

## Zum Mechanismus der 1,2-Vinylverschiebung bei der Umlagerung von 3-Butenyl-Grignardverbindungen: Argumente gegen einen radikalischen Verlauf

Adalbert Maercker\* und Werner Streit<sup>1)</sup>

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

Eingegangen am 16. Mai 1975

Die Umlagerung der 3-Butenyl-Grignardverbindungen  $4 \rightleftharpoons 6$  wurde bei 100 und 120°C kinetisch NMR-spektroskopisch untersucht. Alkylsubstituenten in der 4-Stellung zum Magnesium zeigen den für einen Carbanionen-Mechanismus zu erwartenden Effekt. Gleichzeitig mit der Äquilibration der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen erfolgt *cis-trans*-Isomerisierung, so daß es sich bei der nicht faßbaren Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe **5** nicht nur um einen Übergangszustand handeln kann. Ein radikalisch verlaufender Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus über  $7 \rightleftharpoons 8 \rightleftharpoons 9$  kann ausgeschlossen werden.

Der Einfluß des Lösungsmittels und der Konzentration auf die nach erster Ordnung verlaufende Carbanionen-Umlagerung machen einen bimolekularen Mechanismus wahrscheinlich. Die Funktion des zweiten Magnesiums als Lewissäure wird diskutiert. Dafür spricht auch der starke sterische Einfluß einer *tert*-Butylgruppe in der 4-Stellung zum Magnesium.

### The Mechanism of the 1,2-Vinyl Shift during the Rearrangement of 3-Butenyl Grignard Reagents: Arguments against a Radical Course of the Reaction

The rearrangement of the 3-butenyl Grignard reagents  $4 \rightleftharpoons 6$  has been investigated kinetically at 100 and 120°C by n.m.r. spectroscopy. Alkyl substituents in the 4-position to the magnesium show the expected effect for a carbanion mechanism. The equilibration of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -positions is accompanied by *cis-trans*-isomerization showing that the cyclopropylmethyl species **5** is a true intermediate. A radical dissoziation recombination mechanism via  $7 \rightleftharpoons 8 \rightleftharpoons 9$  can be excluded.

The influence of the solvent and of the concentration on the first order rate of the carbanion rearrangement strongly speaks for a bimolecular mechanism. The role of a second positive magnesium acting as a Lewis acid is discussed. This mechanism is also supported by the strong steric effect of a *tert*-butyl group in the 4-position to the magnesium.

Untersuchungen an den in 3-Stellung substituierten 3-Butenyl-Metallverbindungen **1** hatten ergeben, daß die 1,2-Vinylverschiebung  $1 \rightleftharpoons 3$  bei der Lithiumverbindung ( $M = Li$ ) nach einem anderen Mechanismus als bei den entsprechenden Grignardverbindungen ( $M = MgX$ ) abläuft<sup>2)</sup>. Während es sich bei der Lithiumverbindung um eine von der Konzentration weitgehend unab-

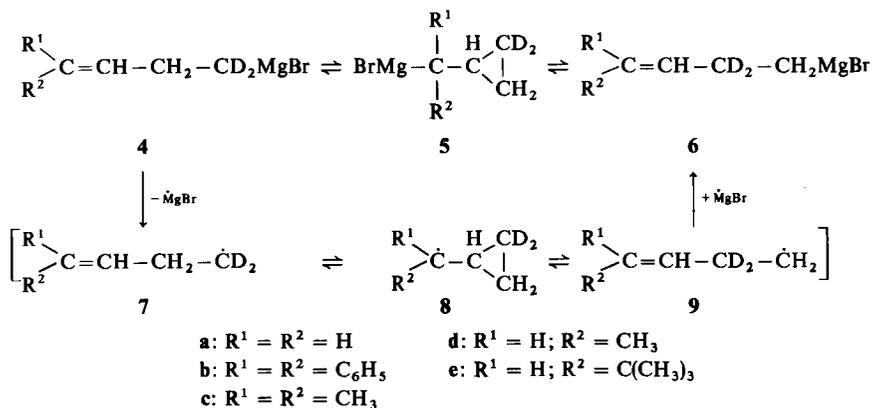
\*) Neue Anschrift: Lehrstuhl für Organische Chemie der Gesamthochschule Siegen, Paul-Bonatz-Str. 9–11, D-5900 Siegen 21.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1973. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Heidelberg, April 1972.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> A. Maercker und K. Weber, *Angew. Chem.* **81**, 931 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 912 (1969). – <sup>2b)</sup> A. Maercker und K. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **756**, 43 (1972).



wenn man geeignete Substituenten in das Homoallylsystem einführt, die einen von beiden Mechanismen erschweren:



Am günstigsten erschien es, die Substituenten in 4-Stellung zum Magnesium zu variieren. Sie haben auf die Stabilität der Cyclopropylmethyl-Zwischenstufen **5** bzw. **8** den größten Einfluß. Dabei sollten Methylgruppen in 4-Stellung (**4c**, **d**) besser geeignet sein als Phenylgruppen (**4b**)<sup>8)</sup>, um aus kinetischen Daten Aussagen über den Mechanismus der Umlagerung zu liefern. Zusätzliche Informationen über den Einfluß sterischer Wechselwirkungen auf die Umlagerung erhoffte man sich von der Einführung einer *tert*-Butylgruppe an Stelle einer Methylgruppe (**4e**).

Eine Antwort auf die zweite Frage, ob es sich bei der Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe um eine Zwischenverbindung oder um einen Übergangszustand handelt, sollte durch einen Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeit  $\mathbf{4d} \rightleftharpoons \mathbf{6d}$  mit der Kinetik der entsprechenden *cis-trans*-Isomerisierung  $\mathbf{Z-39} \rightleftharpoons \mathbf{E-39}$  möglich werden.

### Ausgangsverbindungen

Die für die Darstellung der spezifisch deuterierten Grignardverbindungen **4c–e** und **6d** sowie für das undeuterierte 3-Pentenylmagnesiumbromid (**39**) benötigten Ausgangsverbindungen **15**, **20**, **27**, **28**, **33** und **38** wurden nach bekannten Verfahren hergestellt und gegebenenfalls präparativ-gaschromatographisch gereinigt (Schema 1 bis 5). Bei der Synthese der Grignardverbindungen (Schema 6) wurde besonders darauf geachtet, die äußeren Bedingungen konstant zu halten, um später quantitative Vergleiche ziehen zu können.

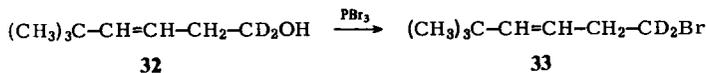
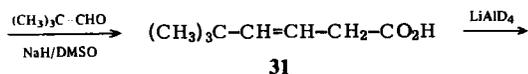
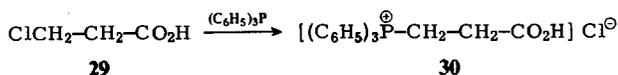
Die chemischen Eigenschaften magnesiumorganischer Verbindungen werden durch Feuchtigkeit, Sauerstoff und metallische Verunreinigungen wesentlich beeinflusst. Deshalb wurde bei allen Versuchen das gleiche zweifach sublimierte, hochreine Magnesium verwendet und auf peinlichsten Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet<sup>9)</sup>. Da bei der Synthese der

<sup>8)</sup> M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1732 (1966); A. Maercker und J. D. Roberts, ebenda **88**, 1742 (1966).

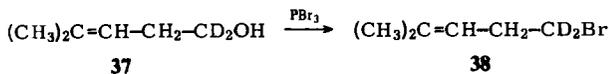
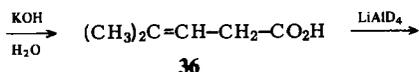
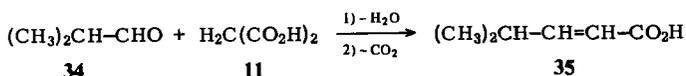
<sup>9)</sup> Vgl. A. Maercker, Chem.-Ztg. **97**, 361 (1973).



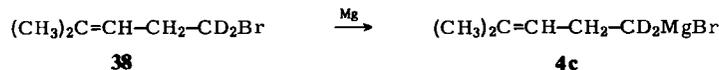
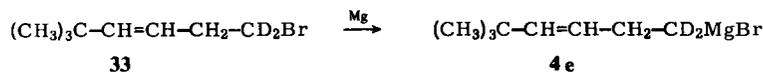
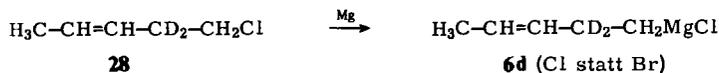
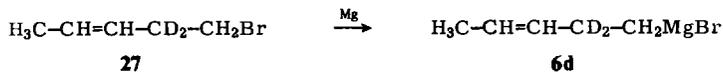
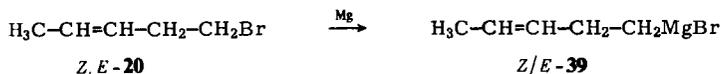
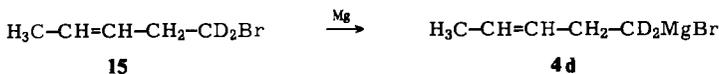
## Schema 4



## Schema 5



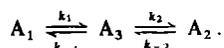
## Schema 6





## Formalkinetik

Das Gleichgewichtssystem  $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$  läßt sich formal schreiben:



Für die Konzentration von  $A_2$  erhält man aus dem Reaktionszeitgesetz unter Annahme von Stationaritätsbedingungen und sehr kleiner Absolutkonzentration für  $A_3$  nach Umformen, Integration und Einsetzen der Anfangsbedingungen mit  $[A_{2G1}] =$  Gleichgewichtskonzentration:

$$\ln \frac{[A_{2G1}]}{[A_{2G1}] - [A_2]} = (k_1^* + k_2^*)t$$

Tab. 1. Umlagerungsversuche  $4 \rightleftharpoons 6$ 

Probe	Verbindung	Lösungsmittel	Konz. <sup>a)</sup> (mol/Liter)	Temp. (°C)	$k_{ps}$ ( $10^{-6} s^{-1}$ )	$K = \frac{[6d]}{[4d]}$
U 1	4d	Et <sub>2</sub> O	1.50	100	1.38 ± 0.12	
U 2	4d	Et <sub>2</sub> O/HMPT	1.5	100	2.77 ± 0.30	
U 3	4d	Et <sub>2</sub> O	1.4	100	1.05 ± 0.20	
U 4	4d	Et <sub>2</sub> O	1.55	100	1.35 ± 0.14	
U 5	4d	Et <sub>2</sub> O	2.0	100	2.42 ± 0.32	
U 6	4d	Et <sub>2</sub> O	1.4	120	4.11 ± 0.15	
U 7	4d	Et <sub>2</sub> O	2.0	120	10.75 ± 1.05	
U 8	4d	THF	(0.9)	100		
U 9	4d	THF/HMPT	(0.9)	100		
U 10	4d	THF/Et <sub>2</sub> O	(0.7)	100		
U 11	4d	THF/Et <sub>2</sub> O	(0.8)	100		
U 12	6d	Et <sub>2</sub> O	1.75	100	1.63 ± 0.18	1.12 ± 0.03
U 13	6d	Et <sub>2</sub> O	1.75	120	6.68 ± 0.27	1.08
U 14	6d	Et <sub>2</sub> O/HMPT	1.75	100	2.65 ± 0.42	1.13
U 15	6d	Et <sub>2</sub> O/HMPT	1.75	100	3.71 ± 0.31	1.10
U 16	6d	Et <sub>2</sub> O/THF	1.75	120	5.38 ± 0.23	1.04
U 17	6d	Et <sub>2</sub> O/THF	1.75	120	4.98 ± 0.32	1.04
U 18	6d	Et <sub>2</sub> O/THF	1.75	120	2.19 ± 0.29	1.1
U 19	6d	THF/Et <sub>2</sub> O	1.75	120	1.50 ± 0.12	1.13
U 20	6d	THF/Et <sub>2</sub> O	1.75	120	1.50 ± 0.14	1.17
U 21	6d	THF/Et <sub>2</sub> O	1.75	120	1.50 ± 0.18	1.21
U 22	6d	THF	1.78	120	1.16 ± 0.10	1.21
U 23	6d	THF/HMPT	1.78	120		
U 24	6d	Et <sub>2</sub> O	3.6	120	19.2 ± 1.7	0.98
U 25	6d (Cl)	Et <sub>2</sub> O		120	19.2 ± 1.7	0.98
U 26	4c	Et <sub>2</sub> O	(1.7)	100		
U 27	4c	Et <sub>2</sub> O/HMPT	(1.7)	100		
U 28	4c	Et <sub>2</sub> O	2.4	100		
U 29	4c	Et <sub>2</sub> O	2.4	120		
U 30	4c + 6d	Et <sub>2</sub> O	2.0	120		
U 31	4e	Et <sub>2</sub> O	1.7–1.8	120		
U 32	4e	Et <sub>2</sub> O	1.0	120		

<sup>a)</sup> Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf mol/Liter Lösung. Die Werte in Klammern wurden aufgrund der eingesetzten Bromidmenge abgeschätzt.

( $k_1^\ddagger$  bzw.  $k_2^\ddagger$  bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion  $A_1 \rightarrow A_2$  bzw. die Rückreaktion  $A_2 \rightarrow A_1$ ).

Diese Funktion ergibt in der graphischen Darstellung in halblogarithmischer Auftragung Geraden. Die Steigung der Geraden entspricht der Summe der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion. Sie wird im folgenden mit  $k_{ex}$  bezeichnet:

$$k_{ex} = k_1^\ddagger + k_2^\ddagger.$$

#### Temperaturabhängigkeit der Umlagerung

Die Einstellung des Gleichgewichts  $4d \rightleftharpoons 6d$  wurde von beiden Seiten bei 100 und 120°C verfolgt. Um Vergleiche ziehen zu können, wurde darauf geachtet, jeweils zwei Proben gleicher Konzentration aus einem Ansatz zu erhalten. Die Proben U 3, U 5, U 6 und U 7 entstammen alle einem Ansatz (vgl. Tab. 1). Eine Verringerung der ursprünglichen Konzentration wurde durch nachträgliche Zugabe des Lösungsmittels erreicht.

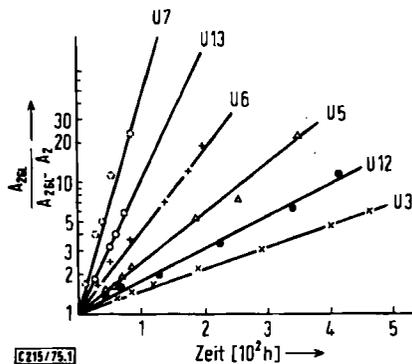


Abb. 1. Umlagerung von [1,1-D<sub>2</sub>]3-Pentenylmagnesiumbromid (**4d**) [U 3, U 6; U 5, U 7] und [2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentenylmagnesiumbromid (**6d**) [U 12; U 13] bei 100 und 120°C in Äther als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Darstellung

Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 1 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Es ergab sich ungefähr das Verhältnis 4 : 1 für die Geschwindigkeitskonstanten bei 120 und 100°C (Tab. 2).

Tab. 2. Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 120 und 100°C in Abhängigkeit von der Konzentration

Konzentration (mol/Liter)	2.0	1.75	1.4
$\frac{k_{ex}(120^\circ\text{C})}{k_{ex}(100^\circ\text{C})}$	4.26	4.10	3.95

#### Die Abnahme des Verhältnisses

$$\frac{k_{ex}(120^\circ\text{C})}{k_{ex}(100^\circ\text{C})}$$

mit der Konzentration ist ein Zeichen für eine unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion bei den beiden angegebenen Temperaturen.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten können nach  $\log k = \log A - E_a/(2.3 RT)$  die Aktivierungsparameter errechnet werden (Tab. 3). Die Genauigkeit der Bestimmung leidet jedoch unter dem kleinen Temperaturintervall von nur 20°C.

Tab. 3. Aktivierungsparameter der Umlagerung  $4d \rightleftharpoons 6d$ 

Probe	$E_a$ (kcal/mol)	$\ln A$	$A$ ( $s^{-1}$ )
U 7, U 5	20.8	15.00	$10^{6.5}$
U 13, U 12	21.2	15.06	$10^{6.5}$
U 6, U 3	20.0	13.17	$10^{5.7}$

Die Werte für  $E_a$  gelten nur, wenn der Arrhenius-Faktor  $A$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  im Temperaturbereich 100–120°C konstant sind. Diese Annahme ist nicht ganz unproblematisch. Im untersuchten Konzentrationsbereich liegen nämlich die Grignardverbindungen assoziiert vor<sup>15,16</sup>. Sind die Assoziationsgleichgewichte stark temperaturabhängig, so kann sich der  $A$ -Faktor durchaus ändern.

#### Einfluß des Lösungsmittels

In Tetrahydrofuran (THF) verlief die Umlagerung bei 120°C und annähernd gleicher Konzentration (U 22) sechsmal langsamer als in Äther (U 13). Um den geschwindigkeitsverringenden Einfluß von Tetrahydrofuran genauer kennen zu lernen, wurden Gemische von THF und Äther mit gleicher Grignardkonzentration  $6d$  (1.75 mol/Liter; Molverhältnis Solvens:  $6d \approx 5.3:1$ ) hergestellt und die Umlagerung bei 120°C verfolgt (Tab. 4).

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstante und Gleichgewichtskonstante der Umlagerung  $4d \rightleftharpoons 6d$  bei 120°C in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Probe	$\frac{\text{mol Äther}}{\text{mol THF}}$	$k_{ex}$ ( $10^{-6} s^{-1}$ )	$K = \frac{[6d]}{[4d]}$	Äther $\alpha$ -H	THF $\alpha$ -H
U 13	1.0:0	6.7	1.08	11 Hz	
U 16	7.9:2.1	5.4	1.04	7 Hz	27 Hz
U 17	6.3:3.7	5.0	1.04	7 Hz	26 Hz
U 18	1.0:1.0	2.2	1.10	6 Hz	20 Hz
U 19	3.1:6.9	1.5	1.13	3 Hz	12 Hz
U 20	2.5:7.5	1.5	1.17	3 Hz	12 Hz
U 21	2.0:8.0	1.5	1.21	3 Hz	11 Hz
U 22	0 :1.0	1.2	1.21		ca. 11 Hz

In der letzten Spalte der Tab. 4 sind die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Methylenprotonen der Lösungsmittel zu niedrigerem Feld in Hz angegeben – bezogen auf die  $\alpha$ -Methylenprotonen eines THF/Äthergemisches ohne metallorganische Verbindung.

<sup>15</sup>) R. E. Dessy, G. S. Handler, J. H. Wotiz und C. A. Hollingsworth, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3476 (1957).

<sup>16</sup>) R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2387 (1933).

Bei Zugabe geringer Mengen Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) verlief die Reaktion wesentlich rascher. Bei einer Konzentration von 1.75 mol/Liter erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit linear zum Molverhältnis HMPT : 6d. Erhöhte man die HMPT-Zugabe weiter, so bildete sich bei einem Volumenverhältnis HMPT : Grignard-Lösung von 1 : 10 eine zweite Phase; dadurch wurden weitere Untersuchungen unmöglich. In THF bei 120°C (U 23) bewirkte HMPT ebenfalls eine geringe Beschleunigung der Umlagerung, gleichzeitig zersetzte sich aber auch 6d, weshalb kein konstanter Gleichgewichtswert erreicht wurde.

Auf die Lage des Gleichgewichts  $4d \rightleftharpoons 6d$  hatte nur der Zusatz von THF einen Einfluß, aber auch erst dann, wenn es in merklichem Überschuß vorhanden war (U 20, U 21, U 22). Aus den Frequenzverschiebungen der  $\alpha$ -Methylenprotonen der Lösungsmittel (Tab. 4) war klar ersichtlich, daß THF die Grignardverbindung viel besser solvatisiert als Äther. Im reinen Lösungsmittel trat jeweils bei gleicher Grignardkonzentration eine Frequenzverschiebung von 11 Hz auf. Konnten die THF-Molekel bei der Solvataion von 6d aber in Wettstreit mit Äther-Molekeln treten, so waren die ersteren wegen ihrer höheren Solvationskraft stark bevorzugt. Die Lösung verhielt sich aber noch wie ein ideales Gemisch. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung nahm linear mit dem THF-Zusatz ab (U 16, U 17). Die starke Frequenzverschiebung von 27 Hz änderte sich erst, wenn die Zahl der THF-Moleküle ausreichte, alle Grignardmoleküle zu solvatisieren. Gleichzeitig fiel die Geschwindigkeitskonstante für die Umlagerung abrupt ab, und die Gleichgewichtskonstante stieg an (vgl. Tab. 4). Die Lösung war bezüglich der Umlagerung kein ideales Gemisch mehr, sondern eine fast reine THF-Lösung. Durch unterschiedliche Solvataion läßt sich auch der Anstieg der Gleichgewichtskonstante in THF erklären. Wird das Lösungsmittelmolekül am Magnesium stärker koordiniert, so erhöht sich die partielle negative Ladung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, und die  $\alpha$ -deuterierte Verbindung 4d wird dadurch stärker destabilisiert als die  $\beta$ -deuterierte Verbindung 6d<sup>2b)</sup>. Für die Solvationskraft gilt folgende Reihenfolge:



Offenbar spielt aber auch die Assoziation der Grignardverbindung eine wichtige Rolle, die ebenfalls von der Solvataion stark beeinflußt wird. Vor allem in ätherischen Lösungen, wenn man in den Konzentrationsbereich von 0.5 mol/Liter gelangt<sup>18)</sup>, muß mit der Bildung von Dimeren<sup>19,20)</sup> und anschließender Tripel-Ionenbildung gerechnet werden<sup>15,16)</sup>. Leitfähigkeitsmessungen und Elektrolyseversuche bestätigen diese Annahme<sup>21,22)</sup>. Eine weitergehende Assoziation, hauptsächlich über Halogenbrücken, aber auch über Alkylgruppen, ist nicht auszuschließen<sup>23,24)</sup>.

In Tetrahydrofuran liegen die Grignardverbindungen wegen der größeren Solvationskraft von THF<sup>17)</sup> weitgehend monomer vor<sup>19,23)</sup>, und die speziellen Assoziations-

<sup>17)</sup> H. Normant, Bull. Soc. Chim. France 1968, 791.

<sup>18)</sup> W. V. Evans und F. H. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1474 (1933).

<sup>19)</sup> E. C. Ashby und M. B. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4363 (1964).

<sup>20)</sup> H. Hashimoto, T. Nakano und H. Okada, J. Org. Chem. 30, 1234 (1965).

<sup>21)</sup> W. V. Evans und R. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2865 (1942).

<sup>22)</sup> R. E. Dessy und R. M. Jones, J. Org. Chem. 24, 1685 (1959).

<sup>23)</sup> E. C. Ashby und F. Walker, J. Organomet. Chem. 7, P 17 (1967).

<sup>24)</sup> W. Slough und A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc. 1955, 108.

einflüsse sollten gering sein. Den Sprung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ex}}$  bei den THF/Äthergemischen (Tab. 4) kann man mit der Aufhebung der Assoziation begründen. Dies war aber erst zu beobachten, als die Zahl der THF-Molekel ausreichte, sämtliche Grignardmoleküle zu solvatisieren.

Bei den Versuchen mit HMPT in Äther konnten aus Löslichkeitsgründen nicht so hohe HMPT-Konzentrationen erreicht werden; man arbeitete in einem Bereich mit erheblichem HMPT-Unterschub, so daß nur jedes vierte Grignardmolekül von einer HMPT-Molekel solvatisiert sein konnte. In ätherischen Lösungen von Grignardverbindungen tritt aber bei Zugabe von wenig HMPT nur zum Teil Solvensaustausch ein<sup>25,26)</sup> – in diesem Bereich wurde die Umlagerung verfolgt.

Eigentlich sollte man erwarten, daß geringe HMPT-Zusätze ebenso die Geschwindigkeit verringern wie THF. Bei diesen Betrachtungen wurden aber immer nur die Lewisbase-Eigenschaften des Solvens berücksichtigt, wie dies bei Äther und THF auch angebracht ist. Bei HMPT, das sowohl als Lewisbase als auch als Lewisäure wirken kann, liegen jedoch andere Verhältnisse vor: Lagert sich eine HMPT-Molekel an das Magnesium einer Grignardverbindung an, so entsteht immer ein neues stark positiviertes Koordinationszentrum, das auf eine Doppelbindung aktivierend wirken kann. Ihre Zahl wächst linear mit der Zugabe von HMPT. Noch wichtiger werden Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung und unbesetzten d-Orbitalen des Phosphors sein.

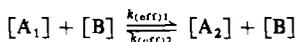
#### Konzentrationsabhängigkeit der Umlagerung

Die Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{ex}}(120^\circ\text{C})/k_{\text{ex}}(100^\circ\text{C})$  (Tab. 2) sowie Konzentrationseinflüsse bei ähnlichen Untersuchungen<sup>2,5)</sup> ließen vermuten, daß auch die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts  $4\mathbf{d} \rightleftharpoons 6\mathbf{d}$  von der Konzentration abhängig ist. Die Umlagerung wurde nur in dem in Abb. 2 angegebenen Konzentrationsbereich untersucht, weil sich  $4\mathbf{d}$  bei einer Konzentration von 0.8 mol/Liter selbst nach über 1000 h noch nicht mit  $6\mathbf{d}$  im Gleichgewicht befand. Die im Konzentrationsbereich  $\Delta c = 1.4 - 2.0$  mol/Liter festgestellte lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_c$  von der Konzentration  $c$  liefert aus den Steigungen der Geraden in Abb. 2 die konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k_c = \Delta k_{\text{ex}}/\Delta c$ . Sie hat die Werte:

$$k_c(120^\circ\text{C}) = 11.6 \cdot 10^{-6} [\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Liter}],$$

$$k_c(100^\circ\text{C}) = 2.1 \cdot 10^{-6} [\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Liter}].$$

Die Konzentrationsabhängigkeit spricht für einen bimolekularen Mechanismus der Umlagerung<sup>2,5)</sup>. Das für den obigen Konzentrationsbereich beobachtete Reaktionsgesetz entspricht formal folgendem Prozeß:



$$k_{(\text{eff})1} + k_{(\text{eff})2} = k_{(\text{eff})}$$

Der Index (eff) soll effektiv bedeuten.

Dabei gilt:

$$[A_1] + [A_2] \sim [B] \quad \text{oder} \quad [B] = b([A_1] + [A_2]).$$

<sup>25)</sup> H. F. Ebel und B. O. Wagner, Chem. Ber. 104, 320 (1971).

<sup>26)</sup> J. Ducom und B. Denise, J. Organomet. Chem. 26, 305 (1971).

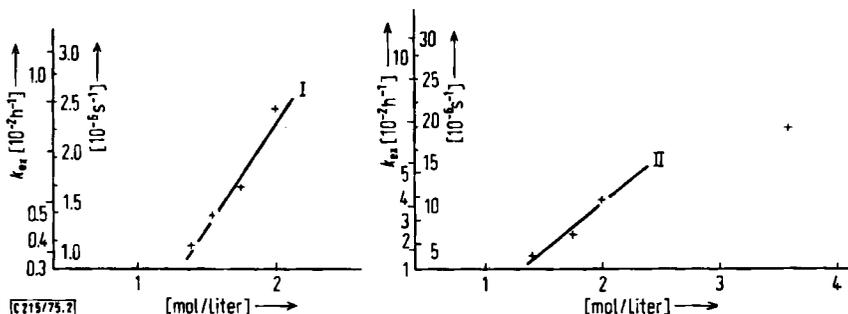


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit von  $k_{ex}$  in Äther bei 100°C (I) und 120°C (II) im Bereich von 1.4–3.6 mol/Liter (4d  $\rightleftharpoons$  6d)

Diese Annahme ist nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich zulässig. Der Wert für U 24 (Konz. 3.6 mol/Liter), der in Abb. 2 weit von der Geraden entfernt liegt, kann als Bestätigung der Einschränkung gelten. Bei hohen Konzentrationen an Grignardverbindung wird die Konzentrationsabhängigkeit von  $k_{ex}$  geringer, wahrscheinlich weil sich bei extrem konzentrierten Lösungen die Assoziation nur noch unwesentlich ändern wird.

Ist B ein Stoßpartner, der die Doppelbindung im Homoallylsystem aktivieren kann, so ist es sinnvoll, ihm die Eigenschaften einer Lewissäure zuzuschreiben. Nur eine Lewisäure kann durch Koordination an die Doppelbindung und Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Orbitalen einen anionischen Angriff erleichtern. Kommt jedes solvatisierte Grignardmolekül mit seinem teilweise positiven Magnesium als aktivierendes Teilchen in Frage, so wäre der Proportionalitätsfaktor  $b = 1$ . In assoziierten Grignardlösungen wird aufgrund elektrochemischer Befunde<sup>21)</sup> das Vorliegen der teilweise ionisierten Formen  $RMg^{\oplus} RMgX_2^{\ominus}$  diskutiert. Im negativ geladenen Teil dieses at-Komplexes<sup>27,28)</sup> dürfte dann der anionisch beweglichste Alkylrest anzutreffen sein. Der kationische Teil kann unter Bildung einer Art  $\pi$ -Komplex an die Doppelbindung koordiniert werden und auf diese Weise gut zu deren Aktivierung beitragen.

Sind nur besonders starke Lewissäuren wie  $RMg^{\oplus}$  oder desolvatisierte Grignardmoleküle zur genügenden Aktivierung der Doppelbindung befähigt, so ist die Proportionalitätskonstante  $b < 1$  und damit  $k_{(eff)} > k_c$ .

#### cis-trans-Isomerisierung

Um festzustellen, ob die im Gleichgewicht 4d  $\rightleftharpoons$  6d angenommene Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe eine echte Zwischenverbindung ist oder nur ein Übergangszustand, wurde zusätzlich die Kinetik der cis-trans-Isomerisierung untersucht. Da dies NMR-spektroskopisch nur unvollkommen gelang, wurde die Veränderung des cis-trans-Verhältnisses durch gaschromatographische Bestimmung der Carboxylierungsprodukte als Methyl-ester gemessen. Zunächst wurden die undeutierten 3-Pentenyl-Grignardverbindungen E-39 (cis-Gehalt 2%) und Z/E-39 (cis:trans = 60:40) in Äther auf 100°C erhitzt. Von beiden Verbindungen ausgehend wurde ein identisches cis-trans-Gemisch (22:78) er-

<sup>27)</sup> G. Wittig, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 191 (1966).

<sup>28)</sup> W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 351 (1966).

halten (Tab. 5). Die Isomerisierung verlief in einer Reaktion erster Ordnung. Um sicherzustellen, daß die beobachtete Isomerisierung nur bei der Grignardverbindung eintritt, wurde (*E*)-3-Penten-1-ol (**19**) 600 h auf 100°C erhitzt; dabei stellte man keine Isomerisierung fest.

Um genaue Vergleiche zwischen Isomerisierung und Äquilibrierung bei der deuterierten 3-Pentenyl-Grignardverbindung **4d** ziehen zu können, wurde die Kinetik der *cis-trans*-Isomerisierung bei unterschiedlichen Konzentrationen in Äther verfolgt. Die Ausgangsverbindung **4d** – aus einem Ansatz gewonnen – hatte ein *cis-trans*-Verhältnis von 5 : 95.

Tab. 5. Isomerisierungsversuche in Äther

Probe	Verbindung	Konz. (mol/Liter)	Temp. (°C)	$(10^{-6} k_{ex} s^{-1})$	$K = \frac{[cis]}{[trans]}$
U 3i	<b>4d</b>	1.4	100	$3.55 \pm 0.35$	$0.29 \pm 0.015$
U 4i	<b>4d</b>	1.55	100	$4.83 \pm 0.27$	$0.29 \pm 0.015$
U 5i	<b>4d</b>	2.0	100	$7.94 \pm 0.49$	$0.29 \pm 0.015$
U 25	<b>6d</b> (Cl)		120		$0.33 \pm 0.015$
U 33	<i>Z/E</i> - <b>39</b>	1.4	100	$4.36 \pm 0.43$	$0.28 \pm 0.015$
U 34	<i>Z/E</i> - <b>39</b>	0.9	100	$1.52 \pm 0.18$	$0.28 \pm 0.015$
U 35	<i>E</i> - <b>39</b>	1.25	100	$3.33 \pm 0.22$	$0.28 \pm 0.015$
U 36	<i>Z/E</i> - <b>39</b>	2.1	100	$9.61 \pm 0.59$	$0.28 \pm 0.015$
U 37	<i>Z/E</i> - <b>39</b>	2.1	120		$0.32 \pm 0.015$
U 38	<i>Z/E</i> - <b>39</b>	0.9	80	nach 4 Monaten Gleichgewicht noch nicht eingestellt	

Die Geschwindigkeitskonstanten von Isomerisierung und Äquilibrierung verhielten sich etwa wie 3 : 1 (Tab. 6). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  waren ebenso wie die der Homoallylumlagerung (vgl. Abb. 2) von der Konzentration abhängig (Abb. 3).

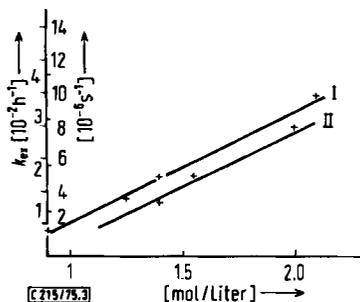


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  der *cis-trans*-Isomerisierung von 3-Pentenylmagnesiumbromid (**39**) I und [ $1,1-D_2$ ]3-Pentenylmagnesiumbromid (**4d**) II in Äther bei 100°C

Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 3 erhält man als konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung nach

$$\frac{\Delta k_{ex}^i}{\Delta c} = k_c^i; \quad k_c^i(100^\circ\text{C}) = 6.61 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Liter.}$$

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung und Äquilibrierung  $4d \rightleftharpoons 6d$  in Abhängigkeit von der Konzentration

Probe	Konz. (mol/Liter)	Isomerisierung $k_{ex}$ ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	Äquilibrierung $k_{ex}$ ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )	Verhältnis
U 3	1.4	$3.55 \pm 0.35$	$1.05 \pm 0.20$	3.38
U 4	1.55	$4.83 \pm 0.27$	$1.35 \pm 0.14$	3.58
U 5	2.0	$7.94 \pm 0.49$	$2.42 \pm 0.32$	3.28

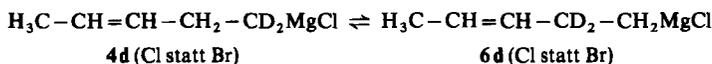
Vergleicht man von einigen Proben das Verhältnis von  $k_{ex} : k_c$  für Isomerisierung und Äquilibrierung, so kann man im Rahmen der Meßgenauigkeit sagen, daß für beide Reaktionen die Konzentrationsabhängigkeit gleich ist (Tab. 7). Daraus kann man schließen, daß beide Reaktionen über dieselbe Zwischenstufe ablaufen, zumal auch die Geschwindigkeitskonstanten von etwa gleicher Größenordnung sind. Es dürfte sich dabei um eine echte Zwischenstufe handeln, da man von einem Übergangszustand nicht erwarten kann, daß die Einfachbindung zwischen dem carbanionischen Zentrum und dem Cyclopropanring genügend Zeit zur freien Rotation besitzt, was aber Voraussetzung für eine *cis-trans*-Isomerisierung ist.

Tab. 7. Verhältnis von  $k_{ex} : k_c$  für Isomerisierung und Äquilibrierung bei  $100^\circ\text{C}$ 

Probe	Isomerisierung $k_{ex}^i/k_c^i$ (mol/Liter)	Äquilibrierung $k_{ex}/k_c$ (mol/Liter)
U 3	0.54	0.5
U 4	0.73	0.64
U 5	1.2	1.15

### Einfluß des Halogens

Die Einstellung des Gleichgewichts  $4d$  (Cl statt Br)  $\rightleftharpoons 6d$  (Cl statt Br) ausgehend von  $6d$  (Cl statt Br) (U 25) verlief in Äther bei  $120^\circ\text{C}$  nach einer Reaktion erster Ordnung ( $k = 19.2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). Die Gleichgewichtskonstante für die Äquilibrierung  $K^i_{120^\circ\text{C}} = 1$



sprach für einen vernachlässigbaren Isotopeneffekt<sup>2b)</sup>. Die Lösung von  $6d$  (Cl statt Br) in Äther war extrem konzentriert, so daß zur Solvataion eines Grignardmoleküls nur 2.1 Moleküle Äther zur Verfügung standen. Bei der Umlagerung trat auch *cis-trans*-Isomerisierung ein. Es stellte sich ein Gleichgewichtswert  $K^i$  von 0.33 ein.

Die Gleichgewichtskonstante  $K^i_{120^\circ\text{C}}$  der Umlagerung stimmt mit der von  $4d \rightleftharpoons 6d$  in stark konzentrierter Lösung (3.6 mol/Liter) bei  $120^\circ\text{C}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Das gleiche gilt für die Konstante  $K^i = 0.33$  der *cis-trans*-Isomerisierung. Daraus kann man schließen, daß in hochkonzentrierten Grignardlösungen das Halogen auf die Stabilität der Cyclopropylmethyl-Zwischenverbindung nur einen unwesentlichen Einfluß hat. Die Gleichgewichtskonstante  $K^k = 1$  verdeutlicht, daß der sekundäre thermodynamische Isotopeneffekt<sup>2b)</sup> belanglos geworden ist. Die Kohlenstoff-Magnesium-

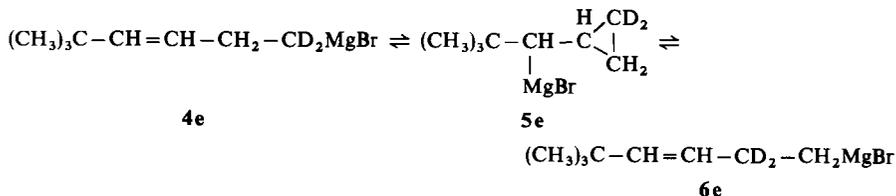
Bindung wird weitgehend kovalenten Charakter haben. Der induktive Einfluß des stark elektronegativen Chlors setzt sich über das Magnesium fort, macht dieses weniger elektropositiv und hat einen – im Vergleich zur Bromverbindung – geringeren anionischen Charakter des Kohlenstoffs zur Folge. Falls die Umlagerungsgeschwindigkeit nur vom anionischen Charakter der Grignardverbindung abhängig wäre, also von der Elektronendichte am  $\alpha$ -C-Atom oder der Nucleophilie des carbanionischen Zentrums, so wäre für **6d** (Cl statt Br) eine deutlich geringere Umlagerungsgeschwindigkeit als für **6d** zu erwarten. Verläuft die Reaktion jedoch bimolekular und sind Lewisäuren notwendig, mit denen die  $\pi$ -Elektronen in Wechselwirkung treten, so kann die verringerte Nucleophilie des  $\alpha$ -C-Atoms kompensiert werden.

Die die Umlagerung fördernde Assoziation nimmt in ätherischen Lösungen bekanntlich mit der Elektronegativität des Halogens zu<sup>23</sup>). Zudem ist die desolvatisierte Verbindung **6d** (Cl statt Br) eine stärkere Lewisäure als **6d**. In der ätherischen Lösung von **6d** (Cl statt Br) kann somit eine größere wirksame Konzentration an Stoßpartnern vorliegen und eine dem Bromid **6d** ähnliche Umlagerungsgeschwindigkeit bewirken. Für die Proben U 24 [**4d**  $\rightleftharpoons$  **6d**; 3.6 mol/Liter] und U 25 [**4d** (Cl statt Br)  $\rightleftharpoons$  **6d** (Cl statt Br)] wurden gleiche Werte für  $k_{ex}$  erhalten, obwohl die Lösung bei U 25 nahezu 6 molar war. Dennoch dürfte die Umlagerungsgeschwindigkeit von **6d** (Cl statt Br) nur unwesentlich kleiner sein als die des Bromids **6d**, weil bei so hohen Konzentrationen die Konzentrationsabhängigkeit von  $k_{ex}$  geringer ist (vgl. Abb. 2).

Im Falle eines radikalischen Umlagerungs-Mechanismus müßte für **6d** (Cl statt Br) – im Vergleich zu **6d** – eine weit größere Reaktionsgeschwindigkeit erwartet werden. Denn bei einem Radikal-Mechanismus wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Magnesium-Bindung sein, die natürlich umso leichter erfolgt, je kovalenter, d. h. je weniger polar, die Bindung ist.

### 5,5-Dimethyl-3-hexenylmagnesiumbromid

Die bei der Umlagerung von **4d** erzielten Ergebnisse forderten dazu heraus, die Umlagerung mit einer *tert*-Butylgruppe in 4-Stellung zum Magnesium zu untersuchen:

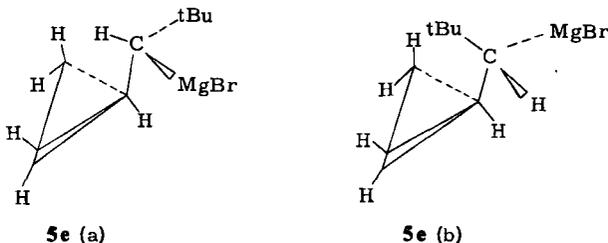


Bei der Zwischenverbindung **5e** handelt es sich ebenso wie bei der Umlagerung von **4d** um eine sekundäre Grignardverbindung. Es ist anzunehmen, daß der elektronenspendende Effekt der *tert*-Butylgruppe nicht viel größer sein wird als der einer Methylgruppe. Ist für die Stabilität der Zwischenverbindung nur der Energieinhalt des sekundären carbanionischen Zentrums maßgebend, so sollte **4e** mit ähnlicher Geschwindigkeit wie **4d** umlagern. Berücksichtigt man jedoch die bei der Zwischenverbindung auftretenden sterischen Wechselwirkungen eines Substituenten am  $\alpha$ -C-Atom mit dem Cyclopropanring, so sollte die Zwischenverbindung **5e**, die bei der Umlagerung aus **4e** entsteht, wesentlich instabiler sein als die methylsubstituierte **5d**.

Die Synthese von **4e** in Äther verlief sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Lösung sehr unbefriedigend (Ausbeute 20–25%). Ähnlich schlecht verlief die Umlagerung: nach 300 h bei 120°C ließen sich erst etwa 5% umgelagerte Verbindung nachweisen. Eine genaue Angabe war nicht möglich, da sich Grignardverbindungen in Äther bei 120°C nach der angegebenen Zeit schon merklich zersetzen. Für weiterführende kinetische Untersuchungen eignete sich **4e** wegen seiner äußerst geringen Umlagerungsfähigkeit nicht.

Eine geringfügige Verringerung der Umlagerungsgeschwindigkeit könnte vom hohen Anteil an Kohlenwasserstoffen in der Lösung herrühren. Die eigentlichen Gründe für die extreme Verringerung der Umlagerungsgeschwindigkeit dürften aber wohl in der energetisch ungünstigen Lage des Übergangszustandes zu suchen sein.

Unter Annahme eines bimolekularen Mechanismus läßt sich die besonders starke Verzögerung gut erklären: Die kugelförmige *tert*-Butylgruppe schirmt die Doppelbindung ab, ganz gleichgültig ob sie in *cis*- oder *trans*-Stellung zum übrigen Rest steht. Dies gilt auch für den Angriff einer Lewissäure an den  $\pi$ -Orbitalen, der ja senkrecht zur C–C-Bindungsebene erfolgen wird. Sollte aber dennoch ein Ringschluß möglich sein, so entsteht ein Cyclopropylmethylsystem **5e** mit starker sterischer Wechselwirkung der *tert*-Butylgruppe mit dem Cyclopropanring. Die Ringöffnung zum *cis*-Produkt aus **5e** (b) ist nahezu unmöglich, die zum *trans*-Produkt aus **5e** (a) behindert. Auch die geringe Stabilität des Cyclopropyl-methyl-*tert*-butylcarboniumions wird vor allem mit den sterischen Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butylgruppe und den Cyclopropanprotonen erklärt<sup>29)</sup>. Dabei dürfte die sterische Hinderung im Falle von  $sp^2$ -Hybridisierung am  $\alpha$ -C-Atom sogar geringer sein als bei  $sp^3$ -Hybridisierung in **5e**, wie Modellbetrachtungen zeigen.



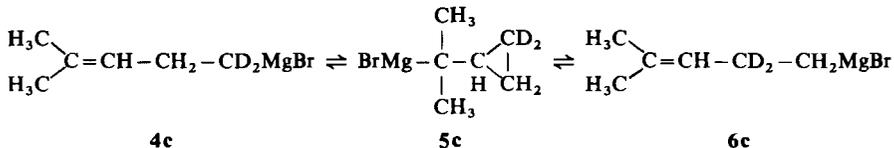
Auch diese Befunde sprechen gegen einen Radikal-Mechanismus. So sollte die Homolyse der Kohlenstoff-Magnesium-Bindung in **4e** nicht schwieriger erfolgen als bei **4d**. Auch den intramolekularen Angriff des Radikalzentrums an der Doppelbindung dürfte die *tert*-Butylgruppe nicht nennenswert behindern, denn er würde von der ihr entgegengesetzten Seite her erfolgen. Für die radikalische Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe **8e** darf man zwei bevorzugte Konformere erwarten<sup>30)</sup>. In der einen Form steht der *tert*-Butylrest „*cis*“ zum Cyclopropanring, in der anderen das Proton. Die erstere ist sehr ungünstig, die zweite besitzt aber keine besondere sterische Spannung. Von ihr aus könnte durch radikalische Ringöffnung die Äquilibrierung erfolgen. Es läßt sich abschätzen, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit gegenüber **4d** dann höchstens um die Hälfte abnehmen dürfte.

<sup>29)</sup> C. U. Pittman jr. und G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5123 (1965).

<sup>30)</sup> L. K. Montgomery und J. W. Matt, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6556 (1967).

#### 4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid

Bei den Versuchen mit **4c** sollte vor allem der Einfluß eines sperrigen Substituenten (*tert*-Butylgruppe) in 4-Stellung zum Magnesium ohne zusätzlichen induktiven Effekt auf die Cyclopropylmethyl-Zwischenverbindung untersucht werden. Einen genauen Aufschluß über die Wirkung des +I-Effektes auf die Stabilität der Zwischenverbindung erhoffte man sich durch Einführen von zwei Methylgruppen in die 4-Stellung zum Magnesium.



Bei der Darstellung von **4c** aus **38** trat schon während der Synthese Umlagerung über Radikale auf, bei geringer Konzentration (1.7 mol/Liter) etwa 2%, bei einer Konzentration von 2.4 mol/Liter etwa 5% (vgl. S. 2069). Dies äußerte sich im Auftreten eines  $\alpha$ -Methylensignals im NMR-Spektrum unmittelbar nach der Synthese, obwohl der Deuterierungsgrad der Ausgangsverbindung **38** mindestens 98% (NMR) betragen hatte. War die Verbindung **4c** einmal gebildet, so erfolgte bei Raumtemperatur keine Umlagerung mehr. Erst bei längerem Erhitzen auf 100°C nahm im NMR-Spektrum das  $\alpha$ -Methylensignal von **6c** langsam zu. Zu einer weiteren Probe von **4c** gab man 0.75 mol/Liter HMPT. Die Umlagerung lief dann deutlich schneller ab (vgl. Abb. 4).

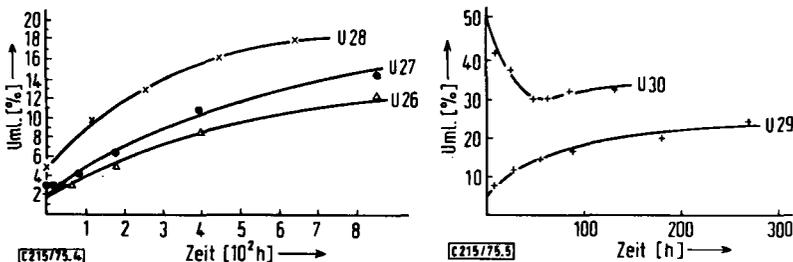


Abb. 4. Umlagerung von **4c** in Prozent (Intensität der  $\alpha$ -Methylenprotonen bezogen auf die Gesamtintensität der Vinylprotonen) als Funktion der Zeit bei 100°C in Äther.

U 26: 1.7 mol/Liter; U 27: 1.7 mol/Liter + 0.75 mol/Liter HMPT; U 28: 2.4 mol/Liter

Abb. 5. Umlagerung in Prozent (Intensität der  $\alpha$ -Methylenprotonen bezogen auf die Gesamtintensität der Vinylprotonen) als Funktion der Zeit bei 120°C in Äther.

U 29: **4c** allein (2.4 mol/Liter); U 30: **4c** und **6d** äquimolar (2.0 mol/Liter)

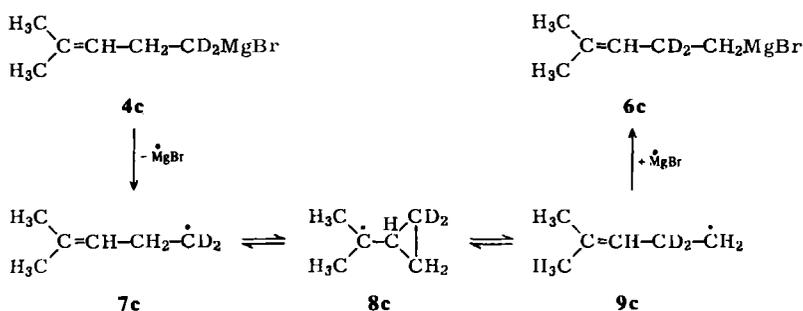
Bei allen Versuchen mit **4c** bei 100°C und auch bei 120°C wurde der Gleichgewichtswert nicht erreicht. Es trat immer vorher Zersetzung des Lösungsmittels ein, erkenntlich am Auftreten eines scharfen Äthylen-Singulets bei  $\tau = 4.7$ . Die Temperaturerhöhung beschleunigte zwar die Umlagerung, aber zugleich auch die Zersetzungsreaktion.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen und dennoch vergleichende Aussagen über den Substituenteneinfluß zu ermöglichen, wurde ein Konkurrenzversuch mit **4c** und **6d** angesetzt: Zwei Lösungen von **4c** und **6d** in Äther wurden so gemischt, daß äquimolare

Mengen von beiden vorhanden waren. Die Ausgangskonzentrationen waren durch Titration exakt bestimmt worden. Die Mischlösung hatte eine Gesamtkonzentration an **4c** und **6d** von 2 mol/Liter. Der Vorteil der Versuchsdurchführung lag in der Gleichheit der äußeren Parameter für beide Verbindungen.

Beim Mischversuch nimmt die Intensität der  $\alpha$ -Methylenprotonen von **6d** durch Umlagerung in **4d** rasch ab (Abb. 5). Nach etwa 60 h wird ein Minimum erreicht. Der weitere Anstieg stimmt grob mit dem für **4c** (U 29) nach der gleichen Zeit überein. Im Minimum sind die Umlagerungsgeschwindigkeiten von **6d** [ $v(6d)$ ] und **4c** [ $v(4c)$ ] gleich. Aus dieser Bedingung wird aber klar, daß das Minimum zeitlich vor dem Erreichen des Gleichgewichts  $6d \rightleftharpoons 4d$  ( $K = [6d]/[4d] \approx 1$ ) liegt, da dann  $v(6d)$  definitionsgemäß Null wird. Nimmt man bereits für das Minimum Gleichgewichtsbedingungen für  $6d \rightleftharpoons 4d$  an, so wird für **4c** ein etwas höherer Prozentsatz an Umlagerung vorgetäuscht als wirklich eingetreten ist. Mit dieser Annahme läßt sich aber eine untere Grenze für das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten angeben.

Einer Zunahme von 2% [ $2,2\text{-D}_2$ ]4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid (**6c**) – das schon vorhandene  $\alpha$ -Methylen-Signal wurde berücksichtigt – steht in der gleichen Zeit eine Abnahme von **6d** um 21% gegenüber, d. h.  $v(6d) : v(4c) \approx 10 : 1$ .



Die geringe Neigung von **4c** sich umzulagern ist mit einem radikalischen Mechanismus nicht in Einklang zu bringen; denn das Radikal **8c** könnte sich ohne sterische Behinderung aus **7c** bilden. Die radikalische Ringöffnung von **8c**, für das man zwei identische bevorzugte Konformere<sup>30,31</sup> erwarten kann, zu **9c** dürfte mit ähnlicher Geschwindigkeit erfolgen wie bei einem Cyclopropylmethyl-Radikal, d. h. die Umlagerungsgeschwindigkeiten von **4d** und **4c** sollten in etwa gleich sein. Gegen einen radikalischen Mechanismus spricht auch die im Verlauf der Umlagerung konstante Konzentration an Nebenprodukten, die radikalischen Ursprung hatten.

Dagegen sind die Ergebnisse mit einem Carbanionen-Mechanismus gut zu erklären. So handelt es sich bei der Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe **5c** erstmalig um eine tertiäre Grignardverbindung, die sich aus einer primären magnesiumorganischen Verbindung **4c** bzw. **6c** bilden muß. Das Ergebnis aus dem Mischversuch (U 30) ist auch eine Bestätigung des bimolekularen Mechanismus im Konzentrationsbereich 2 mol/Liter. Die ätherische Lösung ist in der Gesamtkonzentration zweimolar an Grignardverbindung und jeweils einmolar an **6d** und **4c**. Die Abnahme von **6d** verlief aber, da man nach 60–70 h in Gleich-

<sup>31</sup>) G. A. Russell und H. Malkus, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 160 (1967).



sich dabei auch stark solvatisierende Lösungsmittel aus, da beim Angriff der Doppelbindung am Magnesium zunächst ein Solvensmolekül verdrängt werden muß. Gleichzeitig oder auch nachfolgend wird sich der anionische Rest vom Magnesium ablösen, und es kommt zur Bildung der Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe. Bei diesem Vorgang wird negative Ladung in Richtung auf das endständige C-Atom der Doppelbindung verschoben. Wirkt dem ein Substituent R mit +I-Effekt entgegen, so wird der Ringschluß deutlich erschwert.

Für eine *cis-trans*-Isomerisierung bei **4d** und **4e** ist außerdem noch freie Drehbarkeit um die C–C-Achse zwischen Dreiring und carbanionischem Zentrum erforderlich. Es handelt sich also bei der Cyclopropylmethyl-Zwischenstufe **5** um eine echte Zwischenverbindung und nicht etwa nur um einen Übergangszustand.

Der Mechanismus der Umlagerung von 3-Butenyl-Grignardverbindungen läßt sich also in Übereinstimmung mit unseren früheren Vorstellungen<sup>2,5)</sup> am besten nach Schema 7 formulieren.

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.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert; Literatur-Siedepunkte beziehen sich auf die entsprechenden undeutierten Verbindungen. – Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff (Verunreinigungen: 5 ppm Sauerstoff, 10 ppm Wasser), der an Molekularsieb 4 Å nachgereinigt worden war, durchgeführt. – Die ätherischen Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Akt.-St. I)<sup>32)</sup> gereinigt, mit metallischem Natrium absolut wasserfrei gemacht und über Natriumalanat aufbewahrt. HMPT wurde durch Destillation über Calciumhydridpulver von Wasser befreit. – Zur Synthese der metallorganischen Verbindungen verwendete man zweifach sublimiertes Magnesium der Firma Johnson Matthey, London. – Die Umlagerungsversuche wurden in Ölbadthermostaten durchgeführt (Temperaturkonstanz  $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

NMR-Spektren: Gerät C-60-H (Fa. Jeol, Japan) (TMS als innerer Standard). – Präparativ-gaschromatographische Trennungen: Hupe-Gerät APG 402 (5-m-Säule,  $\varnothing 10$  mm, mit 21% Carbowax 4000 auf Kieselgur 0.2–0.4 mm). Zur gaschromatographischen Überprüfung der Reinheit wurden folgende Geräte verwendet: Siemens L 400 (2-m-Säulen mit 5% Carbowax 4000 auf Chromosorb G); Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 (2-m-Säule mit 15% Silikonfett DC auf Celite). – Quantitative gaschromatographische Untersuchungen: Hewlett Packard 5750 G (6-m-Säule mit 8% Carbowax 4000 auf Kieselgur 0.16–0.20 mm) in Verbindung mit dem elektronischen Integrator Hewlett Packard 3370 A.

**2,4-Pentadiensäure (12)**<sup>33,34)</sup>: In eine Lösung von 330 g (3.26 mol) Malonsäure (**11**) in 550 g absol. Pyridin wurden langsam unter Rühren und Eiskühlung 165 g (3.00 mol) Acrolein (**10**) eingetragen. Nach 4stdg. Stehenlassen bei  $0^\circ\text{C}$  und 12 h bei Raumtemp. kochte man die Lösung 4 h unter Rückfluß. Noch heiß goß man auf Eis und säuerte mit 900 ml konz. Salzsäure an. Die wäbr. Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und 4 mal ausgeäthert. Nach Abziehen der Lösungsmittel (bei  $30^\circ\text{C}/20$  Torr, zum Schluß bei 0.2 Torr) kristallisierte man den öligen Rück-

<sup>32)</sup> G. Hesse, *Chromatographisches Praktikum*, S. 55, Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. 1968.

<sup>33)</sup> E. P. Kohler und F. R. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 1036 (1926).

<sup>34)</sup> H. Burton und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2028.

stand aus einem 1:3-Gemisch Äther/Ligroin (80–120°C) um und trocknete 48 h bei 25°C/0.3 Torr über Phosphorpentoxid. Ausb. 42 g (13%), Schmp. 72–74°C (Lit.<sup>34)</sup> 74–76°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = -1.6$  (s, CO<sub>2</sub>H), 2.4–4.7 (m, 5 Vinyl-H).

(*Z/E*)-3-Pentensäure (13)<sup>35,36</sup>: 11.0 g (112.4 mmol) 12 wurden in 300 ml 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelöst und mit 15 g einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat (2:1) versetzt. Unter Eiskühlung gab man in 3 Portionen 1000 g 3proz. Natriumamalgam zu und ließ das Reaktionsgemisch 48 h bei Raumtemp. rühren. Unter Eiskühlung wurde mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, 4 mal ausgeäthert und die Ätherphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand bei 0.5 Torr über eine Vigreuxkolonne. Ausb. 8.8 g (78%), Sdp. 43–46°C/0.5 Torr (Lit.<sup>36</sup>) 98°C/19 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = -2.8$  (s, CO<sub>2</sub>H), 4.38–4.90 (m, 2 =CH), 6.95–7.23 (m, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 8.20–8.47 (m, CH<sub>3</sub>). Das Verhältnis *Z*-13: *E*-13 lag bei 5:95 (GC). Bei Verwendung von 1.2proz. Natriumamalgam und Natriumhydrogencarbonat lag der *cis*-Anteil bei 30%.

(*E*)-[1,1-*D*<sub>2</sub>]3-Penten-1-ol (14): Zu einer Aufschlammung von 2.8 g (67 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 100 ml absol. Äther tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 6.8 g (68 mmol) 95proz. *E*-13 in 50 ml absol. Äther. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. zersetzte man unter Eiskühlung mit 100 ml 30proz. Natriumkaliumtartratlösung, sättigte mit Natriumchlorid und ätherte 2 mal aus. Nach dem Trocknen der Ätherphase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand unter Wasserstrahlvakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 4.63 g (77%), Sdp. 41–43°C/18 Torr (Lit.<sup>37</sup>) 136–137°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.44$ –4.73 (m, 2 =CH), 6.15 (s, OH), 7.40–7.85 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.25–8.50 (m, CH<sub>3</sub>). – IR (Film): 3300 (s, OH), 2190 u. 2080 (m, CD), 1650 (w, C=C), 965 cm<sup>-1</sup> (s, *trans*). – Deuterierungsgrad: 99% (NMR).

(*E*)-[1,1-*D*<sub>2</sub>]3-Pentenylbromid (15): Zu 4.5 g (51 mmol) 14 und 1 g Pyridin in 50 ml absol. Äther wurden bei –40°C 5 g (18.5 mmol) Phosphortribromid in 20 ml Äther gegeben. Man rührte 12 h, versetzte unter Eiskühlung mit 40 ml Wasser und extrahierte mit Äther. Nach dem Waschen und Trocknen der Ätherphase über Magnesiumsulfat destillierte man den Äther bei 40°C ab und chromatographierte das Rohprodukt an 80 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. II) mit *n*-Pentan. Das Lösungsmittel wurde unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsschluß bei –5 bis 0°C/50 Torr abgezogen, der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhielt 3.9 g (51%) 15 vom Sdp. 43–45°C/20 Torr (Lit.<sup>38</sup>) 90–94.5°C/260 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.30$ –4.75 (m, 2 =CH), 7.37–7.80 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.15–8.50 (m, CH<sub>3</sub>). – IR (Film): 2215 u. 2150 (w, CD), 1650 (w, C=C), 965 cm<sup>-1</sup> (s, *trans*). – Reinheit: 95% (GC). – Deuterierungsgrad: 99% (NMR).

2,3-Dichloroxolan (17)<sup>38</sup>: In 370 g (5.13 mol) absol. THF und 350 ml trockenem CCl<sub>4</sub> löste man 1.75 g Jod, rührte kräftig und leitete 40 h lang trockenes Chlorgas ein. Die Reaktionstemp. wurde dabei durch Wasserkühlung auf 15°C gehalten. Anschließend leitete man 3 h lang Stickstoff durch das Reaktionsgemisch. Überschüssiges THF und CCl<sub>4</sub> wurden auf dem Wasserbad abdestilliert. Das Rohprodukt wurde bei 21 Torr destilliert (Badtemp. 85°C). Die Fraktion von 62–65°C enthielt das gewünschte Produkt. Ausb. 267.9 g (37%), Sdp. 62–65°C/21 Torr (Lit.<sup>38</sup>) 65–70°C/23 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 3.98$  (s, CHCl- $\alpha$ ), 5.40–5.95 (m, CH<sub>2</sub>- $\alpha$  u. CHCl- $\beta$ ), 6.95–8.10 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ).

<sup>35</sup>) J. Thiele und P. Jehl, Ber. Deut. Chem. Ges. 35, 2320 (1902).

<sup>36</sup>) A. A. Goldberg und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1928, 2351.

<sup>37</sup>) L. Crombie und S. H. Harper, J. Chem. Soc. 1950, 877.

<sup>38</sup>) L. Crombie und S. H. Harper, J. Chem. Soc. 1950, 1719.

**3-Chlor-2-methyloxolan (18)**<sup>38)</sup>: Zu einer Lösung von 3 mol Methylmagnesiumbromid in 1.2 Liter Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung 282 g (2 mol) **17** langsam zugegeben. Nach 15 h wurde das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit gesätt. Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die entstandene Suspension extrahierte man mit Äther, trocknete die ätherischen Extrakte über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel durch Destillation. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 187.9 g (78%), Sdp. 43–45°C/18 Torr (Lit.<sup>38)</sup> 40–50°C/19 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 5.7–6.6 (m, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ , CH- $\alpha$  und CHCl- $\beta$ ), 7.3–8.1 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.8 (d,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>3</sub>).

**(Z/E)-3-Penten-1-ol (19)**<sup>39)</sup>: Zu einer Aufschlämmung von 50.6 g (2.2 mol) granuliertem Natrium in 700 ml absol. Äther gab man eine Lösung von 120.5 g (1 mol) **18** in 100 ml Äther. Um die Reaktion unter Kontrolle zu halten, hat es sich als günstig erwiesen, erst 10 ml der Lösung zu der gerührten Suspension zu geben und das Anspringen der Reaktion abzuwarten. Als sich das Reaktionsgemisch dunkelblau färbte, wurde die restliche Lösung so rasch zugetropfelt, daß der Äther leicht siedete. Man rührte die Mischung 12 h bei Raumtemp., zersetzte sie vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser und extrahierte mit Äther. Nach dem Trocknen der Ätherextrakte über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der farblose, ölige Rückstand über eine Vigreuxkolonne fraktioniert. Ausb. 72.2 g (84%), Sdp. 48–50°C/20 Torr (Lit.<sup>38)</sup> 137–138°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.15–4.9 (m, 2 = CH), 6.0 (s, OH), 6.5 (t,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 7.55–8.0 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.3–8.55 (m, CH<sub>3</sub>).

Die Auftrennung des Isomerengemisches **Z/E-19** (41 : 59) erfolgte präparativ-gaschromatographisch: **E-19**, Reinheit: 97.9% (GC), **Z-19**, Reinheit: 96.4% (GC).

**(E)-3-Pentenylbromid (20)**: Die Darstellung erfolgte wie beim **(E)-[1,1-D<sub>2</sub>]3-Pentenylbromid (15)** und zwar ausgehend von 5.6 g (69.3 mmol) **E-19**, 1 g Pyridin und 7 g (25.8 mmol) Phosphortribromid (Reaktionstemp. –60°C). Ausb. 5.8 g (56%), Sdp. 64–66°C/85 Torr (Lit.<sup>38)</sup> 90 bis 94.5°C/260 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.45–4.75 (m, 2 = CH), 6.77 (t,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 7.30 bis 7.85 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.29–8.57 (m, CH<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 1655 (C=C), 965 cm<sup>-1</sup> (*trans*). – Reinheit: 98% (GC).

**(Z/E)-3-Pentenylbromid (20)**<sup>38)</sup>: Der Arbeitsvorgang und die äußeren Bedingungen waren die gleichen wie bei der Darstellung von **E-20**. Ansatz: 4.1 g (47.6 mmol) **Z-19** in 40 ml Äther und 1 g Pyridin, 5.5 g (20.6 mmol) Phosphortribromid in 20 ml Äther. Bei der Synthese erfolgte teilweise *cis-trans*-Isomerisierung. Das Reaktionsprodukt bestand aus 60.1% **Z-20** und 39.9% **E-20**. Ausb. 40.0 g (57%), Sdp. 58–59°C/70 Torr (Lit.<sup>38)</sup> 89–97°C/225 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.17–5.0 (m, 2 = CH), 6.75 (t,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 7.20–7.77 (m, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.26–8.53 (m, CH<sub>3</sub>). – Reinheit: 99% (GC, 60 : 40).

**[1,1-D<sub>2</sub>]2-Buten-1-ol (22)**<sup>39,40)</sup>: Zu einer Aufschlämmung von 8.6 g (205 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 700 ml absol. Äther gab man bei –10°C 10.5 g (85 mmol) Aluminiumchlorid. Nach kurzer Zeit fiel weißes Lithiumchlorid aus. Innerhalb von 20 min tropfte man bei –10°C eine Lösung von 22.8 g (200 mmol) Crotonsäure-äthylester (**21**) in 200 ml Äther zu und kochte dann 1 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde mit 450 ml 30proz. Natriumkaliumtartratlösung hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen der Ätherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 40 cm lange Kolonne fraktioniert. Ausb. 10.5 g (71%), Sdp. 70–74°C/120 Torr. – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.33–4.60 (m, 2 = CH), 5.55 (s, OH), 8.25–8.47 (m, CH<sub>3</sub>).

**[1,1-D<sub>2</sub>]2-Butenylchlorid (23)**<sup>41)</sup>: Bei –15°C versetzte man 49.5 g (360 mmol) Phosphortribromid langsam mit 65 g (878 mmol) **22** und 20 g (253 mmol) Pyridin, ließ 10 h bei Raumtemp.

<sup>39)</sup> M. J. Jorgenson, Tetrahedron Lett. 1962, 559.

<sup>40)</sup> J. H. Brewster und H. O. Bayer J. Org. Chem. 29, 105 (1964).

<sup>41)</sup> L. F. Hatch und S. S. Nesbitt, J. Amer. Chem. Soc. 72, 729 (1950).

reagieren und hydrolysierte unter Eiskühlung mit Wasser. Nach der üblichen Extraktion mit Äther wurde das Rohprodukt über eine 40 cm lange Spiegelkolonne fraktioniert. Der Vorlauf (Sdp. 64–71°C) enthielt ein Gemisch aus **23** und [1,1-D<sub>2</sub>]3-Chlor-1-buten (8:1). Ausb. 61.1 g (77%), Sdp. 83–85°C (Lit.<sup>41</sup>) 84.5–84.9°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 3.95\text{--}4.50$  (m, 2 =CH), 8.15–8.44 (m, CH<sub>3</sub>).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentensäurenitril (**24**)<sup>42</sup>: Ein Gemisch aus 61.1 g (675 mmol) **23** und 72.5 g (810 mmol) Kupfer(I)-cyanid (4 h bei 115°C/10 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet) rührte man 2 h bei 65°C und dann 30 min bei 100°C. Um ein Entweichen des Chlorids **23** zu verhindern und Feuchtigkeit abzuhalten, wurde die Apparatur mit einem Intensivkühler (–15°C) und einem Calciumchloridrohr versehen. Die flüchtigen Produkte destillierte man dann bei 160°C (Badtemp.)/100 Torr über, wobei man Kühler und Vorlage auf –20°C kühlte. Das Rohprodukt wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und an einer Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhielt neben Spuren von [4,4-D<sub>2</sub>]2-Methyl-3-butensäurenitril (Sdp. 81–84°C/144 Torr) 33.4 g (59%) **24** vom Sdp. 92–93°C/144 Torr (Lit.<sup>42</sup>) 146°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 5.93\text{--}6.96$  (m, 2 =CH), 8.18–8.47 (m, CH<sub>3</sub>). – Deuterierungsgrad: >99% (NMR).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentensäure (**25**)<sup>42,43</sup>: 33.4 g (398 mmol) **24** wurden mit 43 ml konz. Salzsäure versetzt, die Reaktionswärme ließ die Temp. des Gemisches langsam auf etwa 70°C ansteigen. Dann heizte man bis auf 88°C auf, verdünnte nach 30 min mit 150 ml Wasser, sättigte nach dem Abkühlen mit NaCl und extrahierte 4mal mit Äther. Aufarbeitung wie bei **13** ergab 27.3 g (68%), Sdp. 90–91°C/13 Torr (Lit.<sup>42</sup>) 93°C/14 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = -2.75$  (s, CO<sub>2</sub>H), 6.35 bis 6.63 (m, 2 =CH), 8.23–8.46 (m, CH<sub>3</sub>). – Deuterierungsgrad: 94% (NMR).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Penten-1-ol (**26**): 20.5 g (201 mmol) **25** in 300 ml absol. Äther trug man langsam bei –15°C in eine Aufschlammung von 9 g (237 mmol) Lithiumalanat in 600 ml absol. Äther ein und kochte dann 1 h unter Rückfluß. Bei Eiskühlung wurde mit 350 ml 30proz. Natriumkaliumtartratlösung hydrolysiert und wie bei **22** aufgearbeitet. Ausb. 16.3 g (92%), Sdp. 82–83.5°C/103 Torr (Lit.<sup>38</sup>) 137–138°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.45\text{--}4.80$  (m, 2 =CH), 6.10 (s, OH), 6.58 (s, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 8.28–8.54 (m, CH<sub>3</sub>). – Deuterierungsgrad: 94% (NMR).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentenylbromid (**27**)<sup>38</sup>: Darstellung wie bei **15**, und zwar ausgehend von 10.4 g (118 mmol) **26** in 100 ml absol. Äther und 2 g Pyridin sowie von 12.3 g (45.3 mmol) Phosphortribromid in 50 ml absol. Diäthyläther. Ausb. 8.1 g (45%), Sdp. 59–60°C/70 Torr (Lit.<sup>38</sup>) 89 bis 97°C/225 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.25\text{--}4.93$  (m, 2 =CH), 6.77 (s, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 8.23–8.56 (m, CH<sub>3</sub>). – Reinheit: 99.5% (GC). – Deuterierungsgrad: 94% (NMR).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentenylchlorid (**28**): Zu einer Lösung von 5.3 g (59 mmol) **26** in 50 ml absol. Äther und 1 g Pyridin gab man bei –25°C 3.3 g (24 mmol) Phosphortrichlorid in 40 ml absol. Äther. Nach 4 h wurde unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert, ausgeäthert und neutral gewaschen. Die Ätherextrakte trocknete man über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel vorsichtig über eine Spiegelkolonne ab (Badtemp. 50°C). Das Rohprodukt ergab nach Destillation über eine Vigreuxkolonne 1.8 g (35%) **28** vom Sdp. 56–59°C/130 Torr (Lit.<sup>44</sup>) 108 bis 109°C). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.42\text{--}4.93$  (m, 2 =CH), 6.64 (s, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 8.22–8.55 (m, CH<sub>3</sub>). – Reinheit: 98% (GC). – Deuterierungsgrad: 94% (NMR).

(2-Carboxyäthyl)triphenylphosphonium-chlorid (**30**)<sup>45</sup>: 108.5 g (1 mol) 3-Chlorpropionsäure (**29**) und 262 g (1 mol) Triphenylphosphin wurden unter Rühren 3 h auf 145°C erhitzt. Die erkaltete Masse wurde in wenig absol. Chloroform gelöst, mit Aceton/Äther (1:1) ausgefällt,

<sup>42</sup>) J. F. Lane, J. Fentress und L. T. Sherwood jr., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 545 (1944).

<sup>43</sup>) L. Falaise und R. Frogner, Bull. Soc. Chim. Belges **42**, 427 (1933).

<sup>44</sup>) M. F. Ansell und S. S. Brown, J. Chem. Soc. **1957**, 1788.

<sup>45</sup>) D. B. Denny und L. C. Smith, J. Org. Chem. **27**, 3404 (1962).

mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 359 g (97%), Schmp. 190–192.5°C (Lit.<sup>45</sup>) 196–198.5°C). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 1.97–2.5 (m, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.0–6.6 (m, CH<sub>2</sub>), 6.8 bis 7.42 (m, CH<sub>2</sub>).

**5,5-Dimethyl-3-hexensäure (31)**<sup>46</sup>: In einem Kolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer wurden 28 g 50proz. Natriumhydrid-Dispersion in Mineralöl durch 3maliges Waschen mit absol. n-Pentan, Dekantieren und anschließendes Evakuieren von allen Ölresten befreit. Man erhielt 13.2 g (546 mmol) Natriumhydrid als hellgraues, trockenes Pulver. Dazu gab man unter Rühren und Kühlen (–2°C) 1 Liter einer Lösung, die aus 101.7 g (275 mmol) **30** und 24.0 g (280 mmol) Pivalaldehyd in trockenem Dimethylsulfoxid/THF (1:1) hergestellt worden war. Um eine Isomerisierung des Produktes zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß die Temp. nicht anstieg und das Natriumhydrid nicht im Überschuß vorlag. Nach 40 h zersetzte man mit Eis und Salzsäure, sättigte mit Natriumchlorid und extrahierte 5mal mit n-Pentan. Die vereinigten Extrakte wurden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen war, destillierte man den Rückstand über eine Vigreuxkolonne. Ausb. 19.5 g (50%), Sdp. 88–91°C/1 Torr. – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = –1.9 (s, CO<sub>2</sub>H), 4.35–4.70 (m, 2 =CH), 6.78–6.94 (m, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 8.83 (s, 3 CH<sub>3</sub>).

**[1,1-D<sub>2</sub>]5,5-Dimethyl-3-hexen-1-ol (32)**: 14.2 g (100 mmol) **31** in 100 ml absol. Äther wurden mit 4.2 g (100 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 350 ml absol. Äther wie bei **14** reduziert. Ausb. 10.1 g (78%), Sdp. 84–86°C/20 Torr (Lit.<sup>47</sup>) 80–81°C/16 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.5 bis 5.2 (m, 2 =CH), 6.35 (s, OH), 7.65 (d,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.93 (s, 3 CH<sub>3</sub>). – Deuterierungsgrad: 99% (NMR).

**[1,1-D<sub>2</sub>]5,5-Dimethyl-3-hexenylbromid (33)**: Darstellung wie bei **15**, und zwar ausgehend von 10 g (77 mmol) **32** in 100 ml absol. Äther und 1.7 g absol. Pyridin sowie 8.6 g (31.5 mmol) Phosphortribromid in 40 ml Äther bei –30°C. Ausb. 9.7 g (65%), Sdp. 85–90°C/20 Torr. – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.45–5.2 (m, 2 =CH), 7.32 (d,  $J$  = 6 Hz, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.95 (s, 3 CH<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2145 u. 2200 (CD), 1645 cm<sup>–1</sup> (C=C). – Reinheit: 98% (GC). – Deuterierungsgrad: 99% (NMR).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>D<sub>2</sub>Br (193.0) Ber. C 49.76 H/D 8.85 Gef. C 50.01 H/D 8.61

**4-Methyl-2-pentensäure (35)**<sup>48</sup>: In eine Lösung von 165 g (1.6 mol) Malonsäure (**11**) in 330 g absol. Pyridin wurden bei 0°C unter Rühren 115 g (1.6 mol) getrockneter und frisch destillierter Isobutyraldehyd (**34**) eingetragen. Man rührte das Reaktionsgemisch 12 h und kochte dann 7 h unter Rückfluß. Anschließend wurde auf Eis gegossen, mit 800 ml halbkonz. Salzsäure angesäuert und die wäbr. Phase 4mal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers destillierte man das Rohprodukt über eine Vigreuxkolonne. Ausb. 81 g (44%), Sdp. 54–57°C/0.1 Torr (Lit.<sup>48</sup>) 105–107°C/12 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = –2.26 (s, CO<sub>2</sub>H), 2.9–3.42 (m, =CH), 4.25–4.7 (m, =CH), 7.3 bis 8.05 (m, CH- $\gamma$ ), 9.0 (d,  $J$  = 6 Hz, 2CH<sub>3</sub>).

**4-Methyl-3-pentensäure (36)**<sup>48,49</sup>: 20 g (175 mmol) **35** wurden zusammen mit 120 g Kaliumhydroxid in 250 ml Wasser gelöst und 15 h auf 100°C erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen, angesäuert und mit Natriumchlorid gesättigt. Die Aufarbeitung wie bei **35** lieferte ein Isomeren-gemisch, bestehend aus 85% **36** und 15% **35**. Ausb. 12.9 g (65%), Sdp. 80–82°C/7 Torr (Lit.<sup>49</sup>) 100–103°C/12 Torr). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = –1.8 (s, CO<sub>2</sub>H), 4.83 (t,  $J$  = 7 Hz, =CH), 7.1 (d,  $J$  = 7 Hz, CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ), 8.34 (s, CH<sub>3</sub>), 8.39 (s, CH<sub>3</sub>).

**[1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-3-penten-1-ol (37)**: Wie bei **14** wurden mit 7.5 g (179 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 400 ml absol. Äther 20.4 g (179 mmol) **36** in 250 ml absol. Äther reduziert.

<sup>46</sup> H. S. Corey jr., J. R. D. McCormick und W. E. Swensen, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1884 (1964).

<sup>47</sup> L. Crombie, J. Gold, S. H. Harper und B. J. Stokes, J. Chem. Soc. 1956, 136.

<sup>48</sup> K. Babor und I. Ježo, Chem. Zvesti 8, 18 (1954) [C. A. 49, 7495 g (1955)].

<sup>49</sup> A. A. Goldberg und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1928, 2351.

Ausb. 13.1 g (72%), Sdp. 68–70°C/26 Torr (Lit.<sup>50)</sup> 61–63°C/11 Torr). Das Produkt enthielt noch 15% [1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-2-penten-1-ol, das bis auf einen Rest von 0.9% bei 98°C präparativ-gaschromatographisch abgetrennt wurde. – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 5.0 (m, =CH), 6.62 (s, OH), 7.8 (d,  $J$  = 7 Hz, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.34 (s, CH<sub>3</sub>), 8.39 (s, CH<sub>3</sub>).

[1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-3-pentenylbromid (38): Wie bei 15, und zwar ausgehend von 5.4 g (53 mmol) 37 in 75 ml absol. Äther und 5.4 g (20 mmol) Phosphortribromid in 50 ml absol. Äther bei –30°C. Trotz der niedrigen Reaktionstemp. trat teilweise Isomerisierung zu [1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-2-pentenylbromid ein, das weder durch Destillation noch durch Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte. Versuche zur Reinigung mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie führten zu erheblichen Verlusten, da teilweise Zersetzung im Einspritzblock stattfand. Ausb. 4.5 g (52%), Sdp. 73–77°C/20 Torr (Lit.<sup>51)</sup> 154–155°C). – Reinheit: 92% (GC), Rest: [1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-2-pentenylbromid (8%). – Deuterierungsgrad: >98% (NMR). – NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 5.15 (m, =CH), 7.62 (d,  $J$  = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>- $\beta$ ), 8.40 (s, CH<sub>3</sub>), 8.45 (s, CH<sub>3</sub>).

#### Darstellung der Grignard-Lösungen

[1,1-D<sub>2</sub>]3-Pentenylmagnesiumbromid (4d): Die hier beschriebene Darstellung gilt gleichermaßen für die anderen Grignardverbindungen. In ein Schlenkrohr mit Kühlmantel gab man zu 4 ml Lösungsmittel und 2.0 g zweifach sublimierten, hochreinen Magnesiumspänen unter magnetischem Rühren 2 ml [1,1-D<sub>2</sub>]3-Pentenylbromid (15) in Portionen von 25  $\mu$ l mit Hilfe einer GC-Spritze. Danach ließ man noch 3–4 h weiterrühren und anschließend 12 h sedimentieren. Ausb. 51% (NMR), 65% (Titration). Von der klaren Lösung wurden 0.5 ml unter Schutzgas durch einen Teflonschlauch in ein NMR-Röhrchen übergeführt, das dann abgeschmolzen wurde<sup>9)</sup>. Etwaige Niederschläge wurden vor jeder Messung in die Spitze des Röhrchens zentrifugiert<sup>9)</sup>.

(E)-3-Pentenylmagnesiumbromid (39). Ansatz: 3 ml Äther, 2 g Magnesium, 1 ml E-20. Ausb. 50% (NMR), 70% (Titration).

(Z/E)-3-Pentenylmagnesiumbromid (39). – Ansatz: 4 ml Äther, 2.2 g Magnesium, 2.0 ml Z/E-20. Ausb. 54% (NMR), 70% (Titration).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentenylmagnesiumbromid (6d). – Ansatz: 4 ml Äther, 2.5 g Magnesium, 1.8 ml 27. Ausb. 70% (NMR), 75% (Titration).

[2,2-D<sub>2</sub>]3-Pentenylmagnesiumchlorid (6d, Cl statt Br). – Ansatz: 2.5 ml Äther, 1.6 g Magnesium, 1.6 g 28. Die Reaktion wurde mit 5–10  $\mu$ l Äthylbromid gestartet. Ausb. 64% (NMR).

[1,1-D<sub>2</sub>]5,5-Dimethyl-3-hexenylmagnesiumbromid (4e). – Ansatz: 6 ml Äther, 2.5 g Magnesium, 2 ml 33. Durch vorsichtiges Abziehen eines Teils des Lösungsmittels wurde eine Konzentration von 1.8 mol/Liter erreicht. Ausb. 20% (NMR), 28% (Titration).

[1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-3-pentenylmagnesiumbromid (4c). – Ansatz: 4.0 ml Äther, 2 g Magnesium, 1.6 ml 38. Ausb. 40% (NMR). – Infolge der 8proz. Verunreinigung von 38 mit [1,1-D<sub>2</sub>]4-Methyl-2-pentenylbromid (ein Allylbromid!) entstand bei der Synthese ein relativ hoher Prozentsatz an Kopplungsprodukten. Wurde die Grignardlösung bei 0°C/8 Torr eingeeengt und anschließend mit Äther verdünnt, so konnte man auf diese Weise etwa 60% der Kopplungsprodukte entfernen.

Auswertung der Kernresonanzmessungen: Als Bezugssignal, das von den Lösungsmittelsignalen abgesetzt und deshalb auch gut integrierbar war, bot sich das der Vinylprotonen an. Dieses Signal, das als zeitlich unveränderlicher Standard gewählt wurde, setzte man zu dem neu auftauchenden oder abnehmenden  $\alpha$ -Methylensignal ins Verhältnis. Die auf diese Weise erhaltenen Meßwerte hatten gegen Ende der Gleichgewichtseinstellung eine Fehlerbreite von etwa 3%.

<sup>50)</sup> T. A. Favorskaya, N. V. Shcherbinskaya und E. S. Golovacheva, Zh. Obshch. Khim. 23, 1878 (1953) [C. A. 49, 193 g (1955)].

<sup>51)</sup> Y. M. Slobodin, V. I. Grigor'eva und Y. E. Shumiyakovskii, Zh. Obshch. Khim. 23, 1873 (1953) [C. A. 49, 192 b (1955)].

*Quantitative gaschromatographische Untersuchungen:* Die metallorganischen Proben wurden auf fein zerstoßenes Trockeneis gegossen. Nach dem Auftauen wurde 10proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase enthielt die Neutralprodukte. Man säuerte die Sodaphase mit Salzsäure an, sättigte mit NaCl und schüttelte mehrmals mit Äther aus. Die Carbonsäuren wurden mit einem großen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung verestert. Die Lösung wurde durch vorsichtige Destillation auf etwa 10 ml eingeeengt, filtriert und nochmals mit etwas Diazomethan versetzt. Zur gaschromatographischen Analyse engte man die Lösung auf etwa 0.75 ml ein und spritzte jede Probe bis zu 10mal ein. Aus den erhaltenen Integrationswerten wurde jeweils ein Mittelwert gebildet. Die Meßwerte hatten eine Fehlerbreite von 0.7% der absoluten Werte. Die graphische Auswertung der Gaschromatogramme (Peakhöhe  $\times$  Halbwertsbreite) ergab Werte, die mit den durch elektronische Integration ermittelten auf  $\pm 0.4\%$  übereinstimmten.

[215/75]