

Wanderungstendenzen cyclischer, polycyclischer und methylverzweigter Alkylreste bei der Beckmann-Umlagerung¹⁾

Heinz Langhals und Christoph Rüchardt *

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

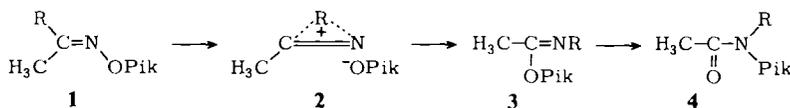
Eingegangen am 25. März 1981

Die Wanderungstendenzen von polycyclischen Brückenkopffresten, Cycloalkylresten sowie β -, γ - und δ -verzweigten Alkylresten bei der Chapman-Variante der Beckmann-Umlagerung wurden bestimmt. Sie zeigen, daß die wandernde Gruppe im Übergangszustand **2** nicht Carbenium-Ionen-Charakter hat, sondern nach weitgehender Beibehaltung ihrer Geometrie eher einer fünffach koordinierten Carboniumstruktur entspricht, die im Zuge der Umlagerungsreaktion vertikal stabilisiert⁴⁾ werden kann.

Migration Aptitudes of Cyclic, Polycyclic, and Branched Alkyl Groups in the Beckmann Rearrangements¹⁾

The migration aptitudes of polycyclic bridgehead groups, cycloalkyl groups as well as of β -, γ - and δ -branched alkyl groups in the Chapman variant of the Beckmann rearrangement were determined. From these data it is concluded that at transition state **2** the migrating group is not resembling a planarised carbenium ion R^+ , but rather a pentacoordinated carbonium ion structure. Because only small geometrical changes occur in the migrating group vertical stabilisation⁴⁾ of charge at transition state is believed to have significant influence on the migration aptitudes.

Die vorstehende Arbeit²⁾ über die Wanderungstendenzen von Alkylresten bei Sextett-Umlagerungen hat zu dem Schluß geführt, daß bei der Chapman-Variante der Beckmann-Umlagerung³⁾ **1** \rightarrow **4** am zentralen C-Atom der wandernden Gruppe eine re-



Pik = 2,4,6-Trinitrophenyl

lativ hohe positive Partialladung auftritt (ρ für R = substituiertes Benzyl = -2.2), obwohl an diesem C-Atom nur eine relativ schwache Substituenteneinebnung von ca. 7° eintritt. Der Rest R ist im Übergangszustand **2** der Reaktion demnach weniger mit einem planaren Carbenium-Ion als mit einer fünfbindigen nichtklassischen Struktur zu

vergleichen. Bei der Stabilisierung der Ladung auf der wandernden Gruppe im Übergangszustand handelt es sich wegen der geringen geometrischen Veränderung also um eine vertikale Stabilisierung⁴⁾, die nicht streng mit der Carbeniumstabilität parallel laufen sollte.

Zur Prüfung dieser Vorstellungen untersuchten wir die Wanderungstendenzen von polycyclischen Brückenkopffresten, von Cycloalkylresten und von β -, γ - und δ -verzweigten Alkylresten. Da Beckmann-Umlagerungen in derartigen Systemen zwar präparativ bekannt sind, aber nie systematisch mechanistisch untersucht wurden – und das gilt auch für andere Sextett-Umlagerungen – schien uns diese Studie auch zur allgemeinen Erweiterung der Kenntnisse über Struktur-Reaktivitätsbeziehungen lohnend.

Die benötigten Methylketonoxim-pikrate **1** wurden, wie vorstehend beschrieben, aus den Carbonsäuren²⁾ oder aus den Nitrilen über deren Imine und Oxime dargestellt. Die Kinetik der Isomerisierung zu **4** wurde in 1,4-Dichlorbutan UV-spektroskopisch verfolgt²⁾.

Wanderungstendenzen polycyclischer Brückenkopffreste

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, nehmen die Wanderungstendenzen der Brückenkopffreste in der Reihe 3-Homoadamantyl bis Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl und damit mit steigender Ringspannung⁵⁾ ab.

Tab. 1. Kinetik der Beckmann-Umlagerung von Methylketonoxim-pikraten $R-C(CH_3)=NO$ **1** in 1,4-Dichlorbutan (UV-spektroskopisch gemessen)

R	$10^5 \cdot k_{80^\circ C}$ s^{-1}	k_{rel}	ΔH^* b) kcal · mol ⁻¹	ΔS^* a, b) e.u.	r^c	n^d	ΔT^e °C
tert-Butyl	60.3 ¹⁾	≡ 1	24.0 ¹⁾	-5.6 ¹⁾	-	4	
Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl	4.72	0.08	23.75	-11.4	-0.9913	4	74–86
Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl	51.5	0.85	24.13	-5.5	-0.9705	4	60–72
Bicyclo[3.2.1]oct-1-yl	87.5	1.5	25.19	-1.5	-0.9984	5	55–77
1-Twistyl	88.4	1.5	26.31	1.7	-0.9990	4	50–81
Bicyclo[3.2.2]non-1-yl	239	4.0	26.02	2.8	-0.9997	4	49–76
1-Adamantyl	520	8.6	21.20	-9.2	-0.9991	4	38–50
Bicyclo[3.3.1]non-1-yl	902	15	22.97	-3.2	-0.99996	4	21–51
1-Homoadamantyl	1550	26	22.73	-2.8	-0.9996	4	22–51
3-Homoadamantyl	4580	76	24.35	4.0	-0.9985	4	18–39
1-Cubyl	126	2.1	25.98	1.5	-0.9987	4	39–66
4-Homocubyl	192	3.2	23.98	-3.4	-0.9997	4	39–66

a) Aktivierungsentropie in cal · mol⁻¹ · K⁻¹. – b) Die Genauigkeit von ΔH^* und ΔS^* beträgt ca. 0.5 kcal · mol⁻¹ und 2 e.u. Die Werte sind jedoch als Rechengröße mit größerer numerischer Genauigkeit angegeben, damit k auf andere Temperaturen extrapoliert werden kann. – c) Korrelationskoeffizient der Eyring-Beziehung. – d) Anzahl der Meßpunkte für die Eyring-Beziehung. – e) Temperaturbereich der kinetischen Messungen. – ¹⁾ Lit.⁷⁾.

Hieraus wird geschlossen, daß Brückenkopffspannungseffekte, wie sie für Solvolysereaktionen diskutiert werden⁵⁾, auch die Wanderungstendenzen dieser Reste beeinflussen. Dieser Zusammenhang ist quantitativ als lineare, freie Enthalpiebeziehung in Abb. 1 zwischen den Solvolyskonstanten der Brückenkopfbromide in 80% Ethanol/Wasser bei 25°C⁶⁾ und den Wanderungstendenzen dieser Reste dargestellt.

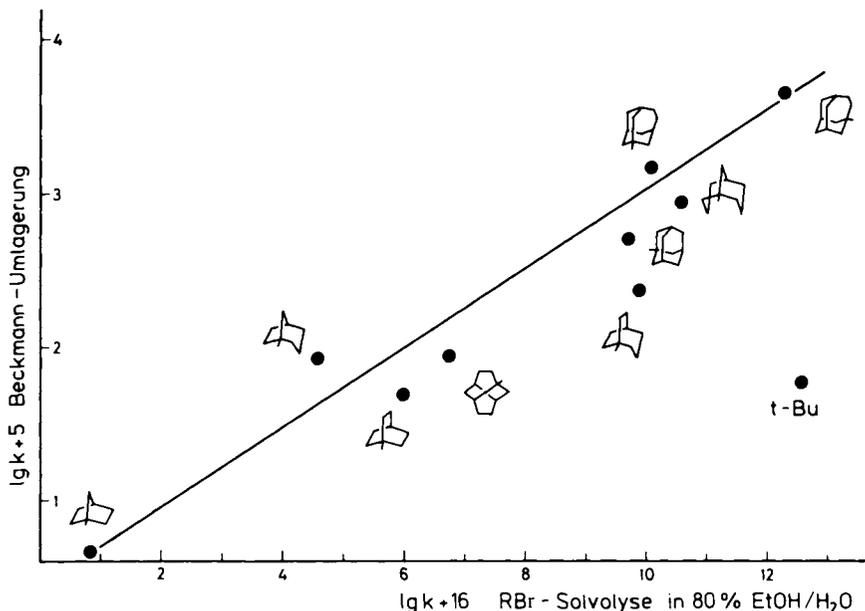


Abb. 1. Lineare freie Enthalpiebeziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Beckmann-Umlagerung von *anti*-Methylketoxim-pikraten **1** in 1,4-Dichlorbutan bei 80 °C und der Solvolyse der Brückenkopfbromide RBr in 80% Ethanol/Wasser bei 25 °C⁶⁾

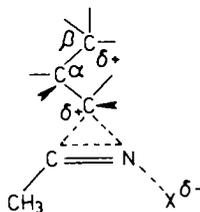
Es resultiert eine relativ gute lineare Korrelation, jedoch mit einer Steigung von nur ca. 0.2. Die Frage nach der Ursache dieser Korrelation ist keineswegs trivial⁶⁾. Im Prinzip kann sie nämlich sowohl durch Zunahme der Brückenkopfspannung im Aktivierungsprozeß als andererseits auch durch das Auftreten von positiver Ladung auf der wandernden Gruppe im Übergangszustand verursacht sein⁶⁾.

Bei der Diskussion seien zwei Punkte in den Vordergrund gestellt: Einmal das Abweichen des *tert*-Butylrestes von der Korrelation. Zum anderen der Befund, daß eine Reihe von Brückenkopfresten sogar eine größere Wanderungstendenz zeigt als die *tert*-Butylgruppe.

Die Sonderstellung des *tert*-Butylrestes deuten wir durch dessen Flexibilität. Die hohe Geschwindigkeit der *tert*-Butylbromid-Solvolyse im Vergleich zu den Brückenkopfbromiden ist durch die Möglichkeit, ein planares *tert*-Butylcarbenium-Ion auszubilden – im Gegensatz zu der erzwungenen ungünstigen pyramidalen Geometrie der Brückenkopfcarenium-Ionen – verursacht. Bei der Wanderung dieser Gruppen im Rahmen der Beckmann-Umlagerung tritt in jedem Fall nur geringfügige Einplanierung des zentralen C-Atoms der wandernden Gruppe ein²⁾, daher nimmt die *tert*-Butylgruppe bei der vertikalen Stabilisierung⁴⁾ einer positiven Partialladung im Übergangszustand der Isomerisierung²⁾ keine Sonderstellung mehr ein im Vergleich zu den Brückenkopfresten.

Für die größere Wanderungstendenz einiger Brückenkopfreste als von *tert*-Butyl machen wir 1,3-Wechselwirkungen⁴⁾ im Übergangszustand verantwortlich, die zur Delo-

kalisierung der positiven Partialladung um so mehr beitragen, je besser elektronenliefernd das β -C-Atom ist ($C_{\text{prim.}} < C_{\text{sek.}} < C_{\text{tert.}}$). Bei 1-Adamantyl-Kationen wurden diese Wechselwirkungen spektroskopisch belegt^{8,9}, im *tert*-Butyl-Kation fehlen stabilisierende β -C-Atome. Die Feststellung, daß die Isomerisierung des (1,1-Diethylpropyl)-methylketonoxim-pikrats fast gleich schnell erfolgt (s. Tab. 3) wie die des Adamantyl-methylketonoxim-pikrats stützt diese Annahme.



Schließlich ist noch zu erwarten, daß im Übergangszustand der Umlagerungsreaktion die Bindung zum wandernden C-Atom gelockert wird und damit eine größere Flexibilität für Bindungswinkel-Deformationen an diesem C-Atom resultiert. Bei Brückenkopfsystemen mit mittleren Ringen könnte hierdurch ein Nachlassen von transanularer Spannung erreicht werden, das zur Beschleunigung der Reaktion führt. Unterschiede in der Bedeutung der Einebnung einerseits und der 1,3-Wechselwirkung andererseits können auch für das Abweichen von der Korrelation in Abb. 1 verantwortlich sein.

Von besonderem Interesse ist es, die Wanderungstendenzen hochgespannter Brückenkopfreste wie des Cubyl- und 4-Homocubylrestes zu untersuchen, die jeglicher Brückenkopf-Einebnung erheblichen Widerstand entgegengesetzt sollten. (Der Cubylrest besitzt bereits eine Grundzustandsspannung von ca. $170 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁰.) Nach Tab. 1 sind die Wanderungstendenzen dieser Reste bemerkenswert groß und übertreffen sogar noch die des *tert*-Butylrestes. Dies steht qualitativ mit der Beobachtung im Einklang, daß 4-Homocubancarbonsäure ohne Probleme nach Curtius zum Amin abgebaut werden kann. Auch bei der Beckmann-Umlagerung bleibt das Cuban-Skelett während der Umlagerung erhalten, wie ein NMR-Vergleich des Reaktionsproduktes mit dem Edukt zeigt. Eine Ursache für die großen Wanderungstendenzen dieser beiden Gruppen sehen wir wieder in der oben beschriebenen 1,3-Wechselwirkung, die bei diesen Resten wegen der geringen Abstände über die Flächendiagonalen des Würfels sehr effizient erfolgen sollte.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Wanderung des Cubyl- und 4-Homocubylrestes ermöglichen unter Verwendung der linearen Beziehung von Abb. 1 eine Abschätzung der Solvolyskonstanten der entsprechenden Brückenkopfbromide bei 25°C in 80% Ethanol/Wasser. Der berechnete Wert für die Solvolyse von etwa 10^{-6} s^{-1} kann zwar nur als obere Grenze betrachtet werden, da außer den beschriebenen noch weitere Effekte von Einfluß sein dürften, wie vor allem der sterische. Es erscheint aber möglich, daß in sehr polaren Medien, wie z. B. Hexafluorisopropylalkohol/Wasser¹¹) Solvolysereaktionen an diesen Systemen ausgeführt werden können. Diese Untersuchungen sind z. Zt. in Arbeit.

Wanderungstendenzen von Cycloalkylresten

Als weitere Sonde zur Klärung von Struktur und Reaktivitätsbeziehungen hat sich der Einfluß der Ringgröße von Cycloalkylresten auf die Reaktivität bewährt¹²⁻¹⁴⁾. In Tab. 2 sind kinetische Messungen der Beckmann-Isomerisierung von *anti*-Cycloalkylmethylketonoxim-pikraten **I** (R = Cycloalkyl) aufgeführt, zusammen mit ergänzenden Messungen an den entsprechenden 1-Methyl- und 1-Phenylcycloalkyl-Derivaten **I** (R = 1-Methylcycloalkyl bzw. 1-Phenylcycloalkyl).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Beckmann-Umlagerung von *anti*-Cycloalkylmethylketonoxim-pikraten **I** (R = Cycloalkyl) (80°C, 1,4-Dichlorbutan)

Rest ^{a)}	$k_{80^\circ\text{C}} \cdot 10^5$ ^{b)}	ΔT ^{c)}	ΔH^\ddagger ^{d)} kcal · mol ⁻¹	ΔS^\ddagger ^{e,d)} e.u.	r ^{f)}	n ^{g)}
Cyclopropyl	0.41	95.9 – 100.6 ^{h)}	34.46	14.1	-0.92548	4
Cyclobutyl	7.99	75.4 – 89.5	24.23	-9.0	-0.98492	4
Cyclopentyl	2.28	75.1 – 87.9	27.65	-1.8	-0.99929	4
Cyclohexyl	38.8	59.9 – 80.2	21.60	-13.3	-0.99184	4
Cycloheptyl	177	40.6 – 81.3	21.20	-11.4	-0.99895	6
Cyclooctyl	366	32.0 – 61.1	24.95	0.7	-0.99991	4
Cyclononyl	193	39.7 – 66.6	23.28	-5.3	-0.99937	4
Cyclodecyl	346	32.1 – 60.9	25.63	2.5	-1.0000	4
Cycloundecyl	227	31.5 – 70.1	24.80	-0.7	-0.99984	5
Cyclododecyl	160	31.3 – 68.8	25.70	1.1	-0.99961	5
1-Methylcyclopropyl	31.4	50.75 – 80.3	26.61	0.5	-1.0000	4
1-Methylcyclobutyl	73.8	48.7 – 74.7	24.58	-3.6	-0.99959	4
1-Methylcyclopentyl	116	49.15 – 75.7	26.86	3.8	-0.99784	4
1-Methylcyclohexyl	592	32.0 – 60.95	23.24	-2.9	-1.0000	4
1-Methylcycloheptyl	303	31.6 – 59.8	23.46	-3.9	-0.99828	4
1-Methylcyclooctyl	1270	22.2 – 50.6	24.24	1.1	-0.99999	4
1-Phenylcyclopropyl	15.6	56.1 – 95.6	27.56	1.8	-0.99949	5
1-Phenylcyclobutyl	261	39.1 – 56.1	25.63	1.9	-0.99866	4
1-Phenylcyclopentyl	1630	29.8 – 57.35	24.81	3.2	-0.99983	4
1-Phenylcyclohexyl	4120	16.9 – 39.1	22.72	-0.8	-0.99904	4
Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl	10.5	66.7 – 98.3	28.03	2.3	-0.99655	4

a) Wandernde Gruppe. – b) Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung in sec⁻¹. – c) Untersucher Temperaturbereich. – d) Die Genauigkeit von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger beträgt 0.5 kcal · mol⁻¹ bzw. 2 e.u. Die Werte sind jedoch mit größerer numerischer Genauigkeit angeben, damit k auf andere Temperaturen extrapoliert werden kann. – e) Aktivierungsentropie in cal · mol⁻¹ · K⁻¹. – f) Korrelationskoeffizient der Eyring-Beziehung. – g) Anzahl der Meßtemperaturen. – h) Bei Temperaturen oberhalb von 100°C tritt Zersetzung auf.

Die Werte zeigen, daß Cycloalkylreste mittlerer Ringgröße besser wandernde Gruppen sind als Fünf- und Sechsring. Das qualitativ gleiche Phänomen wurde auch bei der Solvolyse von 1-Methylcycloalkylchloriden oder Cycloalkyltosylaten¹²⁾ sowie bei zahlreichen Radikalbildungsreaktionen^{13,14)} festgestellt. Es besteht aber keine Korrelation zwischen den Solvolysedaten und den Wanderungstendenzen der Cycloalkylreste. Dies ist nicht unerwartet. Der mittlere Ringeffekt bei Solvolysereaktionen wird durch die Änderung der mittleren Ringspannung (I-Strain) im Aktivierungsprozeß verursacht¹²⁾.

Die Änderung der dafür verantwortlichen transanularen Van-der-Waals-Abstoßungen und der Pitzer-Spannung ist durch die Veränderung der Geometrie am Reaktionszentrum im Zuge der Solvolysen verursacht. Da gezeigt wurde²⁾, daß am zentralen C-Atom der wandernden Gruppe in der Beckmann-Umlagerung nur eine geringfügige Einplanung im Zuge der Isomerisierung eintritt, kann man nicht erwarten, daß der kinetische mittlere Ringeffekt der Beckmann-Umlagerung mit den Daten der Solvolysereaktionen, bei denen eine Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 anzunehmen ist, korreliert.

Es hat sich andererseits gezeigt, daß die Wanderungstendenzen der Cycloalkylreste ($C_5 - C_{12}$) von Tab. 2 in einer guten Korrelation mit den $^{13}C - H$ -Kopplungskonstanten der entsprechenden Cycloalkane stehen (s. Abb. 2).

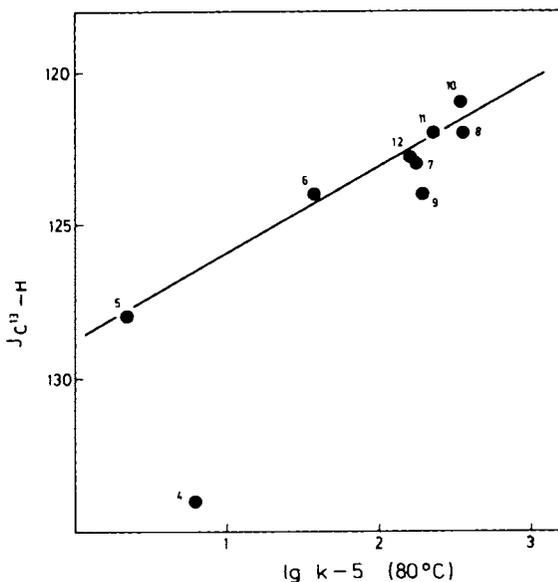


Abb. 2. Beziehung zwischen $\log k$ der Isomerisierung von *anti*-Cycloalkylmethylketoxim-pikraten **1** ($R = \text{Cycloalkyl}$) in 1,4-Dichlorbutan bei 80°C und den $^{13}\text{C} - \text{H}$ -Kopplungskonstanten¹⁵⁾ der Cycloalkane (die Zahlen entsprechen der Ringgröße der Cycloalkylgruppen bzw. Cycloalkane)

Foot¹⁵⁾ hat darauf hingewiesen, daß zwischen diesen Kopplungskonstanten und dem CCC-Bindungswinkel eine lineare Beziehung besteht. Daraus folgt, daß die Wanderung von Cycloalkylresten bei der Beckmann-Umlagerung um so beschleunigter eintritt, je größer der CCC-Bindungswinkel am wandernden C-Atom ist. Da ein größerer Bindungswinkel am wandernden C-Atom einer Annäherung an die Geometrie eines wandernden Carbenium-Ions gleichkommt, läßt sich der bei der Beckmann-Umlagerung festgestellte Ringgrößeneffekt wieder durch die unterschiedliche Qualität der Cycloalkylgruppen zur vertikalen Stabilisierung⁴⁾ einer positiven Partialladung im Übergangszustand **2** der Isomerisierung deuten.

Die in Abb. 2 erkennbare, durch eine hohe Wanderungstendenz gekennzeichnete Sonderstellung des Cyclobutylrestes ist auch bei anderen Umlagerungsreaktionen beobachtet worden¹⁶⁾. Sie ist quantenchemisch gedeutet worden¹⁷⁾ und kann als vertikale

Stabilisierung über 1,3-Wechselwirkungen nach dem Modell von *Traylor*⁴⁾ verstanden werden. Diese sollte, wie bei der Wanderung des Cubyl- und Homocubylrestes bereits erwähnt, beim Cyclobutanring sehr effizient erfolgen, da der Abstand zwischen der 1- und der 3-Position gering ist, nur etwa das $\sqrt{2}$ -fache des C-C-Bindungsabstandes, und alle Substituenten in 1- und 3-Position in einer Ebene liegen.

Der Einfluß von Methyl- oder Phenylsubstituenten in 1-Stellung der wandernden Cycloalkylringe wirkt lediglich nivellierend auf den Ringgrößeneffekt (s. Tab. 2). Insbesondere in der 1-Phenylcycloalkyl-Reihe ist der Reaktivitätsunterschied zwischen fünf- und sechsgliedrigem Ring nurmehr gering. Die Möglichkeit zur Ladungsdelokalisierung durch den α -Phenylrest ist nun der offensichtlich von der Ringgröße wenig abhängige dominierende Faktor.

Wanderungstendenzen verzweigter Alkylgruppen

Die Wanderungstendenzen von polycyclischen Brückenkopfresten und von Cycloalkylresten haben gezeigt, daß nicht nur α -ständige²⁾, sondern auch β -ständige Alkylgruppen im wandernden Rest R von **1** reaktionsbeschleunigend wirken. Da dieser Effekt vor allem an starren Ringsystemen aufgetreten ist, wurde geschlossen, daß es sich nicht um eine sterische Beschleunigung (Grundzustandseffekt in **1**), sondern vielmehr um eine vertikale elektronische Stabilisierung^{4,8,9)} der positiven Ladung im Übergangszustand **2** handelt.

Die Existenz einer derartigen Stabilisierung ist deshalb interessant, weil das wandernde C-Atom in **2** fünffach koordiniert ist und formal einer nichtklassischen Struktur entspricht. Da z. Zt. noch wenige experimentelle Untersuchungen über Stabilisierungsmöglichkeiten solcher Strukturen durch elektronische Effekte vorliegen, bietet die Untersuchung des Substituenteneinflusses von Alkylgruppen in β , γ - und δ -Position der wandernden Gruppe R auf die Wanderungstendenz die Möglichkeit, auf experimentellem Wege Einblicke in diese Zusammenhänge zu erhalten.

Deshalb wurde der Einfluß von Kettenverzweigungen in wandernden Alkylgruppen auf die Geschwindigkeitskonstante der Beckmann-Umlagerung bearbeitet. Um sterische Effekte minimal zu halten, wurden Modellverbindungen gewählt, die am wandernden C-Atom drei primäre Alkylgruppen oder eine Phenyl- und zwei primäre Alkylgruppen tragen. Der Einfluß von Methylsubstitution in β -, γ - oder δ -Position vom wandernden zentralen C-Atom ist dabei an verschiedenen langen Alkylketten untersucht worden. Zur weiteren Abrundung sind noch stärker verzweigte Reste wie Neopentyl, Triptyl, Neophyl und Cyclopropylmethyl einbezogen worden.

Die Ergebnisse der reaktionskinetischen Messungen sind in Tab. 3 aufgelistet. Es ist zu sehen, daß die Wanderungstendenzen von Alkylgruppen durch Kettenverlängerung (vgl. Nr. 9/11, 12/14, 15/17 und 23/26 in Tab. 3; vgl. aber auch 1/2) und -verzweigung (vgl. Nr. 1, 3, 4 und 6/8) erhöht werden, unabhängig davon, ob es sich um rein aliphatische Reste oder um Benzylreste handelt. Die Aktivierungsentropien sind für die meisten Umlagerungsreaktionen positiv und liegen um + 3 Clausius. Wegen des Einflusses systematischer Fehler auf die Größe und die damit verbundenen Unsicherheiten wird sie hier nicht weiter behandelt.

Dabei erhöht die Substitution eines β -ständigen Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe die Wanderungstendenz des Restes um bis zu einen Faktor von 2.8 (vgl. Nr. 1, 3, 4; 6, 8; 12, 13; und 15, 16 in Tab. 3). Dieser Wert muß in Relation zur etwa zehn-

Tab. 3. Kinetik der Umlagerung von *anti*-Methylketoxim-pikraten **1** in 1,4-Dichlorbutan


Nr.	R ^{a)}	$10^5 k_1 (80^\circ\text{C})$ s ⁻¹ ·b)	ΔT^\ddagger	ΔH^\ddagger (d) kcal · mol ⁻¹	ΔS^\ddagger (d,e) e.u.	η^\dagger	r^\ddagger
1	n-Propyl	0,847	75,8 – 114,1	26,36	-7,4	4	-0,99859
2	n-Pentyl	0,672	84,85 – 114,1	29,76	1,8	4	-0,99777
3	Isobutyl	1,20	79,45 – 109,3	29,35	1,8	4	-0,99826
4	Neopentyl	1,32	75,7 – 107,5	29,41	2,1	5	-0,99577
5	1-Ethylpropyl	87,7	48,45 – 75,7	26,14	1,2	4	-0,99632
6	1,1-Dimethylpropyl	149	39,35 – 74,65	26,66	3,7	5	-0,99821
7	1,1-Dimethylbutyl	153	39,4 – 66,8	26,78	4,1	4	-0,99994
8	1,1,2,2-Tetramethylpropyl	888	29,8 – 56,9	24,56	1,3	4	-0,99915
9	1-Ethyl-1-methylpropyl	306	39,2 – 66,5	26,35	4,3	4	-0,99960
10	1,1-Diethylpropyl	633	39,25 – 66,6	25,52	3,4	4	-1,00000
11	1,1-Diethylbutyl	1030	29,9 – 56,55	27,01	8,6	4	-0,99861
12	1-Methyl-1-propylbutyl	368	39,3 – 66,2	25,71	2,8	4	-0,99931
13	1-Ethyl-1-propylbutyl	1040	39,3 – 57,1	26,66	7,6	4	-0,99994
14	1,1-Dipropylbutyl	909	29,75 – 56,7	24,71	1,8	4	-1,00000
15	2-Methyl-1-propylhexyl	485	30,05 – 57,4	25,96	4,1	4	-0,99998
16	1-Butyl-1-ethylpentyl	1170	20,7 – 56,45	25,87	5,6	5	-0,99948
17	1-Butyl-1-propylpentyl	1420	20,8 – 47,6	26,49	7,7	4	-0,99985
18	1,1-Dibutylpentyl	1200	29,8 – 56,75	24,91	2,9	4	-0,99980
19	Cyclopropylmethyl	11,3	56,85 – 87,0	26,61	-1,5	6	-0,99094
20	1-Phenylethyl	74,9	48,6 – 75,7	25,82	0,0	4	-0,99961
21	Neophyl ^{b)}	8,48	76,0 – 98,3	20,84	-18,5	4	-0,99972
22	Benzhydryl	81,6	51,0 – 80,65	28,93	9,0	4	-0,99957
23	1-Methyl-1-phenylethyl	229	32,0 – 60,8	24,38	-1,9	4	-0,99991
24	1-Ethyl-1-phenylpropyl	1400	20,3 – 47,7	25,93	6,1	4	-0,99982
25	1-Propyl-1-phenylbutyl	1740	20,8 – 48,75	25,41	5,1	4	-0,99988
26	1-Butyl-1-phenylpentyl	1800	20,35 – 47,6	24,40	2,3	4	-0,99888

a) Wandernde Gruppe. – b) Für R = *tert*-Butyl ist $k_1 (80^\circ\text{C}) = 51,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (s. Lit. 2)). – c) Untersucher Temperaturbereich. – d) Die Genauigkeit von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger beträgt ca. 0,5 kcal · mol⁻¹ und 2 e.u. Die Werte sind jedoch als Rechengröße mit größerer numerischer Genauigkeit angegeben, damit k auf andere Temperaturen extrapoliert werden kann. – e) In cal · mol⁻¹ · K⁻¹. – f) Anzahl der Einzelmessungen. – g) Korrelationskoeffizient der Eyring-Beziehung. – h) 2-Methyl-2-phenylpropyl.

in β -Position der wandernden Gruppe können also die Wanderungstendenz in vergleichbarem Maß beeinflussen wie in α -Position.

Eine interessante semiquantitative Beziehung zwischen den Wanderungstendenzen von Alkylgruppen (ΔG^\ddagger) und den Ionisationspotentialen der den wandernden Gruppen entsprechenden Radikale zeigt Abb. 4. Auffallend ist dabei, daß die substituierten Benzylreste (Nr. 13–16) auf einer getrennten Geraden liegen, auf die allerdings auch Cyclopentyl und Cyclopropyl fallen. Ein entsprechender Zusammenhang mit ähnlicher Steigung wurde bei einer modifizierten Curtius-Umlagerung festgestellt¹⁸⁾.

Da die Ionisationspotentiale vertikale Übergänge beschreiben, wurde aus der Beziehung mit $\lg k$ bzw. ΔG^\ddagger auf geringe Veränderung der Geometrie am wandernden α -C-Atom und auf Übernahme einer positiven Partialladung durch die wandernde Gruppe im Übergangszustand geschlossen¹⁸⁾. Diese Aussage stimmt mit unseren Vorstellungen überein.

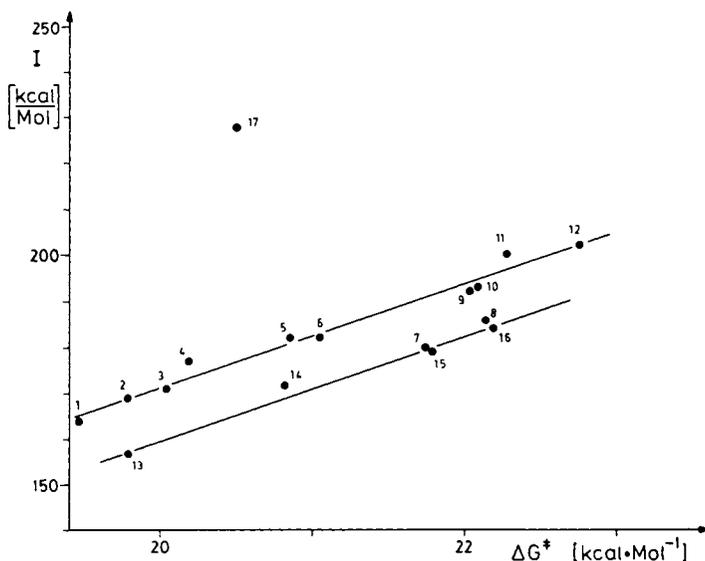
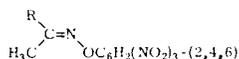


Abb. 4. Beziehung zwischen der Aktivierungsenthalpie der Umlagerung von *anti*-Methylketoximipkraten und den Ionisationspotentialen I der den wandernden Gruppen entsprechenden Radikale R·



- | | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1 1,1-Dimethylpropyl ^{a, b)} | 7 Cyclopentyl ^{a, g)} | 13 <i>p</i> -Methoxybenzyl ^{c, i)} |
| 2 Benzhydryl ^{c, d)} | 8 Cyclopropyl ^{a, g)} | 14 <i>p</i> -Methylbenzyl ^{c, i)} |
| 3 <i>tert</i> -Butyl ^{c, f)} | 9 2-Methylpropyl ^{a, f)} | 15 Benzyl ^{c, i)} |
| 4 Cyclohexyl ^{a, g)} | 10 Neopentyl ^{a, b)} | 16 <i>p</i> -Chlorbenzyl ^{c, i)} |
| 5 Isopropyl ^{c, f)} | 11 Propyl ^{a, f)} | 17 Phenyl ^{j, k)} |
| 6 Cyclobutyl ^{a, g)} | 12 Ethyl ^{d, h)} | |

a) ΔG^\ddagger aus dieser Arbeit. – b) I aus Lit.¹⁹⁾. – c) ΔG^\ddagger aus Lit.¹⁾. – d) I aus Lit.²⁰⁾. – e) ΔG^\ddagger aus Lit.²⁾. – f) I aus Lit.²¹⁾. – g) I aus Lit.²²⁾. – h) I aus Lit.²³⁾. – i) I aus Lit.²⁴⁾. – j) I aus Lit.²⁷⁾. – k) ΔG^\ddagger aus Lit.^{25, 26)}.

Bemerkenswert ist Meßpunkt Nr. 17, der Phenylrest als wandernde Gruppe. Seine Wanderungstendenz ist ca. 10^4 mal größer als nach Abb. 4 erwartet und läßt auf einen abweichenden Mechanismus der Phenylwanderung schließen. Dies stimmt mit der Feststellung von *Huisgen*^{25,26)} überein, daß die Phenylwanderung über eine Phenonium-Zwischenstufe erfolgt, die den Übergangszustand stabilisiert. Für eine Erhöhung der Wanderungstendenz durch diese Stabilisierung findet er ebenfalls einen Faktor von ca. 10^4 .

Auch bei der verwandten Neopentyl-Umlagerung wurde jüngst von *Ando* und *Shiner* aus Isotopeneffekten geschlossen, daß im Übergangszustand der Methylwanderung der zentrale Kohlenstoff einem nichtklassischen fünfbindigen Bindungszustand (σ -Nachbargruppenbeteiligung) nähersteht als einem dreibindigen Carbeniumzustand (Hyperkonjugation)²⁸⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Bestimmung der physikalischen Konstanten und die Ausführung der kinetischen Messungen wurden vorstehend²⁾ beschrieben.

*Darstellung tert. Nitrile durch Alkylierung*²⁹⁾: Die Lösung von 18 g (785 mmol) Natrium in 250 ml flüssigem Ammoniak wurde mit einer Spur Eisen(III)-nitrat versetzt und 1 h unter Trockeneiskühlung stengelassen. Innerhalb 1 h wurde unter Rühren eine Lösung von 113 mmol Acetonitril (oder 170 mmol eines primären oder 340 mmol eines sekundären Nitrils) und 700 mmol *n*-Alkylbromid in 150 ml absol. Ether eingetropt. Die Reaktionslösung wurde 1 h unter Trockeneiskühlung gerührt und das Ammoniak während 8 h abgedampft. Der Rückstand wurde mit 250 ml absol. Ether versetzt und anschließend 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Das überschüssige Natriumamid wurde durch vorsichtige Zugabe von 50 ml absol. Ethanol zerstört. Die Mischung wurde mit Wasser hydrolysiert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand destilliert. Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 4.

Darstellung der Methylketone $R-CO-CH_3$

a) *Aus den Nitrilen $R-CN$ mit Methylithium*³⁸⁾: Die Lösung von 100 mmol Nitril in 110 ml absol. Ether wurde unter Rühren und Schutzatmosphäre mit 75 ml 2 M etherischer Methylithiumlösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde 60 h unter Rückfluß gekocht und anschließend vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert. Die Etherphase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand destilliert. Als Reaktionsprodukt wurde je nach Verseifbarkeit des Imins das Keton, Ketimin oder eine Mischung beider isoliert. Das Destillat wurde direkt für die Synthese der Oxime eingesetzt. Ausbeuten und physikalische Daten siehe Tab. 5.

Tab. 4. Dargestellte Nitrile R - CN

Substanz	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Lit.	Ausgangs- material
2-Cyan-2-methylbutan	34	30 - 31/18	1.3951					30)	Isobutyronitril
2-Cyan-2-methylpentan	39	38 - 40/18	1.4030	$C_7H_{13}N$ (111.2)	Ber. 75.61 Gef. 75.83	11.79 11.60	12.60 12.63	31)	Isobutyronitril
2-Cyan-2-methylhexan	64	55 - 56/18	1.4108					32)	Isobutyronitril
3-Cyan-3-methylpentan	35	40/18	1.4094					33)	Propionitril
3-Cyan-3-ethylpentan	42	58/18	1.4220					29)	Acetonitril
3-Cyan-3-ethylhexan	41	69 - 71/18	1.4254					34)	Valeronitril
4-Cyan-4-methylheptan	20	70 - 71/18	1.4208	$C_9H_{17}N$ (139.2)	Ber. 77.63 Gef. 77.18	12.31 12.69	10.06 10.46		Propionitril
4-Cyan-4-ethylheptan	55	85/18	1.4294	$C_{10}H_{19}N$ (153.3)	Ber. 78.36 Gef. 78.48	12.50 12.53	9.14 9.10		Butyronitril
4-Cyan-4-propylheptan ^{a)}	51	94/12	1.4323					35)	Valeronitril
5-Cyan-5-methylnonan	66	100 - 101/18	1.4292	$C_{11}H_{21}N$ (167.3)	Ber. 78.97 Gef. 78.28	12.65 12.91	8.37 8.61		Propionitril
5-Cyan-5-ethylnonan	40	110 - 112/18	1.4362	$C_{12}H_{23}N$ (181.3)	Ber. 79.49 Gef. 79.51	12.79 12.79	7.73 7.75	36)	Butyronitril
5-Cyan-5-propylnonan	39	118 - 120/18	1.4380	$C_{13}H_{25}N$ (195.3)	Ber. - Gef. -	12.90 13.20			Valeronitril
5-Butyl-5-cyannonan	48	95/0.4	1.4410					35)	Acetonitril
3-Cyan-3-phenylpentan	44	75/0.2	1.5040	$C_{12}H_{15}N$ (173.3)	Ber. 83.19 Gef. 83.16	8.73 8.72	8.09 8.17	37)	Benzylcyanid
4-Cyan-4-phenylheptan	47	95/0.2	1.4980	$C_{14}H_{19}N$ (201.3)	Ber. - Gef. -		6.96 7.10	37)	Benzylcyanid
5-Cyan-5-phenylnonan	80	103 - 105/0.2	1.4953	$C_{16}H_{23}N$ (229.4)	Ber. 83.78 Gef. 83.55	10.11 10.49	6.11 6.14	35)	Benzylcyanid

a) Als Nebenprodukt entstehen 7% 4-Propylheptan ($n_D^{20} = 1.4129$, $M^+ = m/e = 142$).

Tab. 5. Dargestellte Methylketone RCOCH₃ und Ketimine

Substanz	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	IR ^{a)} cm ⁻¹	Ref.	Bemerkungen ^{b)}
3,3-Dimethyl-2-pentanon	55	125–128	1.4100	–	39)	–
3,3-Dimethyl-2-hexanon	77	42/18	1.4196	1705 u. 1630	40)	80% Keton
3,3-Dimethyl-2-heptanon	76.5	56/18	1.4220	1705 u. 1635	41)	95% Keton
3-Ethyl-3-methyl-2-pentanimin	77	50/18	1.4376	1700 u. 1630	–	95% Ketimin
3,3-Diethyl-2-pentanimin	69.5	65–66/18	1.4479	1640	–	>99.9% Ketimin
3,3-Diethyl-2-hexanimin	84.2	75/18	1.4482	–	–	90% Ketimin
3-Methyl-3-propyl-2-hexanon	72.7	74–75/18	1.4370	1705 u. 1635	–	50% Keton
3-Ethyl-3-propyl-2-hexanimin	84.8	90/18	1.4486	–	–	90% Ketimin
3,3-Dipropyl-2-hexanimin	69.5	99–101/18	1.4499	–	–	100% Ketimin
3-Butyl-3-methyl-2-heptanimin	83.0	102–105/18	1.4470	1705 u. 1625	–	85% Ketimin
3-Butyl-3-ethyl-2-heptanimin	77.8	115/18	1.4509	1700 u. 1625	–	90% Ketimin
3-Butyl-3-propyl-2-heptanimin	70.7	126–128/18	1.4521	1660	–	100% Ketimin
3,3-Dibutyl-2-heptanimin	83.1	127–129/18	1.4538	–	–	100% Ketimin
3-Ethyl-3-phenyl-2-pentanimin ^{c)}	85.5	80–81/0.1	1.5240	1660	–	–
3-Phenyl-3-propyl-2-hexanimin ^{d)}	76.8	98–100/0.1	1.5138	1660	–	–
3-Butyl-3-phenyl-2-heptanimin ^{e)}	76.7	110/0.1	1.5082	1660	–	–

a) IR-Absorptionsfrequenz von C=O bzw. C=NH in cm⁻¹. – b) GC-Analyse der Gemische. Säule: SE 30, 15%, 2 m. Das Ketimin hatte jeweils etwa 20% höhere Retentionszeit als das Keton.

^{c)} C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 82.51 H 10.40 N 6.82

^{d)} C₁₅H₂₁N (217.3) Ber. C 82.89 H 10.67 N 6.45 Gef. C 82.32 H 10.95 N 6.48

^{e)} C₁₇H₂₇N (245.4) Ber. C 83.20 H 11.09 N 5.70 Gef. C 82.92 H 11.32 N 5.70

Tab. 6. Dargestellte Methylketone RCOCH_3 aus Carbonsäuren und Methylolithium

R	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	O	Ref. a)	Ref. b)
Cyclopropyl	63	110						42)	46)
Cyclobutyl	66	75/100						43)	46)
Cycloheptyl	85	95.5 – 96.5/21						44)	46)
Cyclooctyl ^{e)}	70	106 – 108/18	1.4724					45)	46)
Cyclononyl	81	118 – 121/18	1.4809	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3)	Ber. 78.51 Gef. 78.26	11.98 11.74			46)
Cyclodecyl	76	110 – 115/1.0	1.4837	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182.3)	Ber. 79.05 Gef. 78.98	12.06 12.18	8.78 9.02		46)
Cycloundecyl	88	114/0.2		$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ (196.3)	Ber. 79.52 Gef. 79.54	12.32 12.30	8.15 8.27		46)
Cyclododecyl	50	38 – 39.5 ^{h)}		$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ (210.4)	Ber. 79.93 Gef. 79.72	12.46 12.45	7.61 7.85	47)	46)
1-Methylcyclopropyl	73	130 – 131	1.4331					48)	46)
1-Methylcyclobutyl ^{e)}	48	40 – 45/18	1.4323					46)	46)
1-Methylcyclopentyl	76	56/18	1.4458					49)	46)
1-Methylcyclohexyl	79	72/18	1.4544					50)	46)
1-Methylcycloheptyl	78	87 – 88/18	1.4629					46)	46)
1-Methylcyclooctyl	79	70/0.2	1.4737	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.2)	Ber. 78.51 Gef. 78.31	11.76 11.64			46)
1-Phenylcyclopropyl	85	75/0.1	1.5343					52)	51)
1-Phenylcyclobutyl	82	74/0.05	1.5258	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3)	Ber. 78.51 Gef. 78.31	11.98 12.01		53)	51)
1-Phenylcyclopentyl	67	98 – 100/0.2	1.5307					53)	51)
1-Phenylcyclohexyl	88	95/0.1	1.5260					54)	51)

Tab. 6 (Fortsetzung)

R	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	O	Ref. a)	Ref. b)
Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl	56	92/20						55)	6)
Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl	82	115/118						38)	6)
Bicyclo[3.2.1]oct-1-yl	84	108/18	1.4840	$C_{10}H_{16}O$ (152.2)	Ber. 78.91 Gef. 78.80	10.61 10.76	10.51 10.44		6)
1-Twisty	81	128/18						56)	6)
Bicyclo[3.2.2]non-1-yl	87	119/18	1.4949	$C_{11}H_{18}O$ (166.3)	Ber. 79.46 Gef. 79.70	10.91 11.19	—		6)
Bicyclo[3.3.1]non-1-yl	81	116/20	1.4909					57)	6)
1-Homoadamantyl	76	95/0.05	1.5150					58)	58)
3-Homoadamantyl	88	110/0.2						58)	58)
9-Triptycyl	93	196.5 – 197 ^{d)}							6)
Cubyl ^{e)}	50	98/18	1.5233	$C_{22}H_{16}O$ (296.4)	Ber. 89.25 Gef. 89.33	5.44 5.46	5.40 5.10		1,58b)
4-Homocubyl ^{e)}	67	106 – 107/18	1.5124						6)
Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl	80	79 – 80/18	1.4742						46)

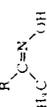
a) Lit. für Methylketon. – b) Lit. für Carbonsäure RCO_2H . – c) Dargestellt durch Oxidation von 1-Cyclooctylethanol mit 1/3 Äquiv. Kaliumdichromat in H_2SO_4 . – d) Schmp. in °C. – e) Elementaranalyse siehe Oxim.

Tab. 7. Aliphatische Methylketoxime

Oxim von	Ausb. %	Sdp. (Schmp.) °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Lit.
2-Pentanon	78	72–73/18	1.4453					59)
2-Heptanon	84	99–100/18	1.4500					60)
4-Methyl-2-pentanon	82	78/18	1.4439					61)
4,4-Dimethyl-2-pentanon	86	84/18	1.4488	$C_7H_{15}NO$ (129.2)	Ber. 65.07 Gef. 65.60	11.70 11.54	12.38 12.85	
3-Ethyl-2-pentanon	92	87–88/18	1.4505					62)
3,3-Dimethyl-2-pentanon	73	82/18	1.4566					40)
3,3-Dimethyl-2-hexanon	84	(57.7–58)	–					
3,3-Dimethyl-2-heptanon	72	105/18	1.4576	$C_9H_{19}NO$ (157.3)	Ber. 68.74 Gef. 68.66	12.18 12.20	10.17 10.29	
3,3,4,4-Tetramethyl-2-pentanon	20	(118–119)	–					63)
3-Ethyl-3-methyl-2-pentanon	61	(55–56)	–	$C_8H_{17}NO$ (143.2)	Ber. 9.78 Gef. 10.03			64)
3,3-Diethyl-2-pentanon	92	(100.5–101.5)	–					65)
3,3-Diethyl-2-hexanon	88	(90–91)	–	$C_{10}H_{21}NO$ (171.3)	Ber. 8.18 Gef. 8.21			
3-Methyl-3-propyl-2-hexanon	85	115–117/18	–					
3-Ethyl-3-propyl-2-hexanon	95	(71–72.5)	–	$C_{11}H_{23}NO$ (185.3)	Ber. 7.56 Gef. 7.66			

Tab. 7 (Fortsetzung)

Oxim von	Ausb. %	Sdp. (Schmp.) °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Lit.
3,3-Dipropyl-2-hexanon	94	(100 – 100.2)	–	C ₁₇ H ₃₂ NO (199.3)	Ber. 72.30 Gef. 72.37	12.64 12.76	7.03 6.99	
3-Butyl-3-methyl-2-heptanon	93	–	–	C ₁₅ H ₂₈ NO (199.3)	Ber. 72.30 Gef. 71.95	12.64 12.94	7.03 6.94	
3-Butyl-3-ethyl-2-heptanon	94	(36 – 37)	–	C ₁₇ H ₃₂ NO (213.4)	Ber. 73.18 Gef. 72.87	12.76 13.05	6.57 6.53	
3-Butyl-3-propyl-2-heptanon	96	(65 – 67)	–	C ₁₈ H ₃₆ NO (227.4)	Ber. Gef.		6.16 6.30	
3,3-Dibutyl-2-heptanon	98	(80.5 – 81.5)	–		Ber. 63.68	9.80		
1-Cyclopropyl-2-propanon	72	92/18	1.4693	C ₆ H ₁₁ NO (113.2)	Ber. 63.68 Gef. 63.91	9.80 10.03		66) 67) 68)
3-Phenyl-2-butanon	99	(52.5 – 53.5)	–					
3-Methyl-3-phenyl-2-butanon	78	(55 – 56.5)	–					
1,1-Diphenylpropanon	61	(168 – 168.5)	–					
3-Methyl-3-phenyl-2-butanon	83	(101 – 102.5)	–	C ₁₁ H ₁₅ NO (177.3)	Ber. 74.54 Gef. 74.43	8.53 8.45	7.90 7.76	
3-Ethyl-3-phenyl-2-pentanon	94	(136 – 137)	–	C ₁₃ H ₁₉ NO (205.3)	Ber. – Gef. –	9.33 9.74	6.82 7.12	
3-Phenyl-3-propyl-2-hexanon	95	(121 – 122)	–	C ₁₅ H ₂₃ NO (233.3)	Ber. 77.20 Gef. 76.50	9.94 9.94	6.00 6.13	
3-Butyl-3-phenyl-2-heptanon	95	(94.5 – 95.5)	–	C ₁₇ H ₂₇ NO (261.4)	Ber. 78.11 Gef. 77.73	10.41 10.57	5.36 5.27	

Tab. 8. Cyclische und Polycyclische Methylketoime 

R	Ausb. %	Sdp. (Schmp.) °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O	Lit.
Cyclopropyl	81	(47–48)							69)
Cyclobutyl	55	–							
Cyclopentyl	79	–							
Cyclohexyl	55	(65–65.6)		$C_9H_{17}NO$ (155.2)	Ber. 69.63	11.04	9.02	10.31	
Cycloheptyl	78	(48–50)		$C_{10}H_{19}NO$ (169.3)	Gef. 69.34	10.96	8.89	10.64	70)
Cyclooctyl	73	115/0.02	1.4988		Ber. 70.96	11.32	8.28	9.45	
Cyclononyl	88	(55–57)		$C_{12}H_{23}NO$ (197.3)	Gef. 71.10	11.31	7.56	10.10	
Cyclodecyl	82	(68–72)			Ber. 73.04	11.75	7.10	8.11	
Cycloundecyl	91	(46–49)		$C_{13}H_{25}NO$ (211.3)	Gef. 72.31	11.80	7.12	8.28	
Cyclododecyl	80	(121.5–122)		$C_{14}H_{27}NO$ (225.4)	Ber. 73.88	11.92	6.63	7.57	
1-Methylcyclopropyl	30	(84.5–85)			Gef. 73.18	11.85	6.43	7.56	
1-Methylcyclobutyl	72	88/18	1.4667		Ber. 74.61	12.08	6.22	7.10	
1-Methylcyclopentyl	79	80/0.05	1.4865		Gef. 74.13	12.13	6.17	6.97	
1-Methylcyclohexyl	90	(36–37)		$C_8H_{15}NO$ (141.2)	Ber. 68.04	10.71	9.92	11.33	50)
1-Methylcycloheptyl	70	(47–50)		$C_9H_{17}NO$ (155.2)	Gef. 67.47	11.05	9.77	11.71	
1-Methylcyclooctyl	93	(69–72)		$C_{10}H_{19}NO$ (169.3)	Ber. 69.63	11.04	9.02		
				$C_{11}H_{21}NO$ (183.3)	Gef. 69.40	11.02	9.18		
					Ber. 70.96	11.32	8.28	9.45	
					Gef. 70.17	11.40	8.28	10.00	
					Ber. 72.08	11.55	7.64	8.73	
					Gef. 72.10	11.65	7.46	9.12	

Tab. 8 (Fortsetzung)

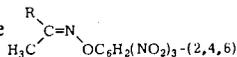
R	Ausb. %	Sdp. (Schmp.) °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O	Lit.
1-Phenylcyclopropyl	79	(57 – 57.5)							
1-Phenylcyclobutyl	89	(83 – 83.5)							
1-Phenylcyclopentyl	94	(67.5 – 68)							
1-Phenylcyclohexyl	81	(135 – 135.5)							
Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl	84	(100 – 101)		$C_{10}H_{15}NO$ (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 70.69	9.87 9.25	9.14 9.10	10.44 10.78	
Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl	98	(145 – 146)							
Bicyclo[3.2.1]oct-1-yl	65	–		$C_{14}H_{27}NO$ (225.4)	Ber. 71.81 Gef. 71.94	10.24 9.64	8.38 8.23	9.57 10.19	56)
1-Twisty	100	(152 – 152.5)							
Bicyclo[3.2.2]non-1-yl	86	(122.5 – 125)		$C_{11}H_{19}NO$ (181.3)	Ber. 72.88 Gef. 72.57	10.56 10.54	7.73 7.67		
1-Adamantyl	93	(181 – 181.5)							
Bicyclo[3.3.1]non-1-yl	78	(107 – 108)		$C_{11}H_{19}NO$ (181.3)	Ber. 72.88 Gef. 72.43	10.57 10.59	7.73 7.69		58)
1-Homoadamantyl	100	(160 – 161)							
3-Homoadamantyl	82	(166 – 167)							
9-Triptycyl	55	(216 – 216.5)		$C_{22}H_{17}NO$ (311.4)	Ber. 84.86 Gef. 84.08	5.50 5.43	4.50 4.42	5.14 5.17	58)
Cubyl	46	(146 – 148)							
4-Homocubyl	65	(99 – 100)							
Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl	59	103.5 – 104.5		$C_{10}H_{15}NO$ (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 70.47	9.87 9.87	9.14 9.87	9.14 9.03	

Tab. 9. Aliphatische Methylketoxim-pikrate $\begin{matrix} R \\ | \\ C=N \\ / \quad \backslash \\ H_3C \quad OC_6H_4(NO_2)_2-(2,4,6) \end{matrix}$

Oxim-pikrat von	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O	
2-Pentanon	88	58 – 59	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₇ (312.2)	Ber.	42.31	3.87	17.95	35.87
				Gef.	42.99	3.87	17.92	35.19
2-Heptanon	94	35 – 36	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₇ (340.3)	Ber.	45.88	4.74	16.47	32.91
				Gef.	45.85	4.73	14.44	32.81
4-Methyl-2-pentanon	85	74 – 75	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₇ (326.3)	Ber.	44.17	4.33	17.17	34.33
				Gef.	44.20	4.32	17.09	34.32
4,4-Dimethyl- 2-pentanon	49	76 – 77	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₇ (340.3)	Ber.	45.88	4.74	16.47	32.91
				Gef.	45.99	4.82	16.39	32.81
3-Ethyl-2-pentanon	51	101.5 – 102.5	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₇ (340.3)	Ber.	45.88	4.74	16.47	32.91
				Gef.	46.08	4.75	16.37	32.81
3,3-Dimethyl- 2-pentanon	54	75 – 75.5						
3,3-Dimethyl-2-hexanon	57	82 – 83	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₇ (354.3)	Ber.	47.45	5.12	15.81	31.61
				Gef.	47.58	5.12	15.59	31.50
3,3,4,4-Tetramethyl- 2-pentanon	53	81 – 82.5	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₇ (368.3)	Ber.	48.91	5.47	15.21	30.41
				Gef.	48.66	5.47	15.38	30.59
3-Ethyl-3-methyl- 2-pentanon	84	77 – 77.5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₇ (354.3)	Ber.	47.45	5.12	15.81	31.61
				Gef.	47.45	5.08	15.77	31.55
3,3-Diethyl-2-pentanon	69	89 – 90	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ (366.3)	Ber.	48.91	5.47	15.21	30.41
				Gef.	48.79	5.32	15.26	30.48
3,3-Diethyl-2-hexanon	85	77 – 77.5	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₇ (382.4)	Ber.	50.26	5.80	14.65	29.29
				Gef.	50.29	5.69	14.54	29.20
3-Methyl-3-propyl- 2-hexanon	31	87 – 88	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₇ (382.4)	Ber.	50.26	5.80	14.65	29.29
				Gef.	50.34	5.93	14.71	29.19
3-Ethyl-3-propyl- 2-hexanon	32	88 – 89	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₇ (396.5)	Ber.	51.51	6.10	14.14	28.26
				Gef.	51.63	6.00	14.17	28.22
3,3-Dipropyl-2-hexanon	32	97 – 97.5	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O ₇ (410.5)	Ber.	52.67	6.39	13.65	27.29
				Gef.	53.03	6.40	13.30	27.41
3-Butyl-3-methyl- 2-heptanon	65	80.5 – 81.5	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O ₇ (410.5)	Ber.	52.67	6.39	13.65	27.29
				Gef.	52.63	6.50	13.63	27.26
3-Butyl-3-ethyl- 2-heptanon	13	65 – 66	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ O ₇ (424.5)	Ber.	53.76	6.65	13.20	26.39
				Gef.	54.07	6.63	13.09	26.39
3-Butyl-3-propyl- 2-heptanon	20	71 – 72	C ₂₀ H ₃₀ N ₄ O ₇ (438.5)	Ber.	54.78	6.90		25.54
				Gef.	54.79	6.89		25.34
3,3-Dibutyl- 2-heptanon ^{a)}	99	74 – 75						
Cyclopropyl-2-propanon	91	61 – 62	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₇ (324.3)	Ber.	44.45	3.73	17.28	34.54
				Gef.	44.51	3.69	17.20	34.70
3-Phenyl-2-butanon	91	93.5 – 94	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₇ (374.3)	Ber.	51.34	3.77	14.97	29.92
				Gef.	51.40	3.66	15.07	30.25
3-Methyl-3-phenyl- 2-butanon	54	87 – 88.5	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₇ (388.3)	Ber.	52.58	4.15	14.43	28.84
				Gef.	52.58	4.14	14.41	28.84
4-Methyl-4-phenyl- 2-pentanon	65	72 – 72.5	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₇ (402.4)	Ber.	52.73	4.51	13.93	27.84
				Gef.	53.72	4.50	13.80	28.09
3-Ethyl-3-phenyl- 2-pentanon	67	92 – 92.5	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₇ (416.4)	Ber.	54.80	4.84	13.46	26.90
				Gef.	55.00	4.82	13.39	26.70
3-Phenyl-3-propyl- 2-hexanon	66	98 – 98.5	C ₂₁ H ₂₄ N ₄ O ₇ (444.4)	Ber.	56.75	5.44	12.61	25.20
				Gef.	56.94	5.42	12.51	25.19
3-Butyl-3-phenyl- 2-heptanon ^{a)}	62	88 – 89						

a) Wegen Zersetzlichkeit des Pikrats konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Tab. 10. Cyclische und polycyclische Methylketoxim-pikrate



R	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	O
Cyclopropyl	54	81 – 83.5	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₇ (310.2)	Ber.	42.58	3.25	18.06	
				Gef.	42.54	3.30	18.67	
Cyclobutyl	7	42.5 – 43.5 ^{a)}	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₇ (324.3)	Ber.	44.45	3.73	18.06	
				Gef.	44.26	3.80	17.80	
Cyclopentyl	24	51.5 – 53 ^{b)}	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇ (338.3)	Ber.	46.15	4.17	16.56	33.11
				Gef.	46.11	4.22	16.71	32.96
Cyclohexyl	46	89.5 – 90.5	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₇ (352.3)	Ber.	47.73	4.58	15.90	31.79
				Gef.	47.30	4.57	15.97	32.16
Cycloheptyl	86	70 – 72	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ (366.3)	Ber.	49.18	4.95	15.30	30.57
				Gef.	48.43	4.88	15.28	31.41
Cyclooctyl	83	65.5 – 66.5	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₇ (380.4)	Ber.	50.52	5.30	14.73	29.45
				Gef.	50.45	5.26	14.75	29.51
Cyclononyl	98	86 – 87	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₇ (394.4)	Ber.	51.77	5.62	14.21	28.40
				Gef.	51.75	5.70	14.10	28.33
Cyclodecyl	69	97 – 99.5	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₇ (408.4)	Ber.	52.93	5.92	13.72	27.42
				Gef.	52.95	5.91	13.70	27.43
Cycloundecyl	91	111 – 111.5	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₇ (422.4)	Ber.	54.02	6.20	13.26	26.51
				Gef.	54.14	6.30	13.28	26.49
Cyclododecyl	28	119 – 120.5	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₇ (436.5)	Ber.	55.03	6.47	12.84	25.66
				Gef.	55.09	6.43	12.43	25.98
1-Methylcyclopropyl	81	93 – 94.5	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₇ (324.3)	Ber.	44.45	3.73	17.28	34.54
				Gef.	44.35	3.73	17.15	34.57
1-Methylcyclobutyl	60	75 – 76	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇ (338.3)	Ber.	46.16	4.17	16.56	
				Gef.	46.04	4.06	16.83	
1-Methylcyclopentyl	53	72 – 73	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₇ (352.3)	Ber.	47.73	4.58	15.90	31.79
				Gef.	47.56	4.57	15.98	31.61
1-Methylcyclohexyl	41	87 – 88	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ (366.3)	Ber.	49.18	4.95	15.30	30.57
				Gef.	49.20	4.90	15.35	30.51
1-Methylcycloheptyl	6	50 – 52						
1-Methylcyclooctyl	52	89 – 90	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₇ (394.4)	Ber.	51.77	5.62	14.21	28.40
				Gef.	51.98	5.57	14.10	28.40
1-Phenylcyclopropyl	66	112 – 113	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₇ (386.3)	Ber.	52.85	3.65	14.50	28.99
				Gef.	52.78	3.58	14.46	28.92
1-Phenylcyclobutyl	24	101 – 101.5	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₇ (400.3)	Ber.	54.00	4.03	14.00	27.98
				Gef.	54.08	3.94	13.84	28.66
1-Phenylcyclopentyl	81	78.5 – 79	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₇ (414.4)	Ber.	55.07	4.38	13.52	27.03
				Gef.	55.11	4.42	13.72	27.27
1-Phenylcyclohexyl	28	80 – 80.5	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₇ (428.4)	Ber.	56.07	4.71	13.08	
				Gef.	55.69	4.64	12.79	
Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl	85	93.5 – 95.5	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇ (364.3)	Ber.	49.45	4.43	15.38	30.74
				Gef.	49.19	4.45	15.34	31.02
Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl	80	113 – 114	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ (378.4)	Ber.	50.79	4.79	14.81	29.60
				Gef.	50.31	4.66	14.66	30.37
Bicyclo[3.2.1]oct-1-yl	71	100 – 102	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ (378.4)	Ber.	50.79	4.79	14.81	29.60
				Gef.	50.48	4.72	14.70	29.74
1-Twistyl	70	120 – 121.5	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₇ (404.4)	Ber.	53.46	4.99	13.86	27.70
				Gef.	53.34	4.98	13.83	27.95

Tab. 10 (Fortsetzung)

R	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O
Bicyclo[3.2.2]non-1-yl	61	97 – 98 (Zers.)	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₇ (392.4)	Ber. 52.04 Gef. 52.23	5.14 5.07	14.28 13.71	28.55 29.20
1-Adamantyl	87	105 – 108	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₇ (404.4)	Ber. 53.46 Gef. 53.82	4.99 4.99	13.86 13.83	27.70 27.36
Bicyclo[3.3.1]non-1-yl	51	100.5 – 102	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₇ (392.4)	Ber. 52.04 Gef. 52.02	5.14 5.12	14.28 14.17	28.55 28.58
1-Homoadamantyl	96	95 – 96	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₇ (418.4)	Ber. 54.54 Gef. 54.84	5.30 5.27		26.77 26.90
3-Homoadamantyl	63	84 – 84.5					
Cubyl	60	103 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₇ (372.3)	Ber. 51.62 Gef. 51.52	3.25 3.16	15.05 15.06	30.08 30.13
4-Homocubyl	96	83 – 84	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₇ (386.4)	Ber. 52.85 Gef. 52.89	3.65 3.49	14.50 14.35	28.99 28.18
Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl	97	108 – 109	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇ (364.3)	Ber. 49.45 Gef. 49.55	4.43 4.22	15.38 15.01	

a) Schmp. der *syn*-Form 102.5 – 104 °C. – b) Schmp. der *syn*-Form 105 – 108 °C.

Tab. 11. *N*-Alkyl-*N*-pikrylacamide R – N(Pik) – COCH₃

R	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O
Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl	40	154 – 155	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₇ (364.3)	Ber. 49.49 Gef. 49.55	4.42 4.65	15.39 14.70	30.76 31.10
Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl	30	195.5 – 196	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ (378.3)	Ber. 50.79 Gef. 50.92	4.80 4.82	14.81 14.63	29.60 29.63
Bicyclo[3.2.1]oct-1-yl	30	144 – 145	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ (378.3)	Ber. 50.79 Gef. 51.09	4.80 5.08	14.81 14.17	29.60 29.76
1-Adamantyl	50	182 – 184	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₇ (404.4)	Ber. 53.46 Gef. 53.64	4.99 5.01	13.86 13.79	27.70 27.56

b) Aus Carbonsäuren RCO₂H und Methyllithium: Die Arbeitsweise wurde in Lit.²⁾ beschrieben. Ausbeuten und physikalische Daten finden sich in Tab. 6.

Methylketonoxime und Oxim-pikrate: Die Darstellung erfolgte, wie in Lit.²⁾ beschrieben. Ausbeuten, Analysen und physikalische Daten finden sich in Tab. 7 – 10.

N-Alkyl-*N*-pikrylacamide: Bei präparativen Versuchen in 1,4-Dichlorbutan wurden nach 10 Halbwertszeiten durch Einengen i. Vak. und Umlösen *N*-Alkyl-*N*-pikrylacamide isoliert. Die in Tab. 11 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das umgelöste Reinprodukt.

¹⁾ Aus der Dissertation H. Langhals, Univ. Freiburg 1974.

²⁾ H. Langhals, G. Range, E. Wistuba und C. Rüchardt, Chem. Ber. **114**, 3813 (1981), vorstehend.

³⁾ A. W. Chapman und F. A. Fiedler, J. Chem. Soc. **1936**, 448.

⁴⁾ T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5715 (1971).

⁵⁾ R. C. Fort und P. v. R. Schleyer, Adv. Alicycl. Chem. **1**, 284 (1966).

- 6) Siehe C. Rüchardt, V. Goltzke und G. Range, Chem. Ber. **114**, 2769 (1981); V. Goltzke, F. Groeger, A. Oberlinner und C. Rüchardt, Nouv. J. Chimie **2**, 169 (1978).
- 7) H. P. Fischer und F. Funk-Kretschmar, Helv. Chim. Acta **52**, 913 (1969).
- 8) H. Fujimoto, Y. Kitagawa, H. Hao und K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 52 (1970).
- 9) P. v. R. Schleyer, C. R. Fort, W. E. Watts, M. B. Comisarow und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4195 (1964).
- 10) W. Weltner jr., J. Am. Chem. Soc. **75**, 4224 (1953).
- 11) B. Allard, A. Casdevall, E. Casadevall und C. Largeau, Nouv. J. Chim. **4**, 539 (1980).
- 12) E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, 1. Aufl., S. 267, McGraw Hill Book Co., New York 1962.
- 13) H. D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 878 (1977).
- 14) J. M. Tedder und J. C. Walton, Adv. Free-Radical Chem. **6**, 155 (1980).
- 15) C. S. Foote, Tetrahedron Lett. **1963**, 579.
- 16) S. A. Monti und C. K. Ward, Tetrahedron Lett. **1971**, 697; S. L. Friess und R. Pinson jr., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1302 (1952).
- 17) M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer in Rearrangements in Ground and Excited States, Vol. 1, S. 1, Academic Press, New York 1980.
- 18) H. P. Benecke und J. H. Wikel, Tetrahedron Lett. **1972**, 289; H. P. Benecke, Tetrahedron Lett. **1977**, 997.
- 19) R. Taubert und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1523 (1962).
- 20) A. G. Harrison und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1052 (1960).
- 21) J. B. de Sousa und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **81**, 281 (1959).
- 22) R. F. Pottie, A. G. Harrison und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2304 (1961).
- 23) J. B. Farmer und F. P. Lossing, Can. J. Chem. **33**, 861 (1955).
- 24) A. G. Harrison, P. Kebarle und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **88**, 777 (1961).
- 25) R. Huisgen, J. Witte und I. Ugi, Chem. Ber. **90**, 1844 (1957).
- 26) R. Huisgen, J. Witte und W. Jira, Chem. Ber. **90**, 1850 (1957).
- 27) I. P. Fisher, T. F. Palmer und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2741 (1964).
- 28) 28a) T. Ando, H. Yamataka, H. Morisaki, J. Yamawaki, J. Kuramochi und Y. Yukawa, J. Am. Chem. Soc. **103**, 430 (1981). – 28b) V. J. Shiner und J. J. Tai, J. Am. Chem. Soc. **103**, 436 (1981).
- 29) C. Schuerch und E. H. Huntress, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2824 (1948).
- 30) N. L. Drake, G. M. Kline und W. G. Rose, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2076 (1934).
- 31) J. J. Lucier, E. C. Tuazon und F. F. Bentley, Spectrochim. Acta Part A **24**, 771 (1968).
- 32) G. M. Steinberg, H. B. Hass und E. T. McBee, J. Org. Chem. **13**, 413 (1948).
- 33) T. Saegusa, N. Taka-Ishi und Y. Ito, J. Org. Chem. **34**, 4040 (1969).
- 34) R. F. Raffauf, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4460 (1952).
- 35) N. Sperber, D. Papa und E. Schwenk, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3091 (1948).
- 36) E. A. Zuech, R. F. Kleinschmidt und J. E. Mahan, J. Org. Chem. **31**, 3713 (1966).
- 37) M. F. Bodroux und F. Tabourg, C. R. Acad. Sci. **150**, 1241 (1910).
- 38) H. P. Fischer und C. A. Grob, Helv. Chim. Acta **47**, 564 (1964).
- 39) W. L. Evers, H. S. Rothrock, H. M. Woodburn, E. E. Stukly und F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1136 (1933).
- 40) R. Loquin, L. Leers und M. A. Haller, C. R. Acad. Sci. **178**, 2095 (1924).
- 41) F. C. Whitmore und D. E. Badertschler, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1559 (1933).
- 42) G. W. Cannon, R. E. Ellis und J. R. Leal, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 597 (1963).
- 43) R. Pinson und L. S. Fries, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5333 (1950).
- 44) L. S. Fries und R. Pinson, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1302 (1952).
- 45) L. Ruzicka und H. A. Boeckenhooogen, Helv. Chim. Acta **14**, 1319 (1931).
- 46) P. Lorenz, C. Rüchardt und E. Schacht, Chem. Ber. **104**, 3429 (1971).
- 47) J. Graefe, M. Mühlstädt und D. M. Müller, Tetrahedron **26**, 2677 (1970).
- 48) H. Monti und H. Normant, C. R. Acad. Sci. **265**, 522 (1967).
- 49) H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **405**, 129 (1914).
- 50) H. Meerwein und J. Schäfer, J. Prakt. Chem. Neue Folge **104**, 289 (1922).
- 51) J. Bonnekessel und C. Rüchardt, Chem. Ber. **106**, 2890 (1973).
- 52) C. Pupin und R. F. Jullien, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 1993.
- 53) S. McKenzie, S. F. Marsocci und H. C. Lampe, J. Org. Chem. **30**, 3328 (1965).
- 54) G. G. Lyle, R. A. Corey und R. E. Lyle, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2713 (1954).
- 55) F. D. Greene, M. L. Savitz, F. D. Osterholz, H. H. Lau, W. N. Smith und P. M. Zaneth, J. Org. Chem. **28**, 60 (1963).
- 56) A. Belanger, Y. Lambert und A. Deslonchamps, Can. J. Chem. **47**, 795 (1969).

- 57) J. A. Marshall und H. Faube, J. Am. Chem. Soc. **92**, 948 (1970).
58) 58a) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974). – 58b) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 2156 (1975).
59) C. Tropesojanz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1428 (1893).
60) Ch. Moureu und R. Delange, Bull. Soc. Chim. Fr. t 3, **25**, 418 (1901).
61) G. Kavon und Krajinovic, Bull. Soc. Chim. Fr. **43**, 231 (1928).
62) A. Haller und E. Bauer, C. R. Acad. Sci. **150**, 582 (1910).
63) R. Loquin, W. Sung und M. A. Haller, C. R. Acad. Sci. **178**, 1179 (1924).
64) H. D. Zook, W. E. Smith und J. L. Greene, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4436 (1957).
65) F. C. Whitmore und C. E. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1618 (1942).
66) G. Soliman und R. W. West, J. Chem. Soc. **1944**, 53.
67) A. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2542 (1929).
68) M. J. Hatch und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **75**, 38 (1953).
69) J. D. Roberts und V. C. Chambers, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3176 (1951).
70) M. Godechot, C. R. Acad. Sci. **151**, 1131 (1910).

[111/81]