

HINWEISE AUF DEN RADIKALISCHEN ABLAUF DER STEVENS-UMLAGERUNG DES
BENZYL-DIMETHYL-PHENACYL-AMMONIUMYLIDS

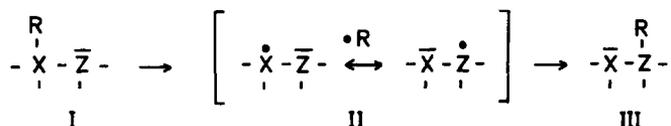
U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Ostermann und M. Patsch

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 7 July 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

Wie in letzter Zeit gezeigt werden konnte, vollziehen sich Alkyl-Wanderungen bei der Wittig-Umlagerung (1), der Meisenheimer-Umlagerung (2,3) und der Sulfoniumylid-Sulfid-Umlagerung (4) nach einem radikalischen Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus.

Somit liegt die Annahme nahe (3), daß 1,2-Alkyl-Wanderungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar (I→III) generell über Radikalpaare vom Typ II verlaufen.



Für die Stevens-Umlagerung der Ammoniumylide (5) konnte Jenny (6) zwar einen Zweischritt-Mechanismus nachweisen, wie er von Schöllkopf und Fabian (7) bereits vermutet worden war, doch war bisher noch unklar, ob ein Ionenpaar oder ein Radikalpaar als Zwischenstufe auftritt; Jenny (6) postulierte ein Ionenpaar.

Uns ist es nun gelungen, bei der Umlagerung von Benzyl-dimethyl-phenacyl-ammoniumylid (IV) in Tetradeuteromethanol/Natriumtrideuteromethanolat im NMR-Spektrum eine Emissionslinie (CIDKP-Effekt) (8) nachzuweisen, die den Benzylprotonen des entstehenden α -Dimethylamino-8-phenyl-propiofenons (VI) zuzuordnen ist (vgl. Abb. 1).[†]

[†]) Kürzlich beobachtete Lepley (9) das CIDKP-Raser-Phänomen für das bei der Umsetzung von Benzyl-dimethylamin mit Dehydrobenzol (wahrscheinlich über ein Ammonium-Ylid) entstehende N-Methyl-N-(α -phenyläthyl)-anilin.

Da das Methinproton des Phenacylrestes vor der Umlagerung durch Deuterium ausgetauscht wird, ergeben die Benzylprotonen von (VI) ein (verbreiteres) AB-Spektrum (Abb. 1, b). Aus dem Auftreten des CIDKP-Effekts und aus der Tatsache, daß zu ca. 5 % Dibenzyl als Nebenprodukt nachweisbar ist, möchten wir schließen, daß (VI) über das Radikalpaar (V) entsteht.

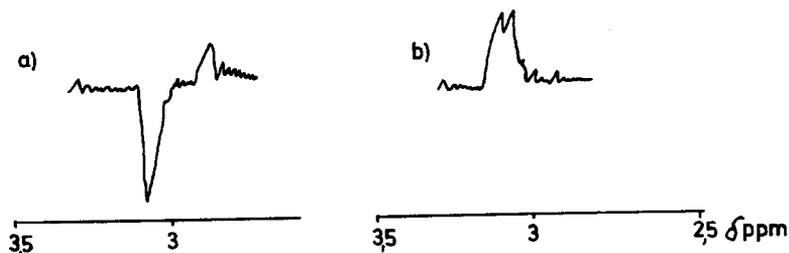
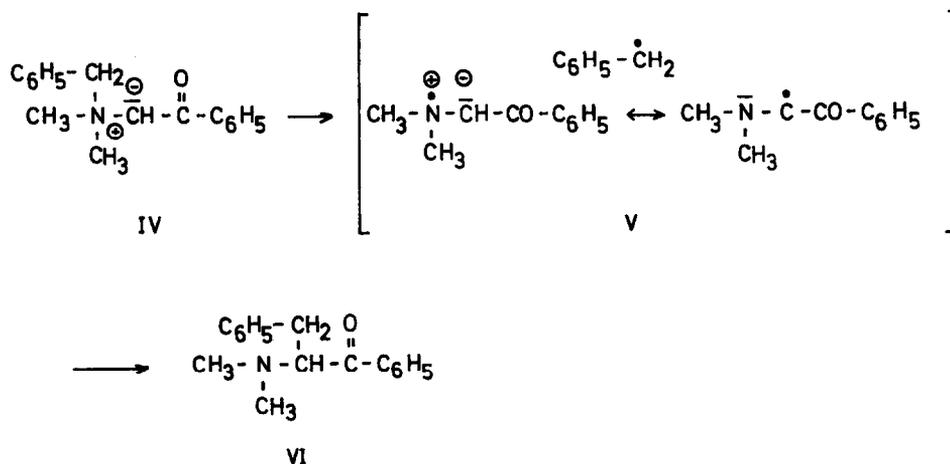
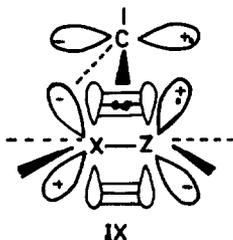


Abb. 1: NMR-Spektrum der Benzylprotonen des durch Umlagerung (70°) entstandenen (VI); a) nach 3 Min., b) nach Abklingen der anomalen Polarisation

Ferner haben wir die Kinetik der Umlagerung (IV \rightarrow VI) NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei den Messungen wurde Benzyl-dimethyl-phenacyl-ammoniumbromid (0,179 m) in Tetradeuteromethanol eingesetzt und mit Natriumtrideuteromethanolat metalliert. Den Fortschritt der Reaktion verfolgte man an der Zunahme der N-CH₃-Signale von (VI) relativ zu den Signalen der Methylene von tert.-Butanol als innerem Standard.



Übrigens ist - entgegen der in der Literatur anzutreffenden Meinung (14) - der Synchronverlauf der 1,2-Alkyl-Wanderung (I→III) nicht notwendig symmetrie-verboden; mit Inversion am wandernden Kohlenstoff (Übergangszustand IX) wäre er symmetrie-erlaubt.

- 1) H. Schäfer, U. Schöllkopf und D. Walter, Tetrahedron Letters 1968, 2809, dort frühere Lit.; P.T. Lansbury, V.A. Pattison, J.D. Sidler und J.B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, (1966), dort frühere Lit..
- 2) U. Schöllkopf, U. Ludwig, M. Patsch und W. Franken, Liebigs Ann. Chem. 703, 77 (1967).
- 3) U. Schöllkopf und U. Ludwig, Chem. Ber. 101, 2224 (1968).
- 4) U. Schöllkopf, G. Ostermann und J. Schossig, Tetrahedron Letters 1969, im Druck.
- 5) T.S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1930, 2107; T. Thomson und T.S. Stevens, ebenda 1932, 55; J.L. Dunn und T.S. Stevens, ebenda 1932, 1926; 1934, 279. - G. Wittig erkannte, daß die Stevens-Umlagerung über Ammoniumylide verläuft, vgl. G. Wittig, Angew. Chem. 63, 15 (1951); 66, 10 (1954); Experientia 12, 41 (1956).
- 6) E.F. Jenny und J. Druey, Angew. Chem. 74, 152 (1962); E.F. Jenny und A. Melzer, Tetrahedron Letters 1966, 3507.
- 7) U. Schöllkopf und W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961); damals formulierten wir die Umlagerungen noch über Ionenpaare; vgl. auch E. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen S. 143, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966; dort ist allerdings die Ursache der Retention nicht in unserem Sinne wiedergegeben.
- 8) J. Bargon, H. Fischer und U. Johnsen, Z. Naturforsch., 22a, 1551 (1967); J. Bargon und H. Fischer, ebenda 22a, 1556 (1967); H.R. Ward und R.G. Lawler, J. Amer. chem. Soc. 89, 5518 (1967); A.R. Lepley, ebenda 91, 749 (1969).
- 9) A.R. Lepley, J. Amer. chem. Soc. 91, 1237 (1969).
- 10) Einzelheiten s. U. Ludwig, Dissertation, Universität Göttingen 1968.
- 11) J.H. Brewster und M.W. Kline, J. Amer. chem. Soc. 74, 5179 (1952).
- 12) U. Schöllkopf und H. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 663, 22 (1963).
- 13) Zu Radikal-Käfig-Rekombinationen mit Retention s. K. Kopecky und T. Gillan, Canad. J. Chem., im Druck; F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 77, 4869 (1955); M.S. Kharash, J. Kuderna und W. Nudenberg, J. Org. Chem. 19, 1282 (1954).
- 14) R.W. Cose, A.M. Davies, W.D. Ollis, C. Smith und I.O. Sutherland, Chem. Comm. 1969, 293, dort weitere Lit..