausgeprägt. Das *cis*-Bicyclo[3.1.0]hex-2-yl-*p*-nitrobenzoat (69),  $X = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ , hydrolysiert nur 1,5-mal schneller als das *trans*-Isomer<sup>[94]</sup>, beide jedoch nur unwesentlich langsamer als das Methylcyclopropylcarbinyl-*p*-nitrobenzoat (37),  $R = \text{CH}_3$ ,  $X = p\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$ , bei dem sich die optimale Konformation für eine Nachbargruppenwirkung des Dreiringes einstellen kann<sup>[66]</sup>. Die Hydrolyse von (69) verläuft nicht stereospezifisch, sondern ergibt ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol<sup>[94]</sup>.

Infolge ihrer größeren konformativen Beweglichkeit können 3-Cycloheptenyl- (75),  $n = 3$ , und 3-Cyclooctenyl-Derivate (75),  $n = 4$ , die für eine Homoallyl-Resonanz notwendige Geometrie (siehe S. 712) nahezu vollständig verwirklichen. Wie *Cope* und Mitarbeiter gezeigt haben<sup>[95]</sup>, solvolysieren Derivate dieser Systeme erheblich schneller als entsprechende Cyclohexenyl-Verbindungen und unter weitgehender Umlagerung zu den *cis-trans*-isomeren bicyclischen Derivaten (74).

Auch bei 2-Cycloalkenylmethyl-Verbindungen tritt bei kleinen Ringen keine Homoallyl-Umlagerung ein. So lagert sich weder das 2,3-Diphenyl-2-cyclopropenylmethyl- (72)<sup>[96]</sup> noch das 2-Cyclobutenylmethyl-tosylat<sup>[97]</sup> (73),  $n = 1$ ,  $X = \text{OTs}$ , in die entsprechenden bicyclischen Verbindungen um, sondern es überwiegen Ringerweiterungsprodukte, wie z. B. die Bildung der isomeren Cyclopentenole (75),  $n = 1$ ,  $Y = \text{OH}$ , und (76),  $n = 1$ ,  $Y = \text{OH}$ , bei der Hydrolyse von (73),  $n = 1$ ,  $X = \text{OTs}$ , zeigt. Die im Vergleich zum Cyclobutenylmethyl-tosylat um den Faktor 3 geringere Acetolysegeschwindigkeit des Cyclobutenylmethyl-tosylates<sup>[97]</sup> ist wiederum aus der ungünstigen Lage des C-Atoms mit der funktionellen Gruppe zur Doppelbindung verständlich. Eine weitere Vergrößerung



des Ringes im 2-Cycloalkenylmethyl-System (73) läßt die Homoallyl-Umlagerung gegenüber der Ringerweiterung überwiegen. 2-Cyclopentenylmethyl-Derivate (73),  $n = 2$ ,  $X = \text{OTs}$  oder  $\text{NH}_2$ , lagern sich bei der Solvolyse bzw. Desaminierung zu den stereoisome-

[94] M. Hanack u. H. Allmendinger, unveröffentlicht.

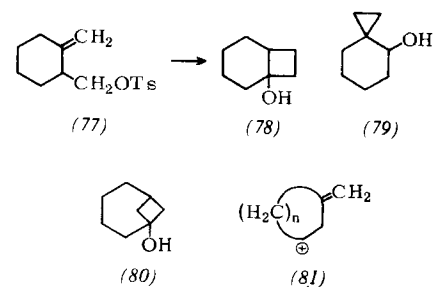
[95] Zusammenfassung: A. C. Cope, M. M. Martin u. M. A. McKervey, *Quart. Rev.* 20, 119 (1966).

[96] R. Breslow, J. Lockhart u. A. Small, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2793 (1962).

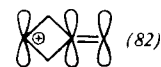
[97] M. Hanack u. K. Riedlinger, *Chem. Ber.* 100, 2107 (1967).

ren Bicyclo[3.1.0]hexyl-Verbindungen (74),  $n = 2$ , um 3-Cyclohexenyl-Derivate werden besonders in schwach nucleophilen Lösungsmitteln erhalten<sup>[17]</sup>. Die aus der größeren Beweglichkeit der Systeme (73) mit  $n = 2$  resultierende Nachbargruppenwirkung der Doppelbindung zeigt sich auch in der Kinetik; (73),  $n = 2$ ,  $X = \text{ONs}$ , acetolysiert 10-mal schneller als das gesättigte Cyclopentylmethyl-naphthalin-sulfonat<sup>[17]</sup>.

Im Methylencyclohexenylcarbinyl-tosylat (77) kann das C-Atom mit der funktionellen Gruppe die axiale Lage einnehmen, wodurch die sterischen Voraussetzungen für eine Homoallyl-Umlagerung gegeben sind. Bei der Hydrolyse von (77) entsteht neben (78) auch (79), das aus dem (78) entsprechenden Bicyclo[4.2.0]octyl-Kation durch Isomerisierung zum (79) entsprechenden Spirooctyl-Kation gebildet wird<sup>[18]</sup>. Einer weiteren Komponente wurde die Struktur (80) zugeordnet. Ihre Bildung läßt sich dadurch erklären, daß auch hier neben der Homoallyl-Umlagerung eine Ringerweiterung zum Ion (81) eintritt, das sich dann zum Bicyclo[4.1.1]-System (80) umlagert.



3-Methylencycloalkyl-Derivate, die direkt zum Carbeniumion (81) führen, sind bisher nur wenig untersucht worden. Am 3-Methylencyclobutyl-Kation (82) zeigt sich besonders deutlich, daß für die Reaktivität einer Homoallyl-Verbindung die Lage der *p*-Orbitale der Doppelbindung und des vakanten Orbitals des Carbeniums ausschlaggebend sind. In (82) stehen diese parallel, so daß eine  $\sigma$ -Überlappung unmöglich ist. Dementsprechend solvolysiert das 3-Methylencyclobutyl-bromid 160-mal langsamer als das 3-Butenylbromid, und die Desaminierung von 3-Methylencyclobutyl-amin verläuft ohne Umlagerung<sup>[98]</sup>.

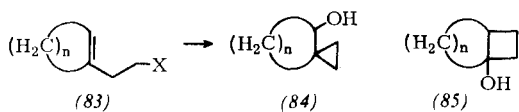


Die durch sterische Effekte nur wenig beeinflussten 1-Cycloalkenyläthyl-Derivate (83) gehören zu den wenigen Fällen, bei denen sich Cyclopropan- und Cyclobutan-Verbindungen gleichzeitig bilden. Wie *Hanack* und *Schneider*<sup>[99]</sup> zeigten, lassen sich dadurch mit guten Ausbeuten sowohl Spirocyclopropan- (84) als auch kondensierte Cyclobutan-Derivate (85) erhalten. Die bisher vorwiegend unter mechanistischen Gesichtspunkten studierte Umlagerung von Homoallyl-Verbindungen besitzt hier auch präparative Bedeutung. Die Hydrolyse von 1-Cyclohexenyläthyl-tosylat (83),

[98] E. F. Kiefer u. J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 784 (1962).

[99] M. Hanack u. H.-J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 686, 8 (1965).

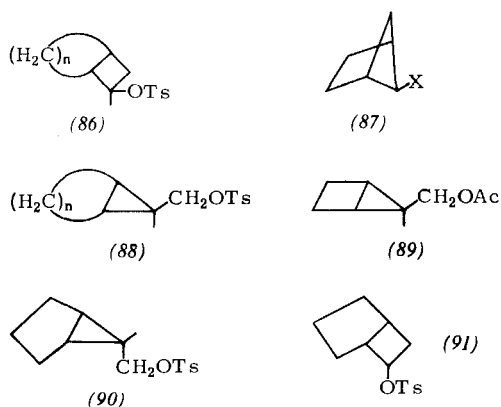
$n = 4$ ,  $X = OTs$ , ergibt mit 50% Ausbeute Spiro[2.4]octan-1-ol (84),  $n = 4$ , die Desaminierung von (83),  $n = 4$ ,  $X = NH_2$ , durch säurekatalysierte sekundäre Umlagerung des ebenfalls gebildeten (84),  $n = 4$ , mit 50% Ausbeute das Bicyclo[4.2.0]octan-1-ol (85),  $n = 4$ .



Neben 1-Cyclopentyläthyl-Derivaten<sup>[99, 100]</sup> wurden auch entsprechende mittlere Ringe dieser Umlagerung unterworfen, wobei die bisher teilweise nur als Kohlenwasserstoffe bekannten Spiroverbindungen und Vierringe enthaltenden Bicyclen erhalten wurden<sup>[101]</sup>.

### Kondensierte Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Verbindungen

Bei diesen vorwiegend von *Wiberg* und Mitarbeitern untersuchten Systemen wird besonders deutlich, daß die Bildung eines nichtklassischen Kations an strukturelle und sterische Bedingungen gebunden ist. *exo*-Bicyclo[2.2.0]hex-2-yl-tosylat (86),  $n = 2$ , ergibt bei der Acetolyse nicht die für eine Cyclobutyl-Verbindung typische Umlagerung zum Cyclopropylmethyl-System, sondern es werden neben anderen Produkten überwiegend *exo*-Bicyclo[2.1.1]hexyl-Derivate (87),  $X = OTs$  oder  $OAc$ , isoliert<sup>[102, 103]</sup>. Die starre, planare Verknüpfung der beiden Vierringe verhindert die Bildung eines Bicyclobutonium-Ions. Dementsprechend kann auch die isomere Verbindung (88),  $n = 2$ , die ohne Umlagerung zu (89) acetolysiert, nicht über dieses Ion reagieren. Da die Solvolyse von (88) so schnell verläuft wie die von Cyclopropylmethyltosylat,



[100] *W. D. Closson u. G. T. Kwiatkowski*, *Tetrahedron* 21, 2779 (1965).

[101] *H. Schneider-Berndlöhr, R. Hüttinger, H.-J. Schneider u. M. Hanack*, unveröffentlicht.

[102] [a] *K. B. Wiberg u. A. J. Ashe III*, *Tetrahedron Letters* 1965, 4245; [b] *R. N. McDonald u. C. E. Reineke*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3020 (1965).

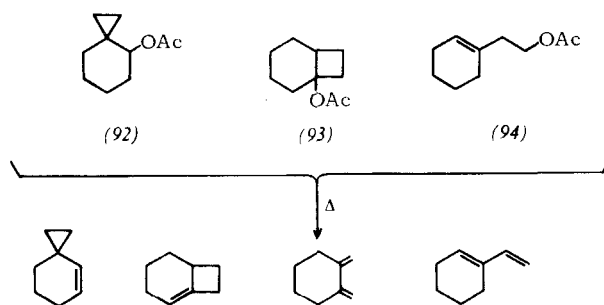
[103] [a] *K. B. Wiberg u. A. J. Ashe III*, *Tetrahedron Letters* 1965, 1553; [b] *F. Th. Bond u. L. Scerbo*, *Tetrahedron Letters* 1965, 4255.

ist der Schluß naheliegend, daß auch hier der Cyclopropanring das Carbeniumion stabilisiert.

*Exo*- und *endo*-Bicyclo[3.1.0]hex-6-ylmethyl-tosylat (88),  $n = 3$ , und (90) acetolysieren mit etwa gleicher Geschwindigkeit, aber zu verschiedenen Produkten<sup>[103]</sup>. Während das *exo*-Tosylat (88),  $n = 3$ , die gleichen Produkte liefert wie das *exo*-Tosylat (86),  $n = 3$ <sup>[104]</sup>, kann das *endo*-Isomer (90) nicht dasselbe Bicyclobutonium-Ion wie (91) bilden. Die Acetolyse von (90) und (91) führt daher zu verschiedenen Produkten.

### Umlagerungen bei Pyrolysereaktionen

Die Umlagerungen von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Systemen ineinander wurden bisher nur bei typischen Carbeniumionen-Reaktionen wie Solvolysen oder Desaminierungen besprochen. Sie wurden kürzlich jedoch auch bei der Pyrolyse von Carbonsäureestern der Struktur (92), (93) und (94) beobachtet<sup>[105]</sup>, die nicht nur die strukturgleichen Olefine, sondern auch isomere Kohlenwasserstoffe ergab.



Diese Produkte zeigen ebenso wie die Kinetik der Pyrolyse<sup>[105]</sup>, daß auch die Pyrolyse von Carbonsäureestern nach einem ionischen Mechanismus verlaufen kann, wenn durch Nachbargruppenwirkung oder auch sterische Einflüsse (z. B. bei tertiären Estern) die Bildung eines Carbeniumions erleichtert wird. Die starke Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung deutet auf die Beteiligung mehrerer Parallelreaktionen<sup>[105]</sup>.

### Allen-Verbindungen

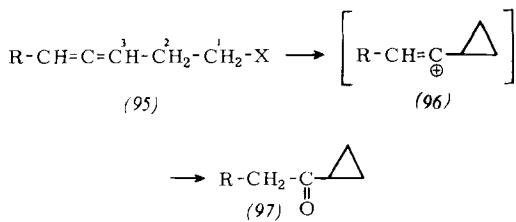
Die den Homoallyl-Verbindungen ähnlichen Allen-Derivate der Struktur (95) können ebenfalls unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten cyclisieren, obwohl dabei als Zwischenstufe ein Vinyl-Kation (96) durchlaufen werden muß<sup>[106]</sup>. Bei der Solvolyse von (95),  $R = H$  oder Alkyl,  $X = ONs$ , entstehen überwiegend die Cyclopropylketone (97); bei 1- oder 3-

[104] *F. F. Nelson*, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1960.

[105] *M. Hanack, H. Schneider-Berndlöhr u. H.-J. Schneider*, *Tetrahedron* 23, 2195 (1967).

[106] *M. Hanack u. J. Häffner*, *Tetrahedron Letters* 1964, 2191; *M. Hanack u. J. Häffner*, *Chem. Ber.* 99, 1077 (1966).

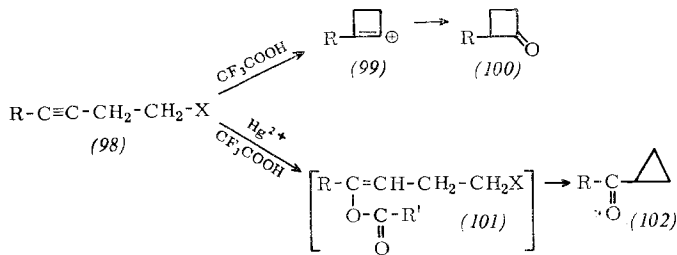
substituierten Allenen wurden auch Cyclobutyl-Verbindungen gefunden [107].



Die direkte Beteiligung einer Allen-Doppelbindung an der Carbeniumionen-Reaktion wurde durch kinetische Untersuchungen nachgewiesen [106, 108].

### Acetylen-Verbindungen

Eine interessante und präparativ wertvolle Cyclisierungsreaktion findet man bei Acetylen-Derivaten der Struktur (98), R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, X = m-SO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>. Bei Verwendung von Lösungsmitteln geringer Nucleophilie und hoher Ionisierungsstärke tritt bei der Solvolyse eine praktisch quantitative Umlagerung zu α-Alkylcyclobutanonen (100) ein [109, 110].



Phenyl-3-butinyl-sulfonate (98), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = OSO<sub>2</sub>R, solvolysieren vorwiegend zum Phenyl-cyclopropylketon, doch entstehen daneben auch andere Produkte. Äthoxy-3-butinyl-tosylat (98), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, X = OTs, lagert sich bei der Hydrolyse zum Teil in Cyclopropan-carbonsäure-äthylester um [111]. Die Cyclisierung von (98), R = Alkyl, erfolgt vermutlich

[107] M. Bertrand u. M. Santelli, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 259, 2251 (1964).

[108] A. R. Ballentine, R. S. Bly u. S. U. Koock, Abstracts 152. Meeting Amer. chem. Soc., New York, Sept. 1966, Section S.

[109] M. Hanack, J. Häffner u. I. Herterich, Tetrahedron Letters 1965, 875.

[110] M. Hanack u. I. Herterich, Tetrahedron Letters 1966, 3847.

[111] M. Hanack u. W. Kaiser, unveröffentlicht.

unter direkter Beteiligung der Dreifachbindung und wie bei den Allen-Derivaten unter Bildung eines Vinyl-Kations (99). Dafür spricht, daß die Acetylen-Derivate (98), R = Alkyl, trotz des starken induktiven Effektes der Dreifachbindung nur wenig langsamer solvolysieren als entsprechende gesättigte Verbindungen. Die Bildung der Cyclobutanone (100) könnte prinzipiell auch durch Addition des Solvens an die Dreifachbindung und anschließende Homoallyl-Umlagerung erklärt werden. Bei Zusatz von Hg<sup>2+</sup>-Salzen, die bekanntlich die Addition an die Dreifachbindung katalysieren, liefert die Solvolyse von (98), R = Alkyl, über (101), R = Alkyl, überwiegend Cyclopropylketone (102), R = Alkyl. Das deutet darauf hin, daß bei der nichtkatalysierten Solvolyse von (98), R = Alkyl, der Reaktionsweg über eine direkte Beteiligung der Dreifachbindung eingeschlagen wird [112].

### Schluß

Der hier gegebene Überblick über die Reaktionen von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Verbindungen mußte sich auf ausgewählte typische Beispiele beschränken. Die große Zahl von Veröffentlichungen auch aus neuester Zeit läßt erkennen, daß dieses Gebiet noch nicht als abgeschlossen gelten kann. Im Rahmen dieser Zusammenfassung wurden nur kationische Reaktionen behandelt. Zahlreiche Arbeiten z. B. aus dem Steroidgebiet [1d] wurden ebenso wenig berücksichtigt wie die interessanten Umlagerungen von Carbanionen, Radikalen und Carbenen [1a]. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Cyclisierungsreaktionen unter Beteiligung einer Doppelbindung nicht nur bei Homoallyl-Verbindungen, sondern auch bei anderen ungesättigten Systemen beobachtet wurden [1i, 113].

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei auch hier an dieser Stelle für die Unterstützung der eigenen Arbeiten gedankt, die von Helmut Allmendinger, Heinz Eggensperger, Klaus Görler, Jürgen Häffner, Inge Herterich, Rudolf Hüttlinger, Sungzong Kang, Wolfgang Keberle, Karl Riedlinger, Hans-Jörg Schneider, Helga Schneider-Bernlöhr und Volker Vött ausgeführt wurden.*

Eingegangen am 27. Juni 1966,  
in veränderter Fassung am 23. Februar 1967 [A 586]

[112] M. Hanack, I. Herterich u. V. Vött, unveröffentlicht.

[113] P. D. Bartlett, Liebigs Ann. Chem. 653, 45 (1962).