

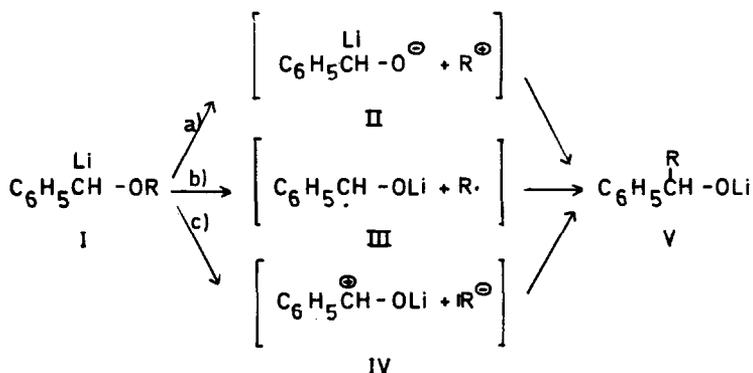
WANDERUNGSTENDENZ VON ALKYLGRUPPEN BEI DER WITTIG-UMLAGERUNG.

H. Schäfer, U. Schöllkopf und D. Walter

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 29 February 1968; received in UK for publication 14 March 1968)

Nach Schöllkopf und Mitarbb.¹⁾ verläuft die Wittig-Umlagerung von Lithiumbenzyl-alkyl-äthern (I) zu Phenyl-alkyl-carbinolaten (V) unter weitgehender Racemisierung am wandernden Kohlenstoffatom. Dies spricht gegen einen S_Ni-Verlauf⁺) und macht einen zweistufigen Spaltungs-Rekombinations Mechanismus wahrscheinlich. Hierbei könnte der Alkylrest a) als Kation (Zwischenstufe II), b) als Radikal (Zwischenstufe III) oder c) als Anion (Zwischenstufe IV) wandern.



Da sich bei der Isomerisierung des Lithiumbenzyl-cyclopropylcarbinyl- bzw. -cyclobutyl-äthers²⁾ der Alkylrest ohne Skelettumlagerung verschiebt, kann der Reaktionsweg a) ausgeschlossen werden. Eine klare Entscheidung zwischen Weg b) und c) war bisher nicht möglich. Ein Befund Lansburys³⁾, wonach sich zwar der Lithiumbenzyl-adamantyl-äther isomerisiert, nicht aber der -norbornyl-äther,

+) Unter S_Ni verstehen wir eine synchron verlaufende intramolekulare Substitution mit dreigliedrigem Übergangszustand.

läßt sich zugunsten von Weg b) interpretieren; denn das Adamantyl-Radikal ist stabiler als das Norbornyl-Radikal, während für die lithiumorganischen Verbindungen das Umgekehrte gilt. Es ist jedoch fraglich, ob die Stabilität von Carbanionen und lithiumorganischen Verbindungen parallel läuft; außerdem beschränkt sich dieser Vergleich auf wandernde tert.-Alkylreste.

Um zwischen Weg b) und c) entscheiden zu können, bestimmten wir die Umlagerungsgeschwindigkeit des Lithiumbenzyl-methyl-, -äthyl-, -isopropyl- und -tert.-butyl-äthers. Dem Gang der Radikal- bzw. Carbanionstabilität entsprechend sollte die Umlagerungsgeschwindigkeit beim radikalischen Verlauf in dieser Reihe ansteigen, beim "carbanionischen" dagegen abnehmen.

Versuche und Ergebnisse:

Die metallierten Äther I erzeugten wir durch Umsetzung der Benzylalkyläther in Tetrahydrofuran mit tert.-Butyllithium/ N,N'-Tetramethyläthylendiamin. Unter diesen Bedingungen übertrifft die Metallierungsgeschwindigkeit, überschlägig ermittelt durch Deuterolyse des Gemisches und massenspektrometrische⁺⁾ bzw. IR-analytische Deuteriumbestimmung im zurückgewonnenen Ausgangsmaterial, die Zerfallsgeschwindigkeit der anionisierten Äther um den Faktor 15-2000 (Vgl. Tab. 1). Eine Ausnahme bildet der Benzyl-tert.-butyl-äther, bei dem die Umlagerung nur zu Beginn der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit von I (k_{exp}) entnahm man zu definierten Zeiten Proben, hydrolysierte und bestimmte gaschromatographisch die Konzentration an noch vorhandenem Ausgangsmaterial (Dekan als innerer Standard). Bei R = Methyl, Äthyl und Isopropyl vollzieht sich der Zerfall durchweg nach erster Ordnung, bei R = tert.-Butyl nur in der Anfangsphase. In Tab. 2 sind die k_{exp} -Werte zusammen mit dem Reaktionsprodukten aufgeführt.

+) Wir danken Herrn Professor Dr. G. Spittler, Org.-Chem. Institut der Universität Göttingen für die Aufnahme der Massenspektren.

TABELLE 1

Bildungsgeschwindigkeiten der Lithium-benzyl-alkyl-äther^{a)}

R(in I)	T(°C)	% Deuterium im zurückgewonnenen Benzyläther	nach Min	t _{1/2} (sec) (Metallierung)	t _{1/2} (sec) (aus k _{exp} Tab. 2)
Methyl	-74°	95	60	1,9·10 ²	3,8·10 ⁵
Äthyl ^{b)}	-60°	85	10	1,05·10 ²	2,28·10 ³
Isopropyl	-60°	86	10	0,97·10 ²	1,52·10 ³
Isopropyl	-74°	79	25	4,0·10 ²	2,2·10 ⁴
tert.-Butyl ^{b)}	-74°	10	30		

a) Alkylbenzyläther = 0,111 M, tert.-BuLi = N,N' Tetramethyläthylendiamin = 0,125 M, Solvens: Tetrahydrofuran/Diäthyläther (2,6:1).

b) Aus der Intensität der C-D Bande im IR-Spektrum abgeschätzt.

TABELLE 2

Zerfallsgeschwindigkeiten und Reaktionsprodukte von I

R(in I)	T(°C)	k _{exp} (sec ⁻¹) ^{a)}	Reaktionsprodukte ^{b)}	Molverhältnis ^{c)} V/Benzylalkohol
Methyl	-60°	1,83·10 ⁻⁶	52% V, 0,3 Benzaldehyd, 1% Acetophenon,	
Methyl	-60°	1,47·10 ⁻⁶	45% Polymere	
Äthyl	-60°	3,04·10 ⁻⁴	34% V, 33% Benzylalkohol, 10% Polymere	0,72(+25°)
Äthyl	-60°	2,98·10 ⁻⁴		0,148(-60°)
Isopropyl	-60°	4,40·10 ⁻⁴	62% V, 12,5% Benzylalkohol, 7% n-Butyl-phenylcarbinol, 7% Polymere	1,3 (-60°)
Isopropyl	-60°	4,58·10 ⁻⁴		
Isopropyl	-74°	3,16·10 ⁻⁵		1,17(-74°)
Isopropyl	-74°	3,06·10 ⁻⁵		
tert.-Butyl	-74°	3,14·10 ⁻⁴ d)	45% V, 3,5% Benzylalkohol, 7% Benzaldehyd, 14% Polymere	10,1 (+25°)
tert.-Butyl	-74°	2,91·10 ⁻⁴		8,1(-74°)

a) Konzentration der Reaktanden wie in Tab. 1 angegeben.

b) Versuche bei 25°. Ausbeuten gaschromatographisch ermittelt.

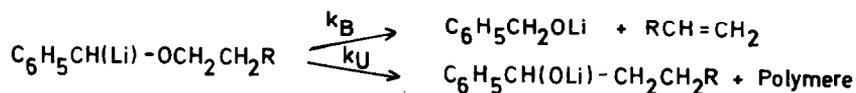
c) Gaschromatographisch unter Verwendung von Eichgemischen ermittelt.

d) k_{exp} ist zu Beginn der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. (Verdoppelung des tert.-Butyllithium und tert.-Butylbenzyläther Konzentration läßt die Konstante unverändert). Nach etwa 30 Min. wird die Metallierung geschwindigkeitsbestimmend, was den niederen Deuteriumgehalt in zurückgewonnenem tert.-Butylbenzyläther (Vgl. Tab. 1) erklärt.

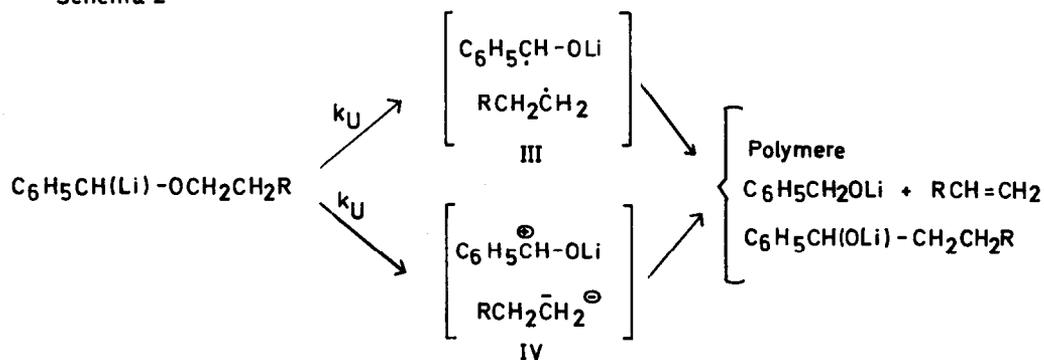
Diskussion der Ergebnisse:

Die Interpretation der k_{exp} -Werte ist insofern problematisch, als sich neben V noch Benzylalkohol (und ein nicht isoliertes Olefin) sowie Polymere bilden. Der Benzylalkohol könnte auf zwei Wegen entstehen: a) in einer α',β -Eliminierung⁴⁾ ausgehend von I und b) durch eine Hydrid- bzw. Wasserstoffverschiebung in den Zwischenstufen III bzw. IV. Im ersten Fall träfe das Schema 1 zu (mit $k_U = k_{\text{exp}}/[1 + \text{Benzylalkohol}/(\text{V} + \text{Polymere})]$), im zweiten das Schema 2 (mit $k_U = k_{\text{exp}}$). Die Polymerenbildung wurde über die Zwischenstufen III bzw. IV angenommen.

Schema 1



Schema 2



In Tab. 3 sind die relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten (k_U^{rel}) aufgeführt. Unabhängig davon, ob man der Berechnung Schema 1 oder Schema 2 zugrunde legt, steigen die Wanderungsgeschwindigkeiten in der Reihe Methyl, Äthyl, Isopropyl, tert.-Butyl an, d.h. mit zunehmender Radikalstabilität der Alkylgruppen. Wir möchten daraus schließen, daß sich bei der Wittig-Umlagerung nicht nur die Wanderung eines tert.-Kohlenstoffatoms³⁾ radikalisch (Weg b) vollzieht, sondern auch die eines

primären oder sekundären.

TABELLE 3

k_U^{rel} -Werte für die Umlagerung I→V

R(in I)	k_U^{rel}	
	Schema 1	Schema 2
Methyl	1	1
Ethyl	39,4	182
Isopropyl ^{a)}	162	272
tert.-Butyl	2080	2280

a) $E_A = 16,27$ Kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = + 0,22$ EE (Schema 1) bzw. $E_A = 16,05$ Kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = + 0,28$ EE (Schema 2).

Trägt man die (den ΔG -Werten der Spaltung proportionalen) $\ln k_U^{\text{rel}}$ -Werte gegen die Dissoziationsenergien primärer, sekundärer und tertiärer C-H Bindungen auf (Bild 1), so resultiert eine Gerade, wie das bei einem radikalischen Verlauf der Umlagerung zu erwarten ist^{+) .}

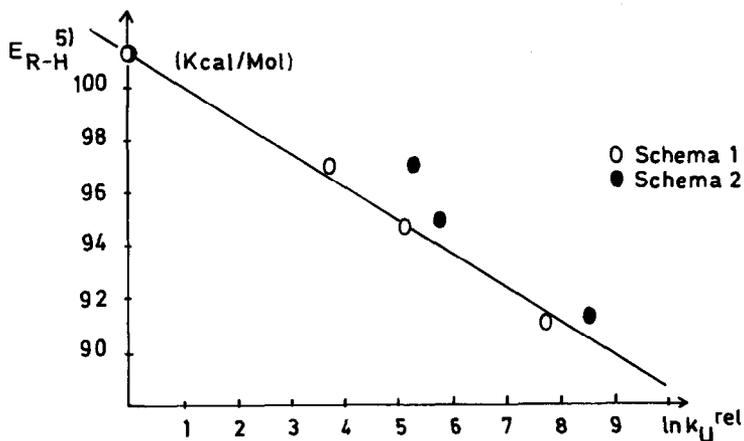


Bild 1

+) Eine analoge lineare Beziehung zwischen $\ln k^{\text{rel}}$ und der Dissoziationsenergie der R-H Bindung beobachteten D.E. Applequist und Mitarbb.⁵⁾ bei der radikalischen Decarbonylierung von Aldehyden.

- 1) U. Schöllkopf und W. Fabian, Liebigs Ann. 642, 1 (1961).
U. Schöllkopf und H. Schäfer, Liebigs Ann. 663, 22 (1963).
- 2) P.T. Lansbury und V.A. Pattison, J. Amer. chem. Soc. 84, 4295 (1962).
- 3) P.T. Lansbury, V.A. Pattison, J.D. Sidler und J.B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966).
- 4) G. Wittig, Experientia [Basel] 14, 389 (1958), und zwar S. 393.
- 5) E_{R-H} Werte aus K.B. Wiberg, Physical Organic Chemistry, S. 242, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1964 und D.E. Applequist und L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 2194 (1965).