

Umlagerung cyclischer Allylcarbinyl-Anionen: Ringverengung auf Grund von Stabilitätsunterschieden zwischen primären und sekundären Grignard-Verbindungen

Adalbert Maercker*)* und Reinhart Geuß

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg*,
D-8520 Erlangen, Henkestr. 42

Eingegangen am 17. Oktober 1972

Die Allylcarbinyl-Grignard-Verbindungen **14**, **16** und **17** wurden dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Umlagerung untersucht. Während 3-Cyclopenten-1-ylmagnesiumbromid (**17**) in der Hitze ohne umzulagern unter Bildung von 2,4-Cyclopentadien-1-ylmagnesiumbromid (**42**) zersetzt wird, lagern sich **14** und **16** ineinander um, wobei das Gleichgewicht stark auf der Seite der Fünfringverbindung **16** liegt. Mit Hilfe der markierten Verbindungen **48** und **51** läßt sich zeigen, daß dabei eine Bicyclo[3.1.0]hexan-Zwischenstufe durchlaufen wird, die sich jedoch im Gleichgewicht nicht nachweisen läßt. Als treibende Kraft für die Ringverengung wird der induktiv bedingte Stabilitätsunterschied zwischen primären und sekundären Grignard-Verbindungen verantwortlich gemacht, der sich zu etwa 3.7 kcal/mol (ΔH) abschätzen läßt. Die Gleichgewichtskonstante ist stark lösungsmittel- und konzentrationsabhängig, die Änderung wird durch die Entropie bestimmt. Bei den deuterierten Verbindungen **48** \rightleftharpoons **50** und **51** \rightleftharpoons **52** macht sich außerdem ein thermodynamischer sekundärer Isotopeneffekt bemerkbar, der ebenfalls von der Entropie abhängt. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist in Diäthyläther etwa 10 mal größer als in THF und steigt oberhalb von 0.7 mol/l linear mit der Konzentration an. Die Carbanionen-Umlagerung folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung und verläuft oberhalb 0.7 mol/l bimolekular, unterhalb vermutlich monomolekular.

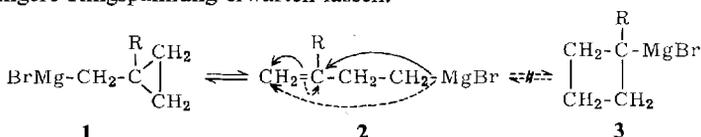
Rearrangement of Cyclic Allylcarbinyl Anions: Ring Contraction due to Differences in Stability between Primary and Secondary Grignard Reagents

The allylcarbinyl Grignard reagents **14**, **16**, and **17** have been synthesized and their ability to rearrange has been investigated. While 3-cyclopenten-1-ylmagnesium bromide (**17**) is decomposed upon heating without rearrangement to form 2,4-cyclopentadien-1-ylmagnesium bromide (**42**), **14** and **16** rearrange to each other with the establishment of an equilibrium in which the five-membered ring compound **16** is strongly favoured. By means of the labelled compounds **48** and **51** it is shown that rearrangement occurs *via* a bicyclo[3.1.0]-hexane intermediate, which however cannot be detected in the equilibrium. The driving force for the ring contraction is assigned to the inductively caused difference in stability between primary and secondary Grignard compounds, which can be estimated to be ca. 3.7 kcal/mole (ΔH). The equilibrium constant strongly depends on the solvent and on the concentration, the variations being entropy controlled. With the deuterated compounds

*) Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Karlsruhe, März 1969. Kurzmittel.: A. Maercker und R. Geuß, *Angew. Chem.* **82**, 938 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 909 (1970). Vgl. auch A. Maercker und R. Geuß, *Angew. Chem.* **83**, 288 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 270 (1971).

48 \rightleftharpoons 50 and 51 \rightleftharpoons 52 a thermodynamic secondary isotope effect is also observed, which again is entropy controlled. The rate of establishment of the equilibrium is found to be about 10 times higher in diethyl ether than in THF, and above 0.7 mole/l it increases linearly with the concentration. The carbanion rearrangement is found to be a first order process — above 0.7 mole/l bimolecular, at lower concentrations presumably monomolecular.

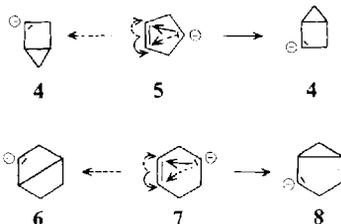
Allylcarbinyl-Anionen haben mit den entsprechenden Radikalen gemeinsam, daß sie sich bei Ring-Ketten-Umlagerungen ausschließlich mit dem kleineren Ring ins Gleichgewicht setzen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Umlagerungen, die über Carbonium-Ionen verlaufen, sind ausgehend von Allylcarbinyl-Anionen¹⁾ und Radikalen²⁾ niemals Cyclobutanderivate im Gleichgewicht beobachtet worden³⁾. Selbst das zu einem Cyclobutan-Ringschluß besonders geeignet erscheinende (2-Phenylallyl)carbinylmagnesiumbromid (**2**) (R = C₆H₅) steht ausschließlich im Gleichgewicht mit der instabilen Cyclopropylcarbinyl-Grignardverbindung **1** (R = C₆H₅), obwohl das 1-Phenylcyclobutyl-Anion **3** (R = C₆H₅) nachweislich stabil ist, wenn man es auf unabhängigem Weg darstellt^{1f)}. Für die kinetische Sperre des Gleichgewichts **2** \rightleftharpoons **3** hatten wir stereoelektronische Gründe in Erwägung gezogen^{1f)}. Wie Hill und Richey⁴⁾ nachgewiesen haben, befinden sich auch die höheren Homologen der Allylcarbinyl-Grignard-Verbindung **2** nur mit dem kleineren Ring im Gleichgewicht, d. h. 4-Pentylmagnesiumhalogenide z. B. nur mit Cyclobutylcarbinyl-Grignard-Verbindungen, obwohl die isomeren Cyclopentylverbindungen eine um etwa 20 kcal/mol geringere Ringspannung erwarten lassen.



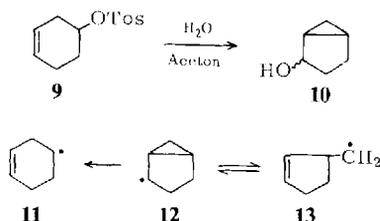
Von besonderem Interesse war nun die Frage, wie sich cyclische Allylcarbinyl-Anionen verhalten. Falls diese überhaupt zur Umlagerung in der Lage sind, so ist nämlich eine ausschließliche Bildung des kleineren Ringes hier gar nicht möglich;

- 1) 1a) M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Ruchardt und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2646 (1960). — 1b) M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon und J. D. Roberts, ebenda **88**, 1732 (1966). — 1c) A. Maercker und J. D. Roberts, ebenda **88**, 1742 (1966). — 1d) A. Maercker und K. Weber, Angew. Chem. **81**, 931 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 912 (1969). — 1e) Ph. Miginiac und B. Cousseran, J. Organometal. Chem. **28**, C5 (1971). — 1f) A. Maercker und K. Weber, Liebigs Ann. Chem. **756**, 20 (1972). — 1g) A. Maercker und K. Weber, ebenda **756**, 33 (1972). — 1h) A. Maercker und K. Weber, ebenda **756**, 43 (1972).
- 2) 2a) E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1987 (1961). — 2b) L. K. Montgomery und Mitarbb. ebenda **89**, 923, 934, 3050, 6556 (1967). — 2c) T. A. Halgren, M. E. H. Howden, M. E. Medof und J. D. Roberts, ebenda **89**, 3051 (1967). — 2d) J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, ebenda **91**, 1877 (1969).
- 3) Übersichten: 3a) D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Kapitel 6, Academic Press, New York 1965. — 3b) M. Hanack und H.-J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch. **8**, 554 (1967).
- 4) 4a) E. A. Hill, H. G. Richey, jr. und T. C. Rees, J. org. Chemistry **28**, 2161 (1963). — 4b) H. G. Richey, jr. und T. C. Rees, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4297. — 4c) E. A. Hill, R. J. Theissen, A. Doughy und R. Miller, J. org. Chemistry **34**, 3681 (1969). — 4d) E. A. Hill und H.-R. Ni, ebenda **36**, 4133 (1971). — 4e) W. C. Kossa, jr., T. C. Rees und H. G. Richey, jr., Tetrahedron Letters [London] **1971**, 3455.

denn jedes theoretisch denkbare bicyclische Anion, z. B. **4**, **6** oder **8**, enthält notwendigerweise stets sowohl ein Cycloalkylcarbinyl-System (kleinerer Ring) als auch gleichzeitig ein Cycloalkyl-Anion (größerer Ring).



Während aus dem doppelten Allylcarbinyl-Anion **5** prinzipiell nur ein bicyclisches Anion hervorgehen kann, nämlich das stark gespannte Bicyclo[2.1.0]-Anion **4** mit Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyl-Funktionen, sind bei dem kombinierten Allylcarbinyl- und 4-Pentenyl-Anion **7** formal zwei Möglichkeiten zum intramolekularen nucleophilen Angriff an der Doppelbindung denkbar, wobei allerdings die Ringspannung im Bicyclo[2.2.0]-Anion **6** (gleichzeitig Cyclobutylcarbinyl- und Cyclobutyl-Anion) um mindestens 20 kcal/mol höher liegen dürfte als beim Bicyclo[3.1.0]-Anion **8** (Cyclopropylcarbinyl- und Cyclopentyl-Anion). Die Umwandlung von **7** in **6** ist daher ebenso wie die von **5** in **4** wegen der erheblichen Ringspannung (jeweils ca. 55 kcal/mol⁵⁾ im Bicyclus von vornherein unwahrscheinlich. Sie wurde auch bei den entsprechenden Carbonium-Ionen^{3b,6)} nie beobachtet.



Bei der Hydrolyse von 3-Cyclohexen-1-yltosylat (**9**) entstehen unter kinetischer Kontrolle 7% *cis*- und 7% *trans*-Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol (**10**)^{3b)}. Das 3-Cyclohexen-1-yl-Radikal (**11**) lagert dagegen nicht um⁷⁾. Vielmehr wandelt sich das Bicyclo[3.1.0]hexyl-Radikal **12**, das sich im Gleichgewicht mit dem 2-Cyclopenten-1-ylmethyl-Radikal **13** befindet, irreversibel in **11** um^{8,9)}.

5) S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, M. J. Hickey und R. H. Boyd, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3109 (1970).

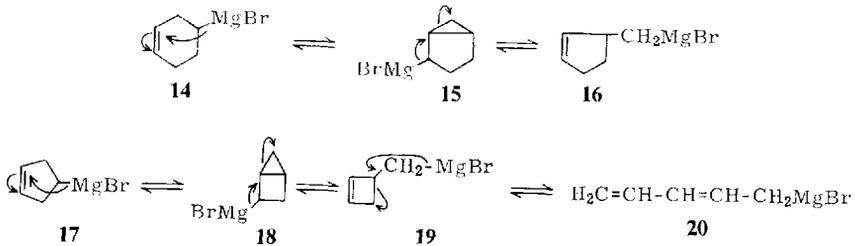
6) 6a) P. D. Bartlett und M. R. Rice, J. org. Chemistry **28**, 3351 (1963). — 6b) M. Hanack, Angew. Chem. **77**, 624 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 603 (1965). — 6c) M. Hanack und W. Keberle, Chem. Ber. **96**, 2937 (1963).

7) J. W. Wilt und A. A. Levin, J. org. Chemistry **27**, 2319 (1962).

8) L. H. Slaugh, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1522 (1965).

9) P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton und W. R. Kindley, J. org. Chemistry **33**, 1448 (1968).

Die Chancen für eine Umwandlung der Grignard-Verbindung **14** unter Gleichgewichtsbedingungen in **15** waren daher gering, zumal auch die Weiterreaktion zu **16** mit einer erheblichen Zunahme an Ringspannung gegenüber **14** verbunden ist. Noch unwahrscheinlicher erschien die Möglichkeit zur Umlagerung von 3-Cyclopenten-1-ylmagnesiumbromid (**17**), da die spekulativen Zwischenstufen **18** und **19** auf dem Weg zur mesomeriestabilisierten 2,4-Pentadienyl-Grignard-Verbindung **20** eine besonders hohe Ringspannung erwarten lassen.



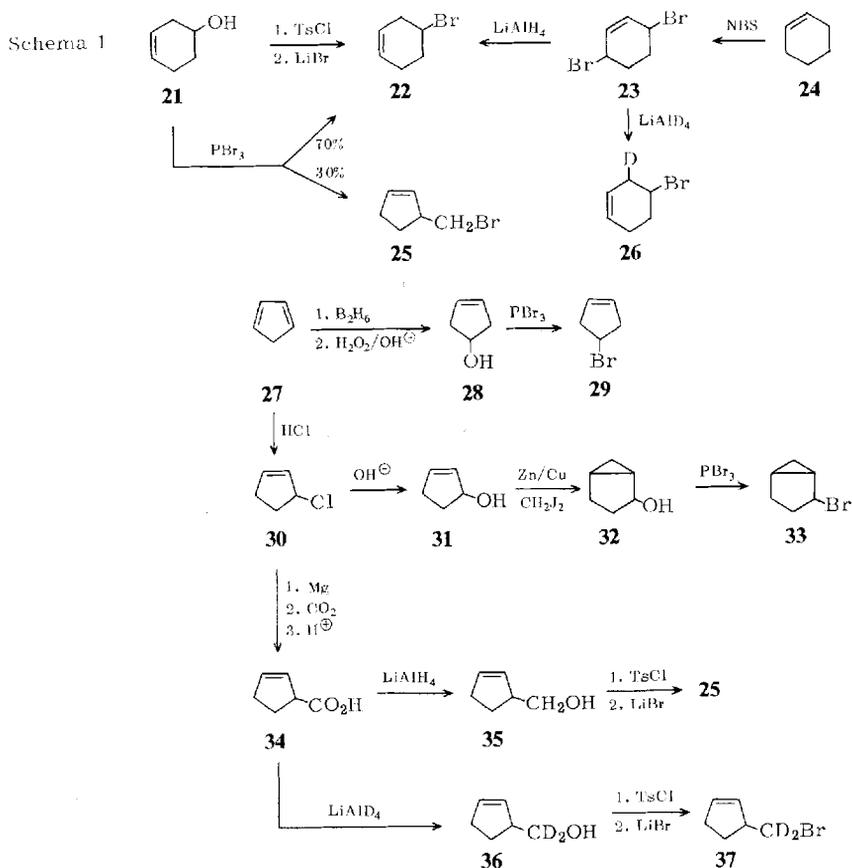
Ausgangsverbindungen

Die für die Darstellung der Grignard-Verbindungen **14**–**17** benötigten Ausgangsverbindungen **22**, **33**, **25** und **29** sowie die deuterierten Bromverbindungen **26** und **37** wurden nach bekannten Verfahren hergestellt (Schema 1). Während bei der Umsetzung von **21** mit Phosphortribromid zu 30% Isomerisierung eintrat, verlief die Überführung von **28** in **29** erwartungsgemäß ohne Schwierigkeit. Überraschenderweise gelang auch die Umwandlung von **32** in **33** mit Phosphortribromid ohne nennenswerte Isomerisierung. Zur Reindarstellung der Bromverbindungen **22**, **25** und **37** hat sich die Tosylatmethode bewährt. Die Umsetzung von **23** mit Lithiumalanat bzw. Lithiumaluminiumdeuterid nach S_N2' ist von erheblichen Nebenreaktionen begleitet. Als weitere Produkte konnten das entsprechende Allylbromid (S_N2 -Reaktion) und 1,3-Cyclohexadien (1,4-Eliminierung) identifiziert werden. Interessanterweise waren bei Verwendung von Lithiumaluminiumdeuterid wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich. Die Darstellung von **28** erfolgte nach einem Eintopfverfahren, bei dem Diboran im Reaktionsgefäß entwickelt wurde. Eine getrennte Darstellung des Diborans brachte keine Vorteile¹⁰⁾. Bei der Hydrolyse von **30** mußte besonders darauf geachtet werden, daß die örtliche Wasserstoffionenkonzentration so gering wie möglich blieb, da sonst hauptsächlich der entsprechende Äther entstand. Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Darstellung von **32** nach Simmons-Smith, da das überschüssige Methyljodid durch fraktionierte Destillation nicht vollständig abzutrennen war und die Zersetzung mit Natriummethylat in methanolischer Lösung¹¹⁾ nicht zum Ziel führte, wie dies auch schon von *Dauben*¹²⁾ selbst in einem anderen Fall festgestellt worden war. Die Entfernung des unverbrauchten Methyljodids gelang aber schließlich durch Zugabe von metallischem Magnesium nach Ablauf der Simmons-Smith-Reaktion; im Verlauf mehrerer Stunden hatte das Methyljodid quantitativ mit dem Magnesium reagiert.

¹⁰⁾ R. Geuß, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1968.

¹¹⁾ W. G. Dauben und G. H. Berezin, J. Amer. chem. Soc. **85**, 468 (1963).

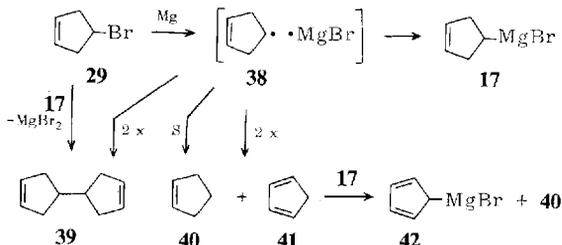
¹²⁾ W. G. Dauben und R. E. Wolf, J. org. Chemistry **35**, 374 (1970).



3-Cyclopenten-1-ylmagnesiumbromid (17)

a) *Nebenreaktionen bei der Darstellung*: Um Nebenreaktionen weitgehend zu vermeiden, wurde bei der Darstellung sämtlicher Grignard-Verbindungen auf völligen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet. Dennoch waren im NMR-Spektrum von 3-Cyclopenten-1-ylmagnesiumbromid (17) sowohl in Diäthyläther als auch in Tetrahydrofuran (THF) eindeutig drei Nebenprodukte nachweisbar: Cyclopenten (40), Cyclopentadien (41) und 2,4-Cyclopentadien-1-ylmagnesiumbromid (42). Nach Zugabe von 41 entstand auf Kosten der ursprünglichen Grignard-Verbindung 17 allmählich weiteres 42 und 40 im Verhältnis 1:1. Das Ausmaß der Nebenreaktionen war im wesentlichen unabhängig vom Lösungsmittel. Die Maximalausbeute an 17 betrug 75%. Der Anteil von 42 – maximal 15% – lag interessanterweise stets in der gleichen Größenordnung wie der eines weiteren Nebenproduktes, bei dem es sich nach dem NMR-Spektrum vermutlich um das Wurtz-Kopplungsprodukt, 1,1'-Bi-3-cyclopenten (39), handelt. All diese Nebenreaktionen bei der Darstellung von 17 sind in Einklang mit intermediär auftretenden 3-Cyclopenten-1-yl-Radikalen (38), die teils dimerisieren, teils disproportionieren oder mit dem Lösungsmittel reagieren.

Das bei der Disproportionierung neben Cyclopenten (**40**) entstehende Cyclopentadien (**41**) wird schließlich vom Hauptprodukt **17** metalliert, wobei neben **42** weiteres **40** entsteht. Das Auftreten von Radikalen bzw. Radikalpaaren während der Grignard-Bildung ist inzwischen hinreichend gesichert^{1b,13-16}.



S = Solvens

Der hohe Anteil an Kopplungsprodukt **39** (42%) in einem Ansatz mit Unterschub Magnesium zeigt, daß für die Wurtz-Kopplung auch eine Reaktion von **17** mit **29** in Betracht gezogen werden muß, wobei ebenfalls Radikale als Zwischenstufe auftreten dürften¹⁷.

b) *Umlagerungsversuche und Zersetzung*: Die Grignard-Lösungen **17** in Diäthyläther oder THF sind bei Raumtemperatur wochenlang stabil. Selbst nach vierzehntägigem Erhitzen auf 80° sind keinerlei Veränderungen im NMR-Spektrum festzustellen. Nach weiteren 10 Tagen bei 120° trat Zersetzung ein, ohne daß es zuvor zur Umlagerung gekommen war. Dies war zu erwarten: Es läßt sich abschätzen, daß **17** um etwa 30 kcal/mol stabiler ist als **18**¹⁰. Da andererseits die Aktivierungsenergie der Ringöffnung von Cyclopropylmethyl-Grignard-Verbindungen mit etwa 20 kcal/mol anzusetzen ist¹⁸), müßte man für die Reaktion $17 \rightarrow 18$ mit einer Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 50 kcal/mol rechnen.

Das NMR-Spektrum der weitgehend zersetzten Lösung von **17** in THF zeigt, daß mit Ausnahme von Äthylen, das in untergeordnetem Maße durch Zersetzung des Lösungsmittels entsteht^{1g,4c,19}), dieselben Produkte gebildet werden, wie sie auch schon bei der Darstellung von **17** gefunden worden waren, nämlich 2,4-Cyclopentadien-1-ylmagnesiumbromid (**42**) und Cyclopenten (**40**), manchmal auch etwas Cyclopentadien (**41**). Das primär gebildete **41** dürfte jedoch hier nicht durch Disproportionierung von 3-Cyclopenten-1-yl-Radikalen (**38**) entstanden sein, sondern direkt aus **17** durch Abspaltung von Magnesiumhydrid, das sich allerdings wegen seiner Unlöslichkeit in ätherischen Solventien dem Nachweis entzog. Auch die Überführung mit Aluminiumchlorid in Magnesiumalanat²⁰), das sich durch die Umwandlung von

¹³ C. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. **95**, 1197 (1962).

¹⁴ H. M. Walborsky und A. E. Young, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3288 (1964).

¹⁵ H. M. Walborsky und M. S. Aronoff, J. organometal. Chem. **4**, 418 (1965).

¹⁶ H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Letters [London] **1972**, 281.

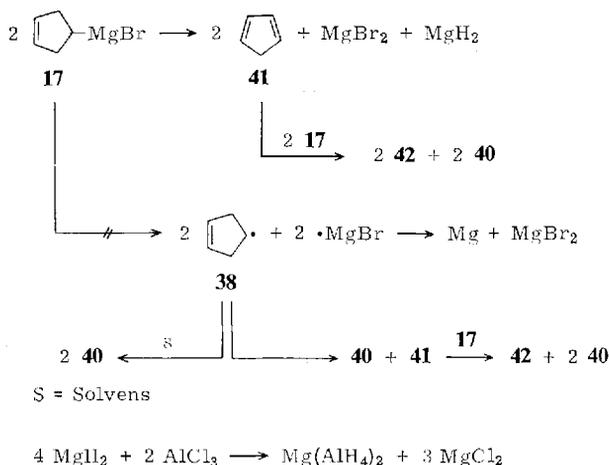
¹⁷ Vgl. H. R. Ward, R. G. Lawler und T. A. Marzilli, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 521.

¹⁸ D. J. Patel, C. L. Hamilton und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5144 (1965).

¹⁹ E. A. Hill, J. org. Chemistry **31**, 20 (1966).

²⁰ E. Wiberg und R. Bauer, Z. Naturforsch. **5b**, 397 (1950); Z. Naturforsch. **7b**, 131 (1952).

Aceton in Isopropylalkohol zu erkennen gegen sollte, mißlang selbst mit einem authentischen Präparat ²¹⁾ — in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Plesek* ²²⁾, der ebenfalls keinerlei reduzierende Eigenschaften einer Mischung aus Magnesiumhydrid und Aluminiumchlorid gegenüber Aceton feststellen konnte.



Gegen die homolytische Aufspaltung der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung bei der Pyrolyse von **17** spricht die Abwesenheit von elementarem Magnesium unter den Reaktionsprodukten ¹⁹⁾. Außerdem sollten in diesem Falle pro Molekül **42** mindestens zwei Moleküle **40** entstehen, was nicht der Fall war. Interessanterweise erfolgt die Zersetzung schon bei Raumtemperatur, wenn man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Selbst wenn man die Lösung nur auf die Hälfte einengt, ist bereits Zersetzung nachweisbar. Dasselbe gilt für die Dialkylmagnesiumverbindung, die aus **17** durch Zugabe von Dioxan erhältlich ist.

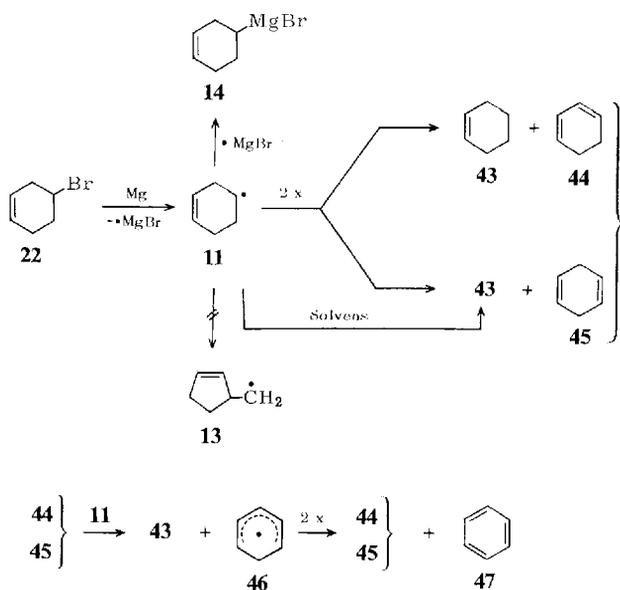
3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (**14**)

a) *Nebenreaktionen bei der Darstellung*: Für das bei der Grignardierung primär entstehende 3-Cyclohexen-1-yl-Radikal (**11**) lassen sich theoretisch hier drei Disproportionierungsprodukte voraussagen ⁸⁾: Cyclohexen (**43**), 1,3-Cyclohexadien (**44**) und 1,4-Cyclohexadien (**45**). Alle drei Produkte ließen sich NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch nachweisen. Eine nachträgliche Metallierung der Cyclohexadiene durch 3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (**14**) erfolgt nicht ²³⁾, wohl aber der Angriff eines weiteren Radikals, vermutlich unter Bildung des Cyclohexadienyl-Radikals **46**, das bei der Disproportionierung Benzol liefert, das ebenfalls nachweisbar war.

²¹⁾ Magnesiumhydrid, dargestellt durch Pyrolyse von Diäthylmagnesium, wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. *J. Langer*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, zur Verfügung gestellt.

²²⁾ *J. Plesek* und *S. Hermanek*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **31**, 3060 (1966), C. A. **65**, 14809c (1966).

²³⁾ Dies wurde nur beim Erhitzen in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) beobachtet.



Bei der Vielfalt monomerer Nebenprodukte überrascht es nicht, daß außer dem Wurtz-Kopplungsprodukt noch weitere dimere und polymere Sekundärprodukte gebildet werden, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Wichtig ist aber der Befund, daß keinerlei Folgeprodukte des umgelagerten Radikals **13** nachweisbar waren, in Einklang mit den Beobachtungen von *Wilt*⁷⁾ am freien 3-Cyclohexen-1-yl-Radikal (**11**).

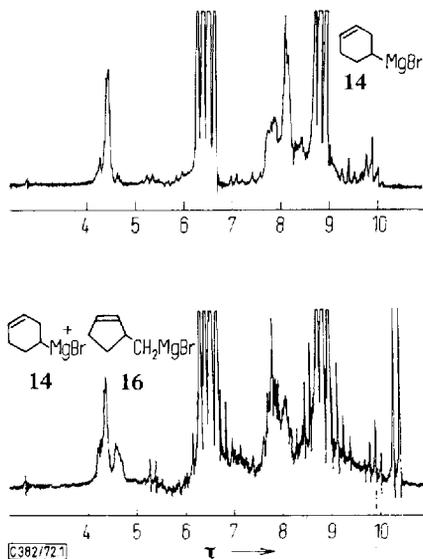
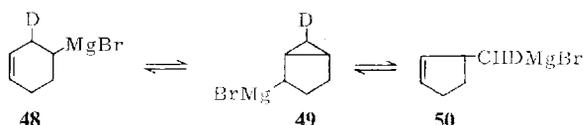


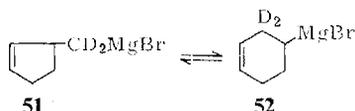
Abb. 1. NMR-Spektren von 3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (**14**) in Diäthyläther, direkt nach der Darstellung (oben) und nach 12tägigem Erhitzen auf 80° (unten)

b) *Umlagerungsversuche*: Die Lösung des 3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromids (**14**) in Diäthyläther oder THF ist bei Raumtemperatur tagelang stabil. Erhitzt man aber einige Stunden auf 80°, so bildet sich im NMR-Spektrum (Abb. 1) jenseits von TMS das α -Protonendublett des 2-Cyclopenten-1-ylmethylmagnesiumbromids (**16**), das sich nur über eine Bicyclo[3.1.0]hexan-Zwischenstufe **15** gebildet haben konnte. Obwohl **15** im Gleichgewicht NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist, läßt sich der Reaktionsverlauf ausgehend von der markierten Verbindung **48** mit Hilfe des Gleichgewichtes $48 \rightleftharpoons 49 \rightleftharpoons 50$ beweisen. Hier entsteht bei der Umlagerung 2-Cyclopenten-1-yl-[2H]methylmagnesiumbromid (**50**), das auf Grund seiner H-D-Kopplung ($J_{HD} = |1.5|$ Hz) NMR-spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden konnte. Die geminale Kopplungskonstante für die α -Protonen der deuteriumfreien Grignard-Verbindung **16** berechnet sich dann zu $|9.8|$ Hz.



Umlagerungsversuche mit 2-Cyclopenten-1-ylmethylmagnesiumbromid (**16**)

Die Frage nach der Reversibilität der Umlagerung $14 \rightarrow 16$ war bisher nicht zu beantworten. Falls es sich um ein Gleichgewicht handelt, so müßte es sich auch von der anderen Seite her einstellen lassen. Besonders augenfällige Veränderungen im NMR-Spektrum sind dabei allerdings nicht zu erwarten, da das Gleichgewicht zu etwa 90% auf der Seite des Fünfringes **16** liegen dürfte. Erhitzte man eine Lösung von 2-Cyclopenten-1-yl-[2H₂]methylmagnesiumbromid (**51**) in Diäthyläther 14 Tage auf 80°, so ließ sich die Sechsring-Grignard-Verbindung **52** jedoch eindeutig NMR-spektroskopisch neben **51** nachweisen. Das Ergebnis, daß es sich hier tatsächlich um ein echtes Gleichgewicht handelt, wurde auch durch gaschromatographische Untersuchungen der Carboxylierungsprodukte am System $14 \rightleftharpoons 16$ bestätigt.

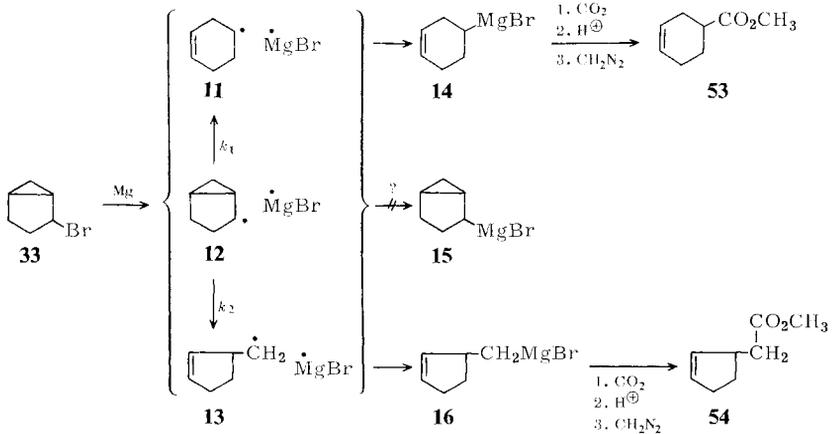


Umsetzung von Bicyclo[3.1.0]hex-2-ylbromid (**33**) mit Magnesium

Besondere Beachtung verdient die Frage nach der Lebensdauer der bicyclischen Zwischenstufe **15**. Sie sollte daher auf unabhängigem Weg synthetisiert werden. Jedoch bereits die ersten NMR-Spektren nach der Umsetzung von **33** mit Magnesium zeigten nur die Signale der monocyclischen Grignard-Verbindungen **14** und **16**. Weder der Übergang von Diäthyläther zu Perdeuteriotetrahydrofuran als Lösungsmittel noch die Variation der Darstellungsgeschwindigkeit und -Temperatur brachte eine Änderung der Resultate. Da jedoch geringe Mengen von **15** sich dem NMR-spektroskopischen Nachweis entziehen würden, carboxylierte man die Lösungen und untersuchte die Carboxylierungsprodukte nach Verestern mit Diazomethan zusätzlich mit Hilfe der Gaschromatographie. Außer 3-Cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**53**)

und 2-Cyclopenten-1-yllessigsäure-methylester (**54**), d. h. den Estern, die bereits früher aus den Grignard-Lösungen erhalten worden waren, war jedoch kein neuer Ester nachweisbar.

Die Öffnung des Bicyclus erfolgt überwiegend bereits auf der Stufe des Radikalpaares. Dafür spricht das Auftreten der gleichen Disproportionierungs- und Koppelungsprodukte, die aus den Radikalen **11** und **13** bei der Darstellung der Grignard-Verbindungen **14** und **16** aus **22** und **25** erhalten worden waren, sowie das völlige Fehlen von Bicyclo[3.1.0]hexan und des entsprechenden Dimeren aus **12**. Die Sekundärreaktionen der Radikale **11** und **13** vor dem Angriff des einwertigen Magnesiums dürften mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen. Aus dem gaschromatographisch ermittelten Produktverhältnis **54/53** (5.16 ± 0.09 in Diäthyläther, 6.41 ± 0.17 bzw. 6.80 ± 0.09 in THF- d_8) darf daher nicht auf das Verhältnis der beiden Ringöffnungsgeschwindigkeiten k_2/k_1 geschlossen werden. Erwartungsgemäß ist das Verhältnis der beiden Ester **54/53** auch nicht identisch mit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{16}$, da sich dieses Gleichgewicht erst bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit einstellt. Interessanterweise findet *Freeman*⁹⁾ bei der Chloroformylierung von Bicyclo[3.1.0]hexan die Ringöffnungsprodukte im Verhältnis 1:1. Möglicherweise erfolgt unter seinen Bedingungen (70–100°) eine gewisse Äquilibrierung zwischen den Radikalen **12** und **13**.



Einflüsse auf die Gleichgewichtslage

a) *Lösungsmiteleinflüsse*: Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{16}$ läßt sich nur dann NMR-spektroskopisch bestimmen, wenn die α -Protonensignale *beider* Grignard-Verbindungen nicht von Lösungsmittelsignalen überlagert sind. Dies ist in THF, nicht aber in Diäthyläther der Fall. Die ^{13}C -Satelliten der Äther-Methylgruppen im TMS-Bereich kommen nämlich gerade über dem Carbanionsignal von **14** zu liegen. Es empfiehlt sich daher, den Inhalt der NMR-Röhrchen, nachdem sich die Spektren nicht mehr ändern, d. h. nach beendeter Gleichgewichtseinstellung, zu carboxylieren und nach Verestern der Säuren mit Diazomethan das rohe Estergemisch **54/53** gaschromatographisch zu untersuchen. Unter den Bedingungen der Carboxy-

lierung ist das Gleichgewicht ja vollständig eingefroren, und es muß lediglich die Annahme gemacht werden, daß durch die beim Carboxylieren nie ganz vermeidbare Hydrolyse die beiden Grignard-Verbindungen **14** und **16** prozentual um den gleichen Betrag zersetzt werden. Diese Methode erlaubt die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten auch in THF mit wesentlich größerer Genauigkeit als die NMR-Spektroskopie.

In Tab. 1 sind für einige Proben neben den Gleichgewichtskonstanten K auch die Geschwindigkeitskonstanten k angegeben. Man sieht, daß K bei vergleichbarer Konzentration in THF kleiner ist als in Diäthyläther und daß K mit steigender Konzentration in Diäthyläther abfällt, in THF dagegen ansteigt. Abweichungen dürften auf die Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung im Bereich kleiner Konzentrationen zurückzuführen sein.

Tab. 1. Gleichgewichtskonstanten K und Geschwindigkeitskonstanten k von **14** \rightleftharpoons **16** als Funktion von Konzentration und Lösungsmittel bei 80°

Probe	Lösungsmittel ^{a)}	Mol-verhältnis ^{b)}	Konz. (mol/l) ^{c)}	K	k (1/10 ⁶ s)
14 (a)	Et ₂ O	2.8 : 1	3.5	7.12 ± 0.10	25.0
14 (e)	Et ₂ O	5.0 : 1	1.9	7.60 ± 0.24	
14 (f)	Et ₂ O	4.8 : 1	2.0		11.8
14 (g)	Et ₂ O	10.7 : 1	0.9		3.7
14 (h)	Et ₂ O	16.0 : 1	0.6		2.5
14 (i)	Et ₂ O	10.7 : 1	0.9	8.76 ± 0.48	4
14 (j)	Et ₂ O	32.0 : 1	0.3	8.93 ± 0.19	3
14 (k)	Et ₂ O	24.0 : 1	0.4	8.73 ± 0.19	ca. 2
16 (a)	Et ₂ O	7.4 : 1	1.3	8.08 ± 0.12	
16 (b)	Et ₂ O	13.8 : 1	0.7	9.26 ± 0.11	
14 (l)	THF	9.5 : 1	1.3	7.10 ± 0.31	0.6
14 (m)	THF	20.6 : 1	0.6	6.47 ± 0.17	0.2

^{a)} Et₂O = Diäthyläther; THF = Tetrahydrofuran.

^{b)} Solvens : Grignard-Verbindung.

^{c)} Mol pro Liter Lösungsmittel.

Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten K und Geschwindigkeitskonstanten k von **14** \rightleftharpoons **16** in Lösungsmittelgemischen bei 80°

Probe	Lösungsmittel ^{a)}	Mol-verhältnis ^{b)}	Konz. (mol/l)	K	k (1/10 ⁶ s)
14 (n)	Et ₂ O/HMPT	3.6 : 1.7 : 1	1.5	5.71 ± 0.05	14.8
14 (o)	Et ₂ O/C ₅ H ₁₀	1.1 : 1.7 : 1	4.0	6.28 ± 0.07	64.0
14 (p)	Et ₂ O/C ₅ H ₁₀	5.7 : 2.2 : 1	1.3	7.46 ± 0.09	5.0
14 (q)	Et ₂ O/C ₆ H ₆	2.5 : 2.0 : 1	2.2	7.11 ± 0.12	ca. 16
14 (r)	Et ₂ O/C ₆ H ₆	1.4 : 4.0 : 1	1.9	6.51 ± 0.10	100
14 (c)	Et ₂ O/C ₆ H ₆	1.8 : 4.9 : 1	1.6	6.40 ± 0.10	

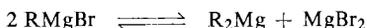
^{a)} Et₂O = Diäthyläther; HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid; C₅H₁₀ = Cyclopentan; C₆H₆ = Benzol.

^{b)} Diäthyläther : zugesetztes Solvens : Grignard-Verbindung.

Es entspricht den Erwartungen, daß die bicyclische Grignard-Verbindung **15** im Gleichgewicht nicht nachweisbar ist, denn zwischen **14** und **15** läßt sich eine Energie-

differenz in der Größenordnung von 10 kcal/mol abschätzen¹⁰⁾. Für die beiden Extremfälle in Tab. 1, die Proben **14** (m) und **16** (b), berechnet sich die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ zu -1.31 bzw. -1.55 kcal/mol.

Um weitere Informationen über die Abhängigkeit der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten vom Solvens zu erhalten, wurden in die Untersuchungen auch Lösungsmittelgemische einbezogen. Reine Kohlenwasserstoffe kommen wegen zu geringer Löslichkeit der Grignard-Verbindungen nicht in Frage. Die Proben der Tab. 2 wurden generell in Diäthyläther dargestellt und dann — nach teilweiser Entfernung des Diäthyläthers — mit dem anderen Lösungsmittel versetzt. Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß auch hierbei in einigen Fällen keine vollständige Auflösung der Grignard-Verbindung erreicht werden konnte — entweder infolge geringerer Löslichkeit der metallorganischen Verbindung in dem Lösungsmittelgemisch oder aber infolge einer Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichtes



durch das zugesetzte Lösungsmittel. In diesem Fall dürfte im ungelösten Rückstand Magnesiumbromid angereichert sein, so daß in der Lösung das Verhältnis R:Mg > 1, d. h. größer wäre als in der ursprünglichen Lösung. Ein quantitativer Vergleich mit den Werten von Tab. 1 ist dann nicht mehr möglich. Die Darstellung homogener HMPT-haltiger Grignard-Lösungen scheint von der Konzentration der ursprünglichen Lösung und der Menge des zugesetzten HMPT abhängig zu sein; denn in einigen Fällen trat ein kristalliner Niederschlag oder eine zweite flüssige Phase auf.

Die Ergebnisse der Tab. 2 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Zusatz von HMPT führt zu einer Verkleinerung von K .

2. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in den reinen Lösungsmitteln Diäthyläther und THF besteht hier kein Zusammenhang zwischen K und der Konzentration.

3. In den kohlenwasserstoffhaltigen Lösungen fällt K mit fallendem Molverhältnis Diäthyläther:Grignard-Verbindung unabhängig von der Natur des Kohlenwasserstoffs, ja sogar unabhängig davon, ob in der Lösung überhaupt ein Kohlenwasserstoff enthalten ist oder nicht (vgl. Probe **14** (p) mit **14** (e) und **14** (q) mit **14** (a) in Tab. 1).

Der Ersatz von Diäthyläther durch einen Kohlenwasserstoff hat demnach die gleiche Wirkung wie die Erhöhung der Konzentration in reinem Diäthyläther. Das kann nur bedeuten, daß sich die Kohlenwasserstoffe wegen ihrer fehlenden Lewis-Base-Eigenschaften nicht oder nur untergeordnet an der Solvation beteiligen. Die Solvatationskraft der übrigen Lösungsmittel steigt an in der Reihe: Diäthyläther < THF \ll HMPT^{24,25)}. Interessanterweise wird K in der gleichen Richtung kleiner.

b) *Abhängigkeit von der Temperatur*: Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten liefert die Reaktionsenthalpie ΔH° .

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

²⁴⁾ L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin und K. A. Bilevitch, Tetrahedron [London] **21**, 881 (1965).

²⁵⁾ H. Normant, Angew. Chem. **79**, 1029 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1046 (1967); Bull. Soc. chim. France **1968**, 791.

Wenn ΔH° in dem verwendeten Temperaturintervall konstant ist, gilt

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)}$$

Sofern nur zwei Meßpunkte zur Verfügung stehen, ist es sinnvoll, ΔH° der mittleren Temperatur zuzuordnen²⁶⁾.

Das bei den hier durchgeführten Untersuchungen brauchbare Temperaturintervall liegt zwischen 80 und 120°. Unterhalb von 80° verläuft die Einstellung des Gleichgewichtes zu langsam, ab 120° tritt merkliche Zersetzung ein. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Es fällt auf, daß eine steigende Gleichgewichtskonstante K durch den steigenden Entropieterm verursacht wird, während gleichzeitig ΔH° positiver wird. Es liegt also eine gegenläufige Änderung von ΔH° und $-\Delta S^\circ$ vor.

Dabei ist zu beachten, daß bei der Überführung von 3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (**14**) in 2-Cyclopenten-1-ylmethylmagnesiumbromid (**16**) zwei Energiedifferenzen eine Rolle spielen: die Zunahme der Spannungsenergie SE und die der induktiv bedingten Stabilisierung IS einer primären Grignard-Verbindung im Vergleich zu einer sekundären. Die Reaktionsenthalpie ΔH° setzt sich somit aus zwei Inkrementen zusammen:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{SE} + \Delta H_{IS}$$

Tab. 3. Abhängigkeit der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur für **14** \rightleftharpoons **16**

Probe	T (°C)	Lösungs- mittel ^{a)}	Mol- verhältnis ^{a)}	Konz. (mol/l)	K	k (1/10 ⁶ s)
14 (a)	80	Et ₂ O	2.8 : 1	3.5	7.12 \pm 0.10	25
14 (b)	100	Et ₂ O	2.9 : 1	3.3	7.06 \pm 0.11	90
14 (c)	120	Et ₂ O	2.8 : 1	3.5	7.04 \pm 0.17	
14 (d)	120	Et ₂ O	2.8 : 1	3.5	6.98 \pm 0.16	695
14 (r)	80	Et ₂ O/C ₆ H ₆	1.4 : 4.0 : 1	1.9	6.51 \pm 0.10	100
14 (t)	120	Et ₂ O/C ₆ H ₆	1.3 : 4.1 : 1	2.0	6.34 \pm 0.12	1680

^{a)} Vgl. Tab. 1 und 2.

Tab. 4. Thermodynamische Daten der Umlagerung **14** \rightleftharpoons **16**

Probe	T (°C)	Lösungs- mittel	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	ΔS° (cal/Grad \cdot mol)
14 (a–d)	100	Et ₂ O	1.44 ^{a)}	0.11	3.57
14 (r, t)	100	Et ₂ O/C ₆ H ₆	1.38 ^{b)}	0.19	3.20

^{a)} Für 120° wird der Mittelwert von **14**(c) und **14**(d) verwendet.

^{b)} Durch Interpolation.

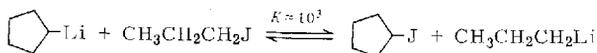
Aus den Verbrennungswärmen der zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe, Cyclohexen und 3-Methyl-1-cyclopenten, ergibt sich eine Ringspannungsdifferenz ΔH_{SE}

²⁶⁾ J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, 1. Aufl., Academic Press, London und New York 1970.

von 3.60 kcal/mol²⁷⁾. Inwieweit dieser Wert auch für die Grignard-Verbindungen Gültigkeit hat, kann nicht entschieden werden, doch ist er als erste Näherung sicher brauchbar.

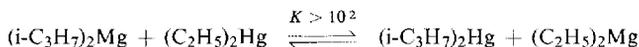
In der Diäthyläther-Lösung wäre somit die primäre Grignard-Verbindung um etwa 3.7 kcal/mol gegenüber der sekundären induktiv stabilisiert. Bei einer entsprechenden Reaktion, die ohne Ringspannungsänderung abläuft, müßte man dann einen ΔG° -Wert von etwa -5 kcal/mol erwarten, was bei 100° einer Gleichgewichtskonstanten von 850 entspricht. Es ist daher nicht verwunderlich, daß es bisher nicht gelungen ist, das Gleichgewicht zwischen einer primären und einer sekundären Grignard-Verbindung exakt zu messen. Auch bei entsprechenden Gleichgewichten zwischen primären und sekundären 3-Pentenyllithium-Verbindungen^{4a)} läßt sich bestenfalls sagen, daß die sekundäre Lithiumverbindung mit weniger als 1% am Gleichgewicht beteiligt ist.

Applequist und *O'Brien*²⁸⁾ verwenden ein 4-Komponentensystem, um die relative Stabilität lithiumorganischer Verbindungen zu ermitteln, z. B.



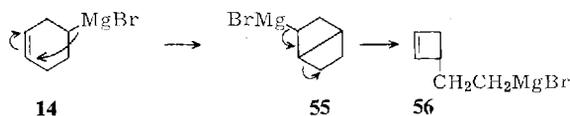
Will man hieraus den induktiven Effekt bestimmen, so muß man die Annahme machen, daß sich die Natur der C—J-Bindung beim Übergang von Propyljodid zu Cyclopentyljodid nicht ändert.

An Stelle des Halogen-Metall-Austausches haben *Dessy* und Mitarbb.²⁹⁾ den Metall-Metall-Austausch untersucht, z. B.



Ein wesentlicher Befund beider Arbeiten besteht darin, daß die Gleichgewichtskonstante K auch von der Natur des Restes R der primären metallorganischen Verbindung RCH_2M abhängt. Das zeigt, daß der mit Hilfe des Systems $14 \rightleftharpoons 16$ ermittelte induktive Effekt nicht ohne weiteres verallgemeinert werden darf.

Prinzipiell wäre bei der Umlagerung von 3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (**14**) auch ein Angriff am entfernteren Kohlenstoff denkbar, wobei intermediär **55** entstehen würde. Da zwischen Cyclohexen und Cyclobuten eine Ringspannungsdifferenz von etwa 30 kcal/mol²⁶⁾ besteht, hätte die Reaktion $14 \rightarrow 56$ jedoch einen ΔG° -Wert von etwa 25 kcal/mol.



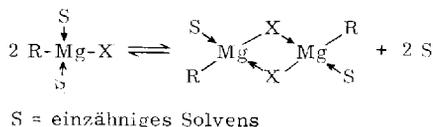
Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Konzentration in ätherischen Solventien ist Ausdruck des nichtidealen Verhaltens der Grignard-Lösungen.

²⁷⁾ A. Labbauf und F. D. Rossini, J. phys. Chem. **65**, 476 (1961).

²⁸⁾ D. E. Applequist und D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. **85**, 743 (1963).

²⁹⁾ R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen und T. Chivers, J. Amer. chem. Soc. **88**, 460 (1966).

Die Nichtidealität von Lösungen ist nach der allgemeinen Theorie³⁰⁾ im wesentlichen auf drei Arten von Wechselwirkungen zurückzuführen: Solvens-Solvens, Solvens-Gelöstes und Gelöstes-Gelöstes, von denen vor allem die beiden letzten, Solvataion und Assoziation, in Grignard-Lösungen eine sehr große Rolle spielen³¹⁻³⁹⁾. Da Magnesium fast ausschließlich vierfach koordiniert auftritt, muß eine Änderung der Assoziation naturgemäß auch eine Veränderung der Solvataion mit sich bringen, z. B.



Aus diesem Grunde steigt z. B. die Assoziation mit der Konzentration in Diäthyläther stärker an als in dem stärker solvatisierenden THF. So ist Äthylmagnesiumchlorid in einer einmolaren Lösung in Diäthyläther bevorzugt dimer, während in THF bei der gleichen Konzentration Monomere vorliegen^{33,34)}.

c) *Thermodynamischer sekundärer Isotopeneffekt*: Die Untersuchung von 2-Deuterio-3-cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (**48**) und 2-Cyclopenten-1-yl-[²H₂]methylmagnesiumbromid (**51**) wird durch ihre erhöhte Zersetzlichkeit im Vergleich zu den undeuterten Verbindungen erschwert. In Tab. 5 sind nur Proben aufgenommen, die nach dem NMR-Spektrum unzersetzt waren.

Tab. 5. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten deuterierter Grignard-Verbindungen in Diäthyläther

Probe	T (°C)	Mol- verhältnisa)	Konz. (mol/l)	K	k (1/10 ⁶ s)
48 (a)	80	3.6 : 1	2.7	6.29 ± 0.06	15.1
48 (b)	100	3.6 : 1	2.7	6.18 ± 0.15	
48 (c)	120	3.6 : 1	2.7		433
48 (d)	80	10.7 : 1	0.9	6.83 ± 0.22	ca. 9
48 (e)	80	32.0 : 1	0.3	8.13 ± 0.22	
51 (a)	80	2.3 : 1	4.1	5.36 ± 0.12	
51 (b)	80	5.6 : 1	1.7	6.20 ± 0.12	
51 (c)	120	5.6 : 1	1.7	5.92 ± 0.07	

a) Diäthyläther : Grignardverbindung.

³⁰⁾ J. E. Leffler und E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, 1. Aufl., S. 29, John Wiley and Sons, Inc., New York and London 1963.

³¹⁾ A. D. Vreugdenhil und C. Blomberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **82**, 453 (1963).

³²⁾ A. D. Vreugdenhil und C. Blomberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **82**, 461 (1963).

³³⁾ E. C. Ashby und M. B. Smith, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4363 (1964).

³⁴⁾ E. C. Ashby und W. E. Becker, J. Amer. chem. Soc. **85**, 118 (1963).

³⁵⁾ E. C. Ashby und F. Walker, J. organometal. Chem. **7**, P17 (1967).

³⁶⁾ W. Slough und A. R. Ubbelohde, J. chem. Soc. [London] **1955**, 108.

³⁷⁾ L. Martinot, Bull. Soc. chim. Belges **76**, 617 (1967).

³⁸⁾ R. E. Dessy und R. M. Jones, J. org. Chemistry **24**, 1685 (1959).

³⁹⁾ W. V. Evans und R. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2865 (1942).

Die Gleichgewichtskonstante K wird wie bei den undeuterten Verbindungen mit steigender Konzentration kleiner, bei vergleichbarer Konzentration gilt jedoch $K(14) > K(48) > K(51)$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten erhält man die thermodynamischen Daten der Tab. 6.

Tab. 6. Thermodynamische Daten der Umlagerung deuterierter Grignard-Verbindungen in Diäthyläther

Probe	T (°C)	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	ΔS° (cal/Grad · mol)
48 (a, b)	90	1.32	0.23	3.00
51 (b, c)	100	1.34	0.32	2.80

Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten der undeuterten und deuterierten Grignard-Verbindungen ist nach der Definition von *Streitwieser* der thermodynamische sekundäre Isotopeneffekt erster Art⁴⁰. Selbstverständlich dürfen nur Proben gleicher Konzentration verglichen werden. Für 1.7 M Lösungen bei 80° erhält man:

$$K(14) = 7.46; K(48) = 6.53^a; K(51) = 6.20$$

^a) Durch Interpolation.

Zahlenmäßig drückt sich dann der Isotopeneffekt durch folgende Quotienten aus:

$$\frac{K(14)}{K(48)} = 1.14 \quad \text{und} \quad \frac{K(14)}{K(51)} = 1.22$$

Wählt man die undeuterte Verbindung **14** als Nullpunkt, so erhält man weiter:

$$\Delta\Delta G^\circ(48) = 95 \text{ cal/mol} \quad \text{und} \quad \Delta\Delta G^\circ(51) = 135 \text{ cal/mol}$$

Da ΔH° und ΔS° bei den deuterierten Verbindungen **48** und **51** den gleichen Gang mit ΔG° zeigen wie bei der undeuterten Verbindung **14**, scheint ein qualitativer Vergleich von Tab. 6 mit Tab. 4 zulässig.

$$\begin{array}{ccc} \Delta\Delta G^\circ & = & \Delta\Delta H^\circ - T\Delta\Delta S^\circ \\ >0 & <0 & <0 \end{array}$$

In beiden Fällen wird somit der Isotopeneffekt durch die Entropie bestimmt.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Befunden bei den Umlagerungen entsprechender offenkettiger Allylcarbinyl-Grignard-Verbindungen^{1b}), wo der Isotopeneffekt zwar zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in der gleichen Richtung führte, als Ursache wegen $\Delta\Delta H^\circ > 0$ und $\Delta\Delta S^\circ > 0$ jedoch der induktive Effekt des Deuteriums verantwortlich gemacht wurde. Es ist zu erwarten, daß der induktive Effekt in der nächsten Zeit neu definiert werden muß, und zwar unter Einbeziehung von Entropietermen, vor allem nachdem in der Gasphase und in Lösung verschiedene Vorzeichen für den Einfluß von Alkylgruppen gefunden worden sind⁴¹).

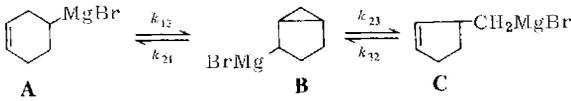
Kinetische Untersuchungen

a) *Formalkinetik*: Das System $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ liefert für die zeitliche Änderung von C:

$$dc/dt = k_{23}b - k_{32}c$$

⁴⁰) E. A. Halevi, Progr. Phys. Org. Chemistry, Bd. 1, S. 109, Interscience Publishers, New York und London 1963.

⁴¹) Vgl. J. I. Brauman und L. K. Blair, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5636; 6561 (1968); **91**, 2126 (1969); **92**, 5986 (1970); **93**, 3911, 3914 und 4315 (1971).



Es ist sinnvoll, für **B** Stationarität anzunehmen. Dann erhält man:

$$b = (k_{12}a + k_{32}c)/(k_{21} + k_{23}) \text{ und } a = a_0 - c,$$

wenn a_0 die Ausgangskonzentration von **A** ist ($c_0 = 0$).

Durch Integration erhält man:

$$\begin{aligned}
 c &= c_{G1}(1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)) \text{ mit} \\
 k_1 &= k_{12}k_{23}/(k_{21} + k_{23}); \quad k_2 = k_{32}k_{21}/(k_{21} + k_{23}) \text{ und} \\
 c_{G1} &= k_1 a_0 / (k_1 + k_2) = \text{Gleichgewichtskonzentration von C.}
 \end{aligned}$$

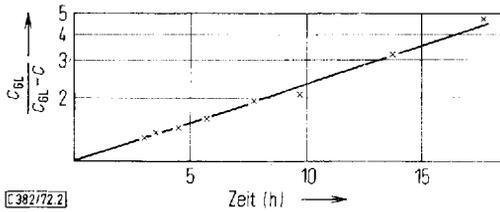


Abb. 2. Umlagerung von 3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid [Probe 14 (a)] in Diäthyläther als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Darstellung

Formal läßt sich also die Allylcarbiny-Umlagerung durch einen Prozeß erster Ordnung beschreiben. Das wird in ausgezeichneter Weise vom Experiment bestätigt (Abb. 2).

Die graphisch erhaltliche Konstante $k = k_1 + k_2$ erlaubt die Berechnung von k_1 und k_2 nach $k_2 = k/(K + 1)$, $K =$ Gleichgewichtskonstante.

b) *Abhängigkeit von Lösungsmittel und Konzentration:* Die Umlagerung verläuft bei vergleichbarer Konzentration in Tetrahydrofuran etwa zehnmals langsamer als in Diäthyläther und in verdünnten Lösungen langsamer als in konzentrierten. Die Geschwindigkeitskonstanten der diäthylätherhaltigen Lösungen (Tab. 1 und 2) sind in Abb. 3 gegen die Konzentration (bezüglich Diäthyläther) aufgetragen.

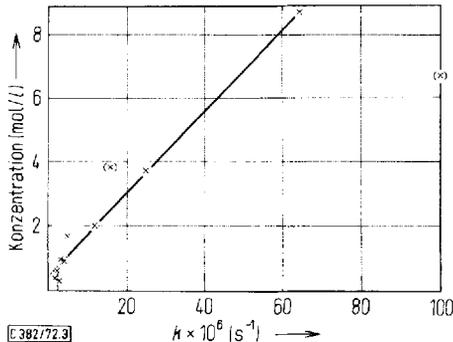


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerung $14 \rightleftharpoons 16$ als Funktion der Grignard-Gesamtkonzentration

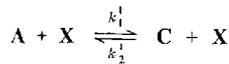
Man erkennt, daß oberhalb von $c_{\text{ges}} = 0.7 \text{ mol/l}$ (Gesamtkonzentration) k linear mit der Konzentration ansteigt, während unterhalb von $c_{\text{ges}} = 0.7 \text{ mol/l}$ k von der Konzentration unabhängig ist. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die Meßgenauigkeit mit der Konzentration abnimmt. Abweichendes Verhalten zeigen nur die beiden benzolhaltigen Lösungen (x).

Die lineare Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k von der Konzentration c_{ges} liefert eine Konstante k' , die die Dimension einer bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten hat:

$$k = k'c_{\text{ges}}$$

Sie hat den Wert $k' = 7.7 \cdot 10^{-6} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$.

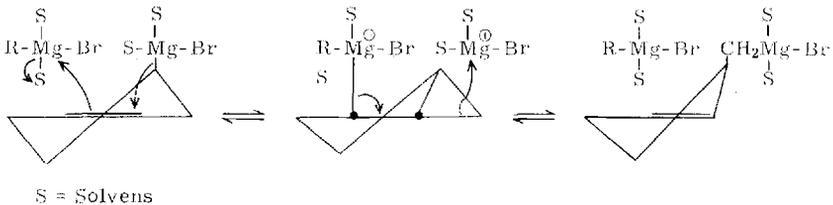
Formal entspricht dann das beobachtete Zeitgesetz wie bei der entsprechenden Umlagerung offenkettiger Allylcarbinyll-Grignard-Verbindungen^{1h)} dem Prozeß:



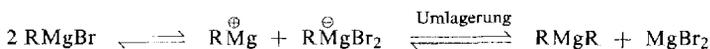
mit $k' = k_1' + k_2'$, wobei X zeitlich unveränderlich mit der Konzentration c_{ges} vorliegt. Ein monomolekularer Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus ist also auch hier mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen. Dies geht auch schon aus der starken Verzögerung der Umlagerung hervor, die man beim Übergang von Diäthyläther zu Tetrahydrofuran als Lösungsmittel beobachtet; denn ein monomolekularer Mechanismus sollte durch ein stärker solvatisierendes Lösungsmittel beschleunigt werden, da die Dissoziation begünstigt wird.

Anders bei einem bimolekularen Vorgang: hier muß zuerst eine Koordinationsstelle des Magnesiums vom Solvens befreit werden, was in THF erschwert ist. Ein bimolekularer Vorgang dürfte so ablaufen, daß der Stoßpartner des umlagernden Moleküls die zu „verschiebende“ negative Ladung im Übergangszustand aufnimmt. Deshalb sollte der Reaktionspartner elektrophil sein und an der Doppelbindung angreifen, z. B. nach Schema 2:

Schema 2



Neben diesem Mechanismus kommt ein weiterer in Betracht^{1h)}, bei dem die Reaktion von einem at-Komplex^{42,43)} ausgeht, in dem der Rest R anionisch gelockert ist:



42) G. Wittig, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 20, 191 (1966).

43) W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 351 (1966).

Die Konzentrationsunabhängigkeit von k bei kleinen Konzentrationen ist dagegen mit einem monomolekularen Mechanismus vereinbar, der sich vermutlich in diesem Bereich abspielt. Bemerkenswert und bisher unerklärlich ist, daß die Extrapolation der Geraden $k = k'c_{\text{ges}}$ die Konzentrationsachse schneidet. Beide Befunde werden durch Untersuchungen an offenkettigen Allylcarbiny-Systemen bestätigt^{1h)}. Auch der Einfluß von HMPT steht in Einklang mit früheren Arbeiten^{1h)} und kann so verstanden werden, daß ein Zusatz in geringer Menge zu einer Beschleunigung führt, in großer Menge aber zu einer Verzögerung — offensichtlich infolge eines „Verdünnungseffektes“. Der Befund, daß dieses extrem stark solvatisierende Lösungsmittel²⁵⁾ die Umlagerung beschleunigt, legt die Vermutung nahe, daß hier der Prozeß bevorzugt monomolekular abläuft.

c) *Aktivierungsparameter.* Die Aktivierungsparameter der Allylcarbiny-Umlagerung (Tab. 7) lassen sich aus den temperaturabhängigen Messungen nach $-\ln k = -\ln A + E_A/RT$ graphisch ermitteln (Abb. 4).

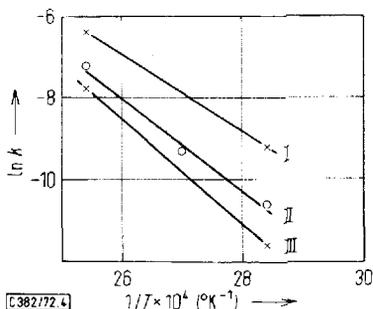


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerung $14 \rightleftharpoons 16$ ($48 \rightleftharpoons 50$)

Tab. 7. Aktivierungsparameter der Umlagerung $14 \rightleftharpoons 16$ ($48 \rightleftharpoons 50$)

Kurve	Probe	T (°C)	E_A (kcal/mol)	A (1/s)
I	14 (r, t)	100	18.6	107.75
II	14 (a, b, d)	100	22.2	109.45
III	48 (a, c)	100	25.6	1010.95

Bei der obigen Behandlung wurde die durchaus nicht selbstverständliche Annahme gemacht, daß die Arrheniussche Aktivierungsenergie E_A und der Frequenzfaktor A in dem verwendeten Temperaturintervall (80–120°) konstant sind. Beide Größen werden auf die mittlere Temperatur, 100°, bezogen. Ein Vergleich der Parameter ist nicht erlaubt, da bei den Kurven I–III verschiedene Konzentrationen vorliegen.

Herrn Prof. Dr. G. Hesse, Erlangen, danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Institutsmittel, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Sachbeihilfen. Der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* dankt R. G. außerdem für ein Doktoranden-Stipendium.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — Die benützten Schutzgase Argon (Verunreinigungen: 100 ppm Sauerstoff, 0.05% Stickstoff) und Stickstoff (Verunreinigungen: 5 ppm Sauerstoff, 10 ppm Wasser) wurden an Molekularsieb nachgereinigt. — Die ätherischen Lösungsmittel wurden teilweise durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Aktiv.-Stufe I) getrocknet⁴⁴, teilweise durch Kochen über metallischem Natrium. Sie wurden über Natriumalanat aufbewahrt und unmittelbar vor der Verwendung unter Luftabschluß in die Reaktionsgefäße destilliert. HMPT wurde durch Destillation über Calciumhydrid absolutiert. — Mit Ausnahme der Proben **14** (l, m und s), die mit normalem Grignard-Magnesium dargestellt wurden, wurde stets zweifach sublimiertes Magnesium der Firma *Johnson Matthey*, London, eingesetzt. Für die Darstellung der deuterierten Verbindungen wurde Lithiumaluminiumdeuterid verwendet, dessen Deuterierungsgrad nach Angabe der Herstellerfirma (E. Merck) bei mindestens 99% lag. Dieser Deuterierungsgrad wurde bei den synthetisierten Verbindungen **26**, **36**, **37**, **48** und **51** NMR-spektroskopisch bestätigt — es war kein Restwasserstoffgehalt nachweisbar.

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät sowie mit den Beckman IR 5A- und IR 12-Spektrometern, die NMR-Spektren mit dem Gerät C-60-H (Fa. Jeol, Japan) aufgenommen (TMS als innerer Standard).

Zur gaschromatographischen Überprüfung der Reinheit wurden folgende Geräte verwendet: Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 (2-m-Säule mit 15% Silikonfett DC oder 15% Apiezonfett M auf Celite); Siemens L 400 (2-m-Säulen mit 5% Carbowax auf Chromosorb G). — Die quantitativen gaschromatographischen Untersuchungen wurden an dem Gerät F & M 810 (1.5-m-Säulen mit 1% Didecylphthalat auf Chromosorb G HP, 80–100 mesh) in Verbindung mit dem elektronischen Integrator Hewlett Packard 3370 A durchgeführt.

3-Cyclopenten-1-ol (28)⁴⁵: Zu einer turbinierten Suspension von 24.5 g (730 mmol) Natriumborhydrid in 250 g (3.80 mol) frisch dest. monomeren Cyclopentadien (**27**) und 900 ml trockenem THF tropfte man unter Stickstoff während 1 h 122 g (840 mmol) Bortrifluorid-ätherrat, wobei auf etwa 25° gehalten wurde. Nach 2stdg. Rühren wurde vom Lösungsmittel befreit, mit 900 ml Diäthyläther aufgenommen und mit 310 ml 3 N NaOH behandelt. Den dabei entstandenen Niederschlag zersetzte man durch Zugabe von 300 ml Perhydrol (starke Wärmenentwicklung) und ätherte die wäbr. Phase mehrmals aus. Die vereinigten organ. Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels destillierte man bis 100° bei 0.01 Torr und fraktionierte das Destillat über eine Vigreux-Kolonne, wobei 37.0 g (11%) **28** vom Sdp. 50°/14 Torr (Lit.⁴⁵): 63°/30 Torr erhalten wurden. — NMR (20% in CCl₄, D₂O-Austausch): τ 3.90–4.48 (m, 2 Vinyl-H), 5.50 (tt, 1 Methin-H), 7.10–8.42 (m, 4 Allyl-H). — IR (Film): OH assoziiert 3400 (st), =CH 300 (mst), C–C 1607 (schw), COH 1040 cm⁻¹ (st).

3-Cyclopenten-1-ylbromid (29)⁴⁶: Zu einer Lösung von 34.6 g (412 mmol) **28** in 30 ml n-Pentan tropfte man bei –20° 37.9 g (137 mmol) Phosphortribromid in 20 ml n-Pentan und kochte dann 12 h unter Rückfluß. Nach Zersetzung mit Eiswasser trennte man die organ. Phase ab, extrahierte die wäbr. mehrmals mit n-Pentan und trocknete die vereinigten organ. Phasen nach Waschen über Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Spiegelkolonne wurde der schwach gelbe Rückstand unter Stickstoff i. Vak. de-

⁴⁴ G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, S. 55, Akad. Verlagsges., Frankfurt 1968.

⁴⁵ S. Winstein, E. C. Friedrich, R. Baker und Y. Lin, Tetrahedron [London] Suppl. **8**, 621 (1966).

⁴⁶ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/4, S. 390, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

stilliert. Man erhielt 25.0 g (41%) **29** vom Sdp. 46°/30 Torr (Lit.⁴⁷): 43°/35 Torr), $d_4^{20} = 1.51$, als farblose Flüssigkeit mit einer gaschromatographischen Reinheit von über 95%. — NMR (20% in CCl₄): τ 4.03–4.48 (m, 2 Vinyl-H), 5.52 (tt, 1-Methin-H), 6.70–7.70 (m, 4 Allyl-H). — IR (Film): =CH 3100 (mst), C=C 1615 (mst), CBr 675 cm⁻¹ (st).

3-Cyclopenten-1-ylmagnesiumbromid (17): Sämtliche Operationen bei der Darstellung der Grignard-Verbindungen wurden unter bestmöglichem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. In ein kleines, mit einem Kühlmantel versehenes, kalibriertes Schlenk-Rohr wurde etwa die doppelte Menge des benötigten Magnesiums gegeben und — nach Ausheizen i. Vak. — das Lösungsmittel direkt von Natriumalanat (bei deuterierten Lösungsmitteln von Lithiumaluminiumdeuterid) hineindestilliert. Die Zugabe der Bromverbindung **29** (200–400 μ l auf 1 ml Lösungsmittel) erfolgte unter magnetischem Rühren in Portionen von 20 μ l mit Hilfe einer Gaschromatographiespritze. Gelegentlich war kurzes Erwärmen mit dem Fön erforderlich, um die Reaktion zu starten. Schließlich hielt man noch etwa 3 h knapp unterhalb der Siedetemp. des Lösungsmittels und ließ dann 12 h sedimentieren. Die Überführung der klaren Grignard-Lösungen unter Argon in NMR-Röhrchen wurde im allgemeinen mit einer Fortuna-Pipette durchgeführt, die sich in einem evakuierbaren Überführungsgefäß befand, so daß völliger Ausschluß von Luft gewährleistet war. Die nachträgliche Zugabe geringer Mengen frisch dest. Lösungsmittel erfolgte mit Hilfe einer gasdichten Hamilton-Spritze, die zuvor mit dem Schutzgas und dem betreffenden Lösungsmittel gespült worden war. Die NMR-Röhrchen wurden dann unter Eiskühlung abgeschmolzen. Kühlen mit flüssiger Luft lieferte weniger haltbare Schmelzstellen.

Um die entsprechende Dialkylmagnesiumverbindung darzustellen, wurden 8 ml (18 mmol) einer 2.2 M Lösung von **17** in Diäthyläther langsam unter Rühren (Eiskühlung) mit 1.98 ml (23 mmol) trockenem *p*-Dioxan versetzt. Es fiel sofort ein rein weißer Niederschlag des Magnesiumbromid-Dioxan-Adduktes aus. Nach 12stdg. Rühren wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung abpipetiert.

3-Cyclohexen-1-ylbromid (22)⁴⁸: 19.6 g (200 mmol) **3-Cyclohexen-1-ol (21)** (EGA-Chemie) und 68.5 g (855 mmol) absol. Pyridin wurden bei 0° portionsweise mit 50.0 g (260 mmol) Tosylchlorid versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde auf ca. 200 ml Eiswasser gegossen, wobei sich das Tosylat als Öl abschied. Man extrahierte mehrmals mit Diäthyläther und trocknete nach Waschen über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohosylat in 870 ml absol. Aceton aufgenommen und nach Zugabe von 86.8 g (1.00 mol) Lithiumbromid 12 h unter Rückfluß gekocht (Rühren!), wobei das Lithiumbromid in Lösung ging und mitunter Lithiumtosylat als krist. Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Rohprodukt an Aluminiumoxid (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit *n*-Pentan chromatographiert. Aus den vereinigten Eluaten entfernte man das Lösungsmittel über eine Füllkörperkolonne und destillierte den Rückstand über eine Vigreux-Kolonne unter Stickstoff i. Vak. Man erhielt 8.5 g (26%) **22** vom Sdp. 51–52°/14 Torr (Lit.⁴⁹): 37°/6 Torr), $d_4^{20} = 1.46$, mit einer gaschromatographischen Reinheit von über 98%. — NMR (20% in CCl₄): τ 4.12–4.73 (m, 2 Vinyl-H), 5.47–5.97 (m, 1 Methin-H), 6.67–8.45 (m, 6 Methylen-H). — IR (Film): =CH 3100 (mst), C=C 1650 cm⁻¹ (schw).

Die Umsetzung von **21** mit Phosphortribromid, wie bei der Darstellung von **29** durchgeführt, lieferte dagegen ein Gemisch aus 70% **22** und 30% **25**.

⁴⁷) P. D. Bartlett und M. R. Rice, J. org. Chemistry **28**, 3351 (1963).

⁴⁸) I. c.⁴⁶), S. 409.

3,6-Dibrom-1-cyclohexen (23)⁴⁹⁾: 20.0 g (244 mmol) Cyclohexen (**24**) in 200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 88.0 g (494 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid unter Rühren vorsichtig zum Sieden gebracht. Die Reaktion setzte spontan ein, wobei ein weißer, feinkristalliner Niederschlag von Succinimid ausfiel. Die Reaktion ist dann beendet, wenn der gesamte Feststoff an der Oberfläche der Lösung schwimmt. Nach Entfernen des Niederschlages wurde die Lösung auf 50 ml eingeeengt und **23** mit Petroläther (Sdp. 60–70°) ausgefällt. Aus Petroläther 45.0 g (72%) lange, weiße Nadeln, die am Licht braun werden, Schmp. 97–103° (Lit.⁴⁹⁾: 97–103°. — NMR (20% in CCl₄): τ 3.80 bis 4.15 (m, 2 Vinyl-H), 4.80–5.40 (m, 2 Methin-H), 7.15–8.05 (m, 4 Methylen-H). — IR (KBr): =CH 3000 (schw), C=C 1690 (schw), CBr 795 cm⁻¹ (st).

2-Deuterio-3-cyclohexen-1-ylbromid (26)⁴⁹⁾: Eine Lösung von 10.0 g (41 mmol) **23** in 100 ml absol. Diäthyläther wurde langsam in eine Suspension von 1.0 g (24 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 60 ml absol. Diäthyläther eingetragen. Nach 72 stdg. Kochen unter Rückfluß zersetzte man mit 20 ml 50proz. wäbr. Ammoniumchloridlösung, trennte die Ätherphase ab, wusch und trocknete über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand, in dem gaschromatographisch neben **26** auch 2-Cyclohexen-1-ylbromid und 1,3-Cyclohexadien nachweisbar waren, wurde über eine Vigreux-Kolonnen unter Stickstoff i. Vak. fraktioniert. Ausb. 3.3 g (49%), Sdp. 55–57°/18 Torr (Lit.⁴⁹⁾: 37°/6 Torr für die undeuterierte Verbindung **22**), gaschromatographische Reinheit etwa 97%. — NMR (20% in CCl₄): τ 4.00–4.73 (m, 2 Vinyl-H), 5.50–6.00 (m, 1 CHBr), 7.17–8.35 (m, 5 H).

3-Cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (14) und **2-Deuterio-3-cyclohexen-1-ylmagnesiumbromid (48)** sowie die entsprechenden Dialkylmagnesiumverbindungen wurden dargestellt, wie bei **17** beschrieben. Zur Bereitung der kohlenwasserstoffhaltigen Proben pipettierte man 2–3 ml einer in Diäthyläther hergestellten Lösung in ein Schlenk-Rohr, zog das Lösungsmittel bei Raumtemp. bei 1 Torr ab und ersetzte es durch neues.

Die Ausbeute läßt sich in THF und in deuterierten Lösungsmitteln direkt durch Vergleich des Integrationswertes für das α -Protonensignal von **14** (im TMS-Bereich) mit dem der Vinylsignale (= 2H) berechnen. In Diäthyläther hingegen muß man wegen der im TMS-Bereich liegenden ¹³C-Satelliten das bei höherem Feld erscheinende α -Protonensignal von **16** verwenden und die Gesamtmenge der vorliegenden Grignard-Verbindung nach erfolgter Umlagerung aus der gaschromatographisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten *K* zurückrechnen. Bei bekannter Lösungsmittelmenge läßt sich auf diese Weise dann auch die Konzentration abschätzen, wobei man allerdings die während der Grignardierung und der Überführung der Grignard-Lösung auftretenden Lösungsmittelverluste nicht in Rechnung stellen kann. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte daher im allgemeinen besser durch Vergleich der α -Protonen-Intensität der Grignard-Verbindung mit dem Integrationswert der α -Methylenprotonen des ätherischen Solvens. Man erhält auf diese Weise direkt das Molverhältnis Solvens:Grignard-Verbindung. Die Genauigkeit dieser Methode ist stark von der Konzentration abhängig; sie ist in konzentrierten Lösungen am größten⁵⁰⁾.

In deuterierten Lösungsmitteln kann das Signal der Restprotonen zur Konzentrationsermittlung herangezogen werden, da der Deuterierungsgrad von der Herstellerfirma meist angegeben wird⁵⁰⁾.

2-Cyclopenten-1-ylchlorid (30)^{51,52)}: In 307 g (4.65 mol) frisch dest., monomeres Cyclopentadien (**27**) leitete man unter Kühlung (Aceton/CO₂) in lebhaftem Strom Chlorwasser-

⁴⁹⁾ L. F. Hatch und G. Bachmann, Chem. Ber. **97**, 132 (1964).

⁵⁰⁾ Einzelheiten in der Dissertation R. Geuß, Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

⁵¹⁾ K. Alder und F. H. Flock, Chem. Ber. **89**, 1732 (1956).

⁵²⁾ Organic Synthesis, Bd. 32, S. 41, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 1952.

stoffgas ein, bis die Gewichtszunahme der ber. Menge an HCl entsprach (Dauer etwa 2 h). Der überschüss. Chlorwasserstoff wurde bei fortbestehender Kühlung mit Stickstoff vertrieben und die gelbliche Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Ausb. 431.5 g (92%), Sdp. etwa 22°/25 Torr (Lit.⁵¹) etwa 30°/20 Torr). Die schwach süß riechende Verbindung ist bei Raumtemp. außerordentlich zersetzlich: innerhalb 0.5 h färbt sie sich violett, nach etwa 2 h ist sie völlig verkohlt. — NMR (20% in CCl₄): τ 3.65–4.50 (m, 2 Vinyl-H), 4.80–5.37 (m, 1 Methin-H), 7.07–8.27 (m, 4 Methylen-H). — IR (Film): =CH 3060 (schw), C=C 1615 (schw), CCl 590 cm⁻¹ (st).

*2-Cyclopenten-1-carbonsäure (34)*⁵³: In einem 1-*l*-Dreihalskolben (Innenthermometer, Rückflußkühler, Tropftrichter) trug man unter magnetischem Rühren 82.0 g (800 mmol) **30** in 250 ml absol. THF im Verlauf von etwa 5 h unter Stickstoff und Kühlung (Aceton/CO₂) in eine Mischung von 19.5 g (800 mmol) Magnesium und 250 ml absol. THF ein. Die Reaktion ist stark exotherm, die Innentemp. soll –10° nicht überschreiten. Nach einer weiteren h goß man den gekühlten Inhalt des Kolbens auf zerstoßenes Trockeneis, säuerte nach Auftauen mit 2N H₂SO₄ an, ätherte aus und extrahierte die Äther-Phase nach Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung mehrmals mit 10proz. wäßr. Natriumcarbonatlösung. Der alkalische Extrakt wurde mit 5N HCl angesäuert, ausgeäthert, die Ätherphase gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das schwach gelbe Öl i. Vak. destilliert, wobei 20.0 g (22%) **34** vom Sdp. 120°/20 Torr (Lit.⁵³): 103–104°/6 Torr) erhalten wurden. — NMR (20% in CCl₄): τ –2.07 (s, 1 Carboxyl-H), 4.03–4.63 (m, 2 Vinyl-H), 6.22–6.83 (m, 1 Methin-H), 7.25–8.84 (m, 4 Methylen-H). — IR (Film): OH etwa 2900 (st), C=O 1750 (st), OH-def. und C–O 1410 (st) und 1290 (mst), COH dimer wag. 915 cm⁻¹ (mst).

*2-Cyclopenten-1-ylmethanol (35)*⁵³: Zu einer Suspension von 13.6 g (360 mmol) Lithiumalanat in 230 ml absol. Diäthyläther gab man eine Lösung von 20.0 g (179 mmol) **34** in 230 ml absol. Diäthyläther und hielt 3 h unter Rühren am Sieden. Nach dem Erkalten zersetzte man mit 6.8 ml Wasser, 6.8 ml 3N NaOH und nochmals mit 13.6 ml Wasser, um einen körnigen, gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten. Aus der Ätherphase isolierte man nach Trocknen über Magnesiumsulfat 11.2 g (64%) **35** vom Sdp. 72°/20 Torr (Lit.⁵³): 58–59°/9 Torr). — NMR (20% in CCl₄, D₂O-Austausch): τ 4.12–4.50 (m, 2 Vinyl-H), 6.62 (d, *J* = 6 Hz, 2 α -Methylen-H), 6.90–7.47 (m, 1 Methin-H), 7.47–8.85 (m, 4 Methylen-H). — IR (Film): OH assoziiert 3250 (st), =CH 3020 (schw), C=C 1625 (schw), CO 1030 cm⁻¹ (st).

2-Cyclopenten-1-yl-[²H₂]methanol (36): Wie vorstehend aus 10.0 g (90 mmol) **34** in 250 ml absol. Diäthyläther und 2.8 g (68 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 250 ml absol. Diäthyläther. Ausb. 6.0 g (67%), Sdp. 81°/32 Torr. — NMR (20% in CCl₄): τ 4.08–4.52 (m, 2 Vinyl-H), 5.25 (s, 1 OH), 6.95–7.40 (m, 1 Methin-H), 7.40–8.77 (m, 4 Methylen-H). — IR (Film): OH assoziiert ca. 3350 (st), =CH 3060 (mst), CD₂ 2200 (mst) und 2100 (mst), C=C 1650 (schw), CO 1035 cm⁻¹ (mst).

2-Cyclopenten-1-ylmethylbromid (25): Wie bei **22** ausgehend von 11.0 g (112 mmol) **35**, 44.0 g (556 mmol) Pyridin, 27.0 g (157 mmol) Tosylchlorid sowie 50.0 g (575 mmol) Lithiumbromid in 500 ml absol. Aceton. Ausb. 5.4 g (30%), Sdp. 52–55°/18 Torr, *d*₄²⁰ 1.45, nach dem Gaschromatogramm mit etwa 10% **22** verunreinigt. — NMR (20% in CDCl₃): τ 3.97–4.45 (m, 2 Vinyl-H), 6.47–7.17 (m, 1 Methin- und 2 α -Methylen-H), 7.17–8.75 (m, 4 Methylen-H).

2-Cyclopenten-1-yl-[²H₂]methylbromid (37): Wie bei **22** ausgehend von 7.6 g (76 mmol) **36**, 37.2 g (343 mmol) Pyridin, 17.1 g (89 mmol) Tosylchlorid sowie 33.0 g (380 mmol)

⁵³ S. Branner-Jørgensen, Acta chem. scand. **20**, 2192 (1966).

Lithiumbromid in etwa 250 ml absol. Aceton. Ausb. 8.3 g (67%), Sdp. 62°/28 Torr, gaschromatographische Reinheit etwa 90%. Die Verbindung ist — selbst unter Stickstoff — außerordentlich zersetzlich. — NMR (100%): τ 4.18–4.68 (m, 2 Vinyl-H). 6.80–7.35 (m, 1 Methin-H), 7.52–8.90 (m, 4 Methylen-H). — IR (Film): —CH 3060 (st), CD₂ 2260 (schw) und 2160 (mst), C=C 1620 (schw), CBr 600 cm⁻¹ (st).

2-Cyclopenten-1-ylmethylmagnesiumbromid (16) und 2-Cyclopenten-1-yl-[²H₂]methylmagnesiumbromid (51): Darstellung wie bei 17.

*2-Cyclopenten-1-ol (31)*⁵¹: In einem 2-l-Dreihalskolben (Rührer und 2 Tropftrichter) tropfte man unter heftigem Rühren und unter Kühlung (Eis) 144 g (1.43 mol) **30**, verteilt auf die beiden Tropftrichter, in eine Suspension von 160 g (1.43 mol) Natriumcarbonat in 800 ml Wasser. Danach wurde noch 1 h gerührt, die ölige Phase abgetrennt und die wäbr. mehrmals ausgeäthert. Aus den vereinigten organischen Phasen isolierte man 83.0 g (69%) **31** vom Sdp. 65°/35 Torr (Lit.⁵¹): Sdp. 52°/12 Torr. — NMR (20% in CCl₄): τ 3.96–4.40 (m, 2 Vinyl-H), 5.00–5.60 (m, 1 Methin-H überlagert vom OH-Singulett), 7.10–8.73 (m, 4 Methylen-H). — IR (Film): OH assoziiert ca. 3400 (st), =CH 3075 (mst), C=C 1613 (schw), COH 1050 cm⁻¹ (st).

Als Nebenprodukt fielen 18.0 g (16%) des entsprechenden Dicyclopentenyläthers an, Sdp. 90°/17 Torr (Lit.⁵¹): 81°/11 Torr. — NMR (20% in CCl₄): τ 4.03–4.40 (m, 4 Vinyl-H), 5.31–5.80 (m, 2 Methin-H), 7.47–8.70 (m, 8 Methylen-H). — IR (Film): =CH 3070 (mst), C=C 1617 (schw), COC 1120 cm⁻¹ (st).

Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol (32)^{11,54}: Man gab zu 51.8 g (705 mmol) Zink-Kupferpaar⁵⁴ und 300 ml absol. Diäthyläther eine Spatelspitze Jod und zunächst nur etwa 2 ml von insgesamt 186.0 g (796 mmol) Methylenjodid. Die Reaktion wurde durch Erhitzen mit einer IR-Lampe in Gang gebracht, daran erkenntlich, daß die Mischung bei weiterer Zugabe des Methylenjodids ohne Heizung schwach weitersiedete und das Zink-Kupferpaar stark quoll. Schließlich wurden 27.9 g (332 mmol) **31** in 100 ml absol. Diäthyläther mit mäßiger Geschwindigkeit eingetropt. Die gaschromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufs ergab, daß nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. sich der Anteil des Methylenjodids nicht mehr änderte. Man fügte 8.5 g (350 mmol) Magnesiumspäne hinzu und startete die Reaktion erneut mit einer IR-Lampe. Da die Umsetzung des Magnesiums mit dem Methylenjodid bei Raumtemp. mindestens 48 h in Anspruch nahm (Zweiphasenbildung!), erhitze man im Wasserbad auf etwa 35°, wobei nach etwa 24 h gaschromatographisch kein Methylenjodid mehr nachweisbar war. Man zersetzte dann mit 150 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, extrahierte die Äther-Phase mehrmals mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung und trocknete sie nach Waschen über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und der braunrote Rückstand bis zu einer Badtemp. von 100° bei 0.4 Torr destilliert (Kurzwegdestillation). Das Rohprodukt, das neben **31** und **32** auch noch flüchtigere Anteile sowie zwei höhermolekulare Substanzen enthielt, lieferte bei der Rektifikation zwei Fraktionen: a 2.8 g vom Sdp. bis 70° bei 20 Torr und b 3.9 g vom Sdp. 70–72°/20 Torr. Fraktion b enthielt fast ausschließlich die beiden Alkohole **31** und **32** im Verhältnis 1:5. — NMR (100%): τ 5.03 (s, OH), 5.55–6.00 (m, CHOH), 7.70–9.50 (m, 6 Fünfring-H), 9.50 bis 9.95 (m, Cyclopropan-CH₂). — IR (Film): OH assoziiert ca. 3370 (st), Cyclopropan 3015 (schw) und 3040 (schw), CO 1060 (st), Cyclopropan-Gerüstschw. 1025 cm⁻¹ (mst).

Bicyclo[3.1.0]hex-2-ylbromid (33): Zu einer Lösung von 2.0 g (20.4 mmol) **32** in etwa 10 ml absol. Diäthyläther tropfte man unter Kühlung (–60°) 1.5 g (6.8 mmol) Phosphortribromid. Nachdem sich die Mischung auf 0° erwärmt hatte, wurde wie bei der Darstellung

⁵⁴ E. LeGoff, J. org. Chemistry **29**, 2048 (1964).

von **29** aufgearbeitet. Ausb. 1.4 g (36%), Sdp. 61°/19 Torr, gaschromatographische Reinheit etwa 91% (Hauptverunreinigung war **25**). — NMR (20% in CCl₄): τ 5.25–6.20 (m, CHBr), 7.20–9.20 (m, 6 Fünfring-H). 9.20–9.90 (m, Cyclopropan-CH₂). — IR (Film): Cyclopropan 3040 (schw) und 3005 (schw), Cyclopropan-Gerüstschw. 1050 (mst), CBr 535 cm⁻¹ (st).

*Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren*⁵⁰: Die Umlagerungsversuche wurden in Ölbadthermostaten durchgeführt (Temperaturkonstanz etwa $\pm 1^\circ$). Spuren etwa entstandener Niederschläge wurden vor jeder Messung in die Röhrchenspitze zentrifugiert. Die kernresonanzspektroskopische Integration wurde in der Weise durchgeführt, daß man jedes Signal 10mal integrierte, wobei der Beginn der Integrationskurven übereinander zu liegen kam. Zur Aufnahme der Kinetik wurde die Gruppe der Vinylsignale als zeitlich unveränderlicher Standard gewählt.

*Quantitative gaschromatographische Untersuchungen*⁵⁰: Zur Carboxylierung wurden die Proben auf zerstoßenes Trockeneis gegeben. Nach dem Auftauen und Ansäuern mit 2 N H₂SO₄ wurde die äther. Phase mit 10proz. Natriumcarbonatlösung extrahiert, so daß sie nur noch die Neutralprodukte enthielt. Den alkalischen Extrakt säuerte man mit 5 N HCl an, ätherte aus und trocknete über Calciumchlorid. Nach Verestern der Carbonsäuren mit äther. Diazomethan wurde die Lösung vorsichtig durch Destillation unter Stickstoff bis auf etwa 2 ml eingengt, unter Stickstoff in Vorratsgefäße mit Teflon-Septum abgefüllt und in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Wegen der Zersetzlichkeit der Ester wurden die gaschromatographischen Untersuchungen möglichst unmittelbar nach der Bereitung vorgenommen.

*Gerätebedingungen*⁵⁰: Strömung jeweils 25 ml N₂/min, Einspritzblock 160°, Detektor (FID) 205°, Empfindlichkeit 10². Isotherme Vorlaufphase 70°/2 min, Temperaturrate 4°/min, isotherme Nachlaufphase 140°/8 min. Jede Probe wurde 10 mal eingespritzt, wobei die Probenmenge zwischen 0.5 und 5 μ l variiert wurde. Die erhaltenen Werte lagen dabei im statistischen Streubereich der elektronischen Integration.

Fehlerrechnung: Die Näherungsstandardabweichung s berechnet sich nach⁵⁵

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

mit x_i = Meßwert, \bar{x} = Mittelwert und N = Zahl der Messungen. Der in den Tabellen bei jedem Wert angegebene Vertrauensbereich q berechnet sich nach $q = s \cdot 0.715$ bei 95proz. statistischer Sicherheit.

⁵⁵ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV, S. 32, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.