

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünewald), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

114. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND



D-6940 WEINHEIM

1981
HEFT 12

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Band.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte, Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried. Telefon (089) 8585830.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freiemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetrossener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 670,- DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 76,- DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40-42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Fernsprecher (06201) 602-1, Fernschreiber 465516 vchwh d.

For USA and Canada

Published monthly by Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Annual subscription price: \$ 455.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, N. Y. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publication Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, N. Y. 11003. Subscribers in North America should place their order through Verlag Chemie International Inc., Plaza Centre, Suite E, 1020 N. W. Sixth Street, Deerfield Beach, Florida 33441.

INHALT VON HEFT 12

114. Jahrgang 1981

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Kaim</i> Wolfgang: Vom Ionenpaar zum Radikalkomplex: Koordinationsverbindungen des reduzierten 2,2'-Bipyridins mit Organometall-Kationen	3789
<i>Pieper</i> Werner, <i>Schnitz</i> Dieter und <i>Paetzold</i> Peter: Borimide und Borylnitrene beim Zerfall von Diaminoazidoboranen	3801
<i>Lindner</i> Ekkehard, <i>Funk</i> Guido und <i>Hoehne</i> Sigurd: Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XXI: Ringkontraktion, Kristallstrukturen, Eigenschaften und Stabilität von Manganacycloalkanen	3855

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Roth</i> Wolfgang R. und <i>Scholz</i> Bernhard P.: Das Energieprofil des <i>o</i> -Chinodimethan \rightleftharpoons Benzocyclobuten-Gleichgewichtes, II	3741
<i>Lambrecht</i> Johanna, <i>Gambke</i> Brigitte, <i>Seyerl von Joachim</i> , <i>Huttner</i> Gottfried, <i>Kollmannsberger-von Nell</i> Georg, <i>Herzberger</i> Siegfried und <i>Jochims</i> Johannes C.: Stereoisomerisierungen von Ketenimininen	3751
<i>Eisenhuth</i> Ludwig, <i>Siegel</i> Herbert und <i>Hopf</i> Henning: Alkine und Cumulene, XV: Über die Photodimerisierung konjugierter Enine	3772
<i>Langhals</i> Heinz, <i>Ränge</i> Günter, <i>Wistuba</i> Eckehardt und <i>Rüchardt</i> Christoph: Alkylwanderungen bei Sextettumlagerungen	3813
<i>Langhals</i> Heinz und <i>Rüchardt</i> Christoph: Wanderungstendenzen cyclischer, polycyclischer und methylverzweigter Alkylreste bei der Beckmann-Umlagerung	3831
<i>Mayring</i> Lothar und <i>Severin</i> Theodor: Umsetzungen mit Monohydrazonen von Dicarboxylverbindungen, X: 2-(Dimethylhydrazono)propanal als Reagens zur Synthese von 1,4-Diketonen	3863
<i>Franke</i> Wilfried, <i>Frenking</i> Gernot, <i>Schwarz</i> Helmut und <i>Wolfschütz</i> Roland: Zur Kohlenstoff-Äquilibrierung in cyclischen $C_6H_{11}^+$ -Kationen in der Gasphase und zum Mechanismus der unimolekularen Ethylen-Abspaltung	3878
<i>Zoch</i> Hans-Georg, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Butkowskyj</i> Theodora, <i>Van Meerssche</i> Maurice, <i>Germain</i> Gabriel und <i>Declercq</i> Jean-Paul: Disila[4.1.1]propellane: Synthese und Struktur	3896
<i>White</i> Emil H., <i>Winter</i> Rudolph E. K., <i>Graeve</i> Rolf, <i>Zirngibl</i> Ulrich, <i>Friend</i> Earl W., <i>Maskill</i> Howard, <i>Mende</i> Ulrich, <i>Kreiling</i> Gerda, <i>Reisenauer</i> Hans Peter und <i>Maier</i> Günther: Kleine Ringe, 33: Versuche zur Darstellung von Diphenyltetrahydro-	3906
<i>Maier</i> Günther und <i>Reisenauer</i> Hans Peter: Kleine Ringe, 34: Versuche zur Darstellung von Dimethyltetrahydro-	3916
<i>Maier</i> Günther, <i>Schneider</i> Manfred, <i>Kreiling</i> Gerda und <i>Mayer</i> Wolfram: Kleine Ringe, 35: Versuche zur Darstellung von Tetramethyltetrahydro- aus heterocyclischen Vorstufen	3922

<i>Maier</i> Günther, <i>Mayer</i> Wolfram, <i>Freitag</i> Hans-Albrecht, <i>Reisenauer</i> Hans Peter und <i>Askani</i> Rainer: Kleine Ringe, 36: Versuche zur Darstellung von Tetramethyltetrahedran aus alicyclischen Vorstufen	3935
<i>Maier</i> Günther und <i>Reisenauer</i> Hans Peter: Kleine Ringe, 37: Weitere Versuche zur Matrixisolierung von Tetramethyltetrahedran	3959
<i>Maier</i> Günther, <i>Pfriem</i> Stephan, <i>Schäfer</i> Ulrich, <i>Malsch</i> Klaus-Dieter und <i>Matusch</i> Rudolf: Kleine Ringe, 38: Tetra- <i>tert</i> -butyltetrahedran	3965
<i>Maier</i> Günther, <i>Pfriem</i> Stephan, <i>Malsch</i> Klaus-Dieter, <i>Kalinowski</i> Hans-Otto und <i>Dehnicke</i> Kurt: Kleine Ringe, 39: Spektroskopische Eigenschaften von Tetra- <i>tert</i> -butyltetrahedran	3988
<i>Bartels</i> Herbert M., <i>Boldt</i> Peter und <i>Schomburg</i> Dietmar: Radikalische Additionen, X: Einfache Synthese einiger Spiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitrile	3997
<i>Boche</i> Gernot und <i>Fährmann</i> Uwe: Stereospezifische Darstellung der (<i>Z</i>)- bzw. (<i>E</i>)-Isomeren von einigen Vinylfluoriden	4005

CONTENTS OF No. 12

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Kaim</i> Wolfgang: From Ion Pairs to Radical Complexes: Coordination Compounds of Reduced 2,2'-Bipyridine with Organometallic Cations	3789
<i>Pieper</i> Werner, <i>Schmitz</i> Dieter, and <i>Paetzold</i> Peter: Boron Imides and Borylnitrenes by Decomposition of Diaminoazidoboranes	3801
<i>Lindner</i> Ekkehard, <i>Funk</i> Guido, and <i>Hoehne</i> Sigurd: Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXI: Ring Contraction, Crystal Structures, Properties, and Stability of Manganacycloalkanes	3855

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Roth</i> Wolfgang R. and <i>Scholz</i> Bernhard P.: Energy Profile of the <i>o</i> -Quinodimethane \rightleftharpoons Benzocyclobutene Equilibrium, II	3741
<i>Lambrecht</i> Johanna, <i>Gambke</i> Brigitte, <i>Seyler</i> von Joachim, <i>Huttner</i> Gottfried, <i>Kollmannsberger-von Nell</i> Georg, <i>Herzberger</i> Siegfried, and <i>Jochims</i> Johannes C.: Stereoisomerization of Ketene Imines	3751
<i>Eisenhuth</i> Ludwig, <i>Siegel</i> Herbert, and <i>Hopf</i> Henning: Alkynes and Cumulenes, XV: On the Photodimerization of Conjugated Enynes	3772
<i>Langhals</i> Heinz, <i>Range</i> Günter, <i>Wistuba</i> Eckekardt, and <i>Rüchardt</i> Christoph: Migration of Alkyl Groups in Sextett Rearrangements	3813
<i>Langhals</i> Heinz and <i>Rüchardt</i> Christoph: Migration Aptitudes of Cyclic, Polycyclic, and Branched Alkyl Groups in the Beckmann Rearrangements	3831
<i>Mayring</i> Lothar and <i>Severin</i> Theodor: Reactions with Monohydrazones of Dicarbonyl Compounds, X: 2-(Dimethylhydrazono)propanal as a Reagent for the Synthesis of 1,4-Diketones	3863
<i>Franke</i> Wilfried, <i>Frenking</i> Gernot, <i>Schwarz</i> Helmut, and <i>Wolfschütz</i> Roland: On the Carbon Equilibration of Cyclic $C_6H_7^+$ Cations in the Gas Phase and the Mechanism of Unimolecular Ethylene Elimination	3878
<i>Zoch</i> Hans-Georg, <i>Szeimies</i> Günter, <i>Butkowskyj</i> Theodora, <i>Van Meerssche</i> Maurice, <i>Germain</i> Gabriel, and <i>Declercq</i> Jean-Paul: Disila[4.1.1]propellanes: Synthesis and Structure	3896
<i>White</i> Emil H., <i>Winter</i> Rudolph E. K., <i>Graeve</i> Rolf, <i>Zirngibl</i> Ulrich, <i>Friend</i> Earl W., <i>Maskill</i> Howard, <i>Mende</i> Ulrich, <i>Kreiling</i> Gerda, <i>Reisenauer</i> Hans Peter, and <i>Maier</i> Günther: Small Rings, 33: Attempts to Synthesize Diphenyltetrahedrane	3906
<i>Maier</i> Günther and <i>Reisenauer</i> Hans Peter: Small Rings, 34: Attempts to Synthesize Dimethyltetrahedrane	3916
<i>Maier</i> Günther, <i>Schneider</i> Manfred, <i>Kreiling</i> Gerda, and <i>Mayer</i> Wolfram: Small Rings, 35: Attempts to Synthesize Tetramethyltetrahedrane from Heterocyclic Precursors ..	3922
<i>Maier</i> Günther, <i>Mayer</i> Wolfram, <i>Freitag</i> Hans-Albrecht, <i>Reisenauer</i> Hans Peter, and <i>Askani</i> Rainer: Small Rings, 36: Attempts to Synthesize Tetramethyltetrahedrane from Alicyclic Precursors	3935

<i>Maier</i> Günther and <i>Reisenauer</i> Hans Peter: Small Rings, 37: Further Attempts on Matrix Isolation of Tetramethyltetrahedrane	3959
<i>Maier</i> Günther, <i>Pfriem</i> Stephan, <i>Schäfer</i> Ulrich, <i>Malsch</i> Klaus-Dieter, and <i>Matusch</i> Rudolf: Small Rings, 38: Tetra- <i>tert</i> -butyltetrahedrane	3965
<i>Maier</i> Günther, <i>Pfriem</i> Stephan, <i>Malsch</i> Klaus-Dieter, <i>Kalinowski</i> Hans-Otto, and <i>Dehnicke</i> Kurt: Small Rings, 39: Spectroscopic Properties of Tetra- <i>tert</i> -butyltetrahedrane	3988
<i>Bartels</i> Herbert M., <i>Boldt</i> Peter, and <i>Schomburg</i> Dietmar: Free Radical Additions, X: Simple Synthesis of Some Spiro[2.4]heptane-4,4,7,7-tetracarbonitriles	3997
<i>Boche</i> Gernot and <i>Fährmann</i> Uwe: Stereospecific Preparation of (<i>Z</i>)- and (<i>E</i>)-Isomers, Respectively, of Some Vinyl Fluorides	4005

AUTORENREGISTER

<i>Askani, R. s. Maier, G.</i>	3935	–, <i>Pfriem, S., Malsch, K.-D.,</i> <i>Kalinowski, H.-O. und</i> <i>Dehnicke, K.</i>	3988
<i>Bartels, H. M., Boldt, P. und</i> <i>Schomburg, D.</i>	3997	–, <i>Pfriem, S., Schäfer, U., Malsch,</i> <i>K.-D. und Matusch, R.</i>	3965
<i>Boche, G. und Fährmann, U.</i>	4005	– und <i>Reisenauer, H. P.</i>	3916, 3959
<i>Boldt, P. s. Bartels, H. M.</i>	3997	–, <i>Schneider, M., Kreiling, G.</i> und <i>Mayer, W.</i>	3922, 3935
<i>Butkowskyj, T. s. Zoch, H.-G.</i>	3896	– s. <i>White, E. H.</i>	3906
<i>Declercq, J.-P. s. Zoch, H.-G.</i>	3896	<i>Malsch, K.-D. s. Maier, G.</i>	3965, 3988
<i>Dehnicke, K. s. Maier, G.</i>	3988	<i>Maskill, H. s. White, E. H.</i>	3906
<i>Eisenhuth, L., Siegel, H. und Hopf, H.</i>	3772	<i>Matusch, R. s. Maier, G.</i>	3965
<i>Fährmann, U. s. Boche, G.</i>	4005	<i>Mayer, W. s. Maier, G.</i>	3922, 3935
<i>Franke, W., Frenking, G., Schwarz, H.</i> und <i>Wolfschütz, R.</i>	3878	<i>Mayring, L. und Severin, T.</i>	3863
<i>Freitag, H.-A. s. Maier, G.</i>	3935	<i>Mende, U. s. White, E. H.</i>	3906
<i>Frenking, G. s. Franke, W.</i>	3878	<i>Paetzold, P. s. Pieper, W.</i>	3801
<i>Friend, E. W. s. White, E. H.</i>	3906	<i>Pfriem, S. s. Maier, G.</i>	3965, 3988
<i>Funk, G. s. Lindner, E.</i>	3855	<i>Pieper, W., Schmitz, D. und</i> <i>Paetzold, P.</i>	3801
<i>Gambke, B. s. Lambrecht, J.</i>	3751	<i>Range, G. s. Langhals, H.</i>	3813
<i>Germain, G. s. Zoch, H.-G.</i>	3896	<i>Reisenauer, H. P. s. Maier, G.</i> 3916, 3935, 3959 – s. <i>White, E. H.</i>	3906
<i>Graeve, R. s. White, E. H.</i>	3906	<i>Roth, W. R. und Scholz, B. P.</i>	3741
<i>Herzberger, S. s. Lambrecht, J.</i>	3751	<i>Rüchardt, C. s. Langhals, H.</i>	3813, 3831
<i>Hoehne, S. s. Lindner, E.</i>	3855	<i>Schäfer, U. s. Maier, G.</i>	3965
<i>Hopf, H. s. Eisenhuth, L.</i>	3772	<i>Schmitz, D. s. Pieper, W.</i>	3801
<i>Huttner, G. s. Lambrecht, J.</i>	3751	<i>Schneider, M. s. Maier, G.</i>	3922
<i>Jochims, J. C. s. Lambrecht, J.</i>	3751	<i>Scholz, B. P. s. Roth, W. R.</i>	3741
<i>Kaim, W.</i>	3789	<i>Schomburg, D. s. Bartels, H. M.</i>	3997
<i>Kalinowski, H.-O. s. Maier, G.</i>	3988	<i>Schwarz, H. s. Franke, W.</i>	3878
<i>Kollmannsberger-von Nell, G. s.</i> <i>Lambrecht, J.</i>	3751	<i>Severin, T. s. Mayring, L.</i>	3863
<i>Kreiling, G. s. Maier, G.</i>	3922	<i>Seyerl, von, J. s. Lambrecht, J.</i>	3751
– s. <i>White, E. H.</i>	3906	<i>Siegel, H. s. Eisenhuth, L.</i>	3772
<i>Lambrecht, J., Gambke, B., Seyerl,</i> <i>von, J., Huttner, G., Kollmanns-</i> <i>berger-von Nell, G., Herzberger, S.</i> und <i>Jochims, J. C.</i>	3751	<i>Szeimies, G. s. Zoch, H.-G.</i>	3896
<i>Langhals, H., Range, G.,</i> <i>Wistuba, E. und Rüchardt, C.</i>	3813	<i>Van Meerssche, M. s. Zoch, H.-G.</i>	3896
– und <i>Rüchardt, C.</i>	3831	<i>White, E. H., Winter, R. E. K.,</i> <i>Graeve, R., Zirngibl, U., Friend,</i> <i>E. W., Maskill, H., Mende, U.,</i> <i>Kreiling, G., Reisenauer, H. P.</i> und <i>Maier, G.</i>	3906
<i>Lindner, E., Funk, G. und Hoehne, S.</i>	3855		
<i>Maier, G., Mayer, W., Freitag, H.-A.,</i> <i>Reisenauer, H. P. und Askani, R.</i>	3935		

Alkylwanderungen bei Sextettumlagerungen¹⁾

Heinz Langhals, Günter Range, Eckehardt Wistuba
und Christoph Rüdhardt*

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

Eingegangen am 25. März 1981

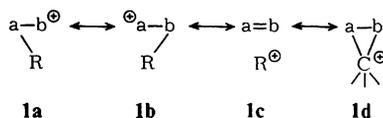
Die Wanderungstendenzen von Alkylgruppen bei der Beckmann-, Criegee- und Isonitril-Nitril-Umlagerung werden untersucht. Aus den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der substituierten Benzylreste werden Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung im Übergangszustand dieser Reaktionen gezogen und aus dem Verhältnis der Wanderungstendenzen des *exo*- und *endo*-2-Norbornylrestes auf die Geometrie der wandernden Gruppe im Übergangszustand. Der in verschiedenen Sextettumlagerungen unterschiedliche Einfluß der α -Methylverzweigung in der wandernden Gruppe wird interpretiert.

Migration of Alkyl Groups in Sextett Rearrangements¹⁾

The migration aptitude of alkyl groups in the Beckmann-, the Criegee-, and the isonitrile-nitrile rearrangements were investigated. The relative rearrangement rates of substituted benzyl groups are an expression of the charge on the migrating carbon at transition state. From the relative rates of migration of *exo*- and *endo*-2-norbornyl groups the geometrical changes at the migrating carbon are estimated. Finally, the different influence of α -branching in the migrating group is discussed for these and some other rearrangements.

Das Studium der relativen Wanderungstendenzen von Gruppen hat viel zum Verständnis des Mechanismus von Sextettumlagerungen beigetragen. Während die Arylwanderung als intramolekulare, über Phenonium-Ionen verlaufende Variante der bekannten elektrophilen Substitution von Aromaten eingestuft werden kann^{2,3)}, fehlt die entsprechende intermolekulare Analogreaktion der Alkylwanderung weitgehend. Es zeigte sich auch, daß die Reihenfolge der relativen Wanderungstendenzen von Alkylgruppen, z. B. prim., sek. und tert. Alkylresten, von Reaktion zu Reaktion stark unterschiedlich sein kann⁴⁾. Die Wanderung erfolgt zwar intramolekular unter Retention der Konfiguration der wandernden Gruppe^{5–8)}, aber es ist nicht geklärt, wie stark die Bindungen zur wandernden Gruppe im Übergangszustand der Umlagerung ausgebildet sind, ob am zentralen C-Atom der wandernden Gruppe Umhybridisierung und damit eine Geometrieänderung eintritt oder z. B. wann mit echter σ -Nachbargruppenbeteiligung unter Ausbildung eines nichtklassischen Ions mit fünffach koordiniertem C-Atom^{4,9)} zu rechnen ist. 1,2-Alkylwanderungen sind nach den Regeln der Orbitalsymmetrie erlaubte Reaktionen¹⁰⁾. Deshalb erhebt sich auch die Frage, ob sie in ihrer Reaktivität durch die beteiligten Grenzorbitale kontrolliert werden. Die Ladungsvertei-

lung und der Doppelbindungscharakter in $a=b$ im Übergangszustand von Sextettumlagerungen wird daher meist anhand der Grenzformeln **1a**–**d** diskutiert.



Für ein besseres Verständnis der Alkylwanderung sind neben der Ladungsverteilung vor allem Kenntnisse über die Geometrie am zentralen C-Atom der wandernden Gruppe nötig, die ihrerseits sicher auch eine Aussage über den Abstand zwischen R und den Atomen a, b ermöglicht. Bei einem symmetrisch gelagerten Übergangszustand repräsentiert **1c** einen großen und **1d** einen kleinen Abstand zwischen R und den Atomen a, b.

Zum Studium dieser Fragen benützten wir drei experimentelle Kriterien:

1. Die Wanderungstendenzen substituierter Benzylreste gestatten Aussagen über die positive Ladung auf der wandernden Gruppe im Übergangszustand.

2. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit von *exo*- und *endo*-Norbornylresten gestattet nach dem v. R. Schleyerschen Torsionseffekt Aussagen über die Einebnung am zentralen C-Atom der wandernden Gruppe^{11,12}.

3. Die relativen Wanderungstendenzen vom prim., sek. und tert. Alkylgruppen.

Diese Kriterien wurden auf mehrere Modellreaktionen angewendet. Und zwar wurden solche ausgewählt, bei denen Wanderungstendenzen durch direkte kinetische Messungen erhalten werden können, d. h. bei denen nach allem, was bekannt ist, die Umlagerung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, d. h. gleichzeitig mit der Abspaltung der austretenden Gruppe, eintritt. Dabei wurden auch bereits in der Literatur bekannte Ergebnisse zur Diskussion herangezogen.

Als Modellreaktionen wurden verwendet (s. Schema 1):

1. Die Beckmann-Umlagerung der Oxim-pikrate **2** von Methylketonen (Chapman-Umlagerung^{13,14}) in 1,4-Dichlorbutan (Gl. 1), deren quantitativer Verlauf bekannt ist und deren Mechanismus^{15–17}) – ausschließliche *anti*-Wanderung von Aryl-³⁾ und Alkyl-^{15–17}) Gruppen – gut untersucht ist. Die Kinetik wurde UV-spektroskopisch gemessen.

2. Die Criegee-Umlagerung¹⁸) der *p*-Nitrobenzoate von tert. Alkylhydroperoxiden **3** in Methanol (Gl. 2). Sie führt fast quantitativ zu den in Gl. (2) formulierten Produkten, und die Kinetik folgt der 1. Ordnung¹⁹). Sie läßt sich azidimetrisch¹⁹), iodometrisch oder IR-spektroskopisch verfolgen.

3. Die Isonitril-Nitril-Umlagerung (Gl. 3)^{7,17,20,21}), bei der keine austretende Gruppe vorhanden ist, sondern das Isonitril **4** selbst als Neutralmolekül – also kein Kation! – isomerisiert. Für diese Reaktion liegen ausführliche theoretische Arbeiten und sogar ab initio-Rechnungen vor²²).

Schließlich wurden in die Diskussion noch Literatur-Ergebnisse zur Curtius-Umlagerung (Gl. 4)^{23,24}) und zur Lossen-Umlagerung (Gl. 5)²⁵) einbezogen. Diese bei-

Ergebnisse und Diskussion

Die Größe der positiven Partialladung auf den wandernden Gruppen R im Übergangszustand der Umlagerungsreaktionen von Schema 1 ergibt sich aus den in dieser Arbeit bestimmten und durch Literaturwerte ergänzten relativen Wanderungstendenzen der substituierten Benzylreste in Tab. 1.

Tab. 1. Vergleich von Sextettumlagerungen

	Beckmann- ^{a)}	Criegee- ^{b)}	Lossen- ^{c)}	Curtius- ^{d)}	Isonitril-Umlagerung
ρ -Benzyl ^{e)}	-2.2 ^{f)}	-2.1 ^{f)}	-0.4 ^{f)}	-0.2	-
r/n ^{g)}	0.995/4	0.995/4	-/2	-/2	-
ρ -Phenyl ^{h)}	-4.1 ⁱ⁾	-5.1 ⁱ⁾	-1.26	-0.6	-0.15 ⁱ⁾
k_{exo}/k_{endo} ^{j)}	4.0	2.1	-	-	1.2
k_{exo}/k_{endo} ^{k)}	3.8	-	-	-	1.4
°Einebnung ^{l)}	7.0	2.8	-	-	1.8
°Einebnung ^{m)}	-	2.1 ²⁹⁾	-	-	2.5 ²²⁾

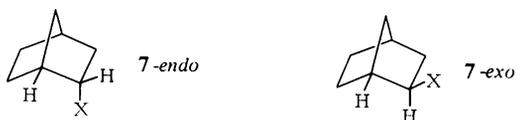
a) Chapman-Variante: Umlagerung von Methylketoxim-pikraten 2 in 1,4-Dichlorbutan bei 80 °C. – b) Umlagerung von 1-R-1-Methylethyl-*p*-nitroperbenzoaten 3 in Methanol bei 25 °C. – c) Kaliumsalze der *O*-Benzoylphenacetohydroxamsäuren 6 in 0.1 N NH₃ bei 30 °C²⁹⁾. – d) Umlagerung von Carbonsäureaziden 5 in Nitrobenzol bei 60 °C²⁴⁾. – e) ρ -Wert der Wanderungstendenz substituiertes Benzylreste R = SC₆H₄CH₂ in Schema 1. – f) σ^+ -Beziehung²⁸⁾. – g) Korrelationskoeffizient und Anzahl der Meßpunkte zur Ableitung von ρ . – h) ρ -Wert der Wanderungstendenzen substituiertes Phenylreste, R = SC₆H₄ in Schema 1. – i) Siehe Lit.⁷⁾. – j) *exo/endo*-Reaktivitätsverhältnis von 2-Norbornylderivaten R = 2-*exo*- bzw. 2-*endo*-Norbornyl in Schema 1. – k) *exo/endo*-Reaktivitätsverhältnis von 2-Methyl-2-norbornylderivaten R = 2-Methyl-2-*exo*- bzw. 2-Methyl-2-*endo*-norbornyl in Schema 1. – l) Einebnung am C-Atom 2 des wandernden Norbornylrestes berechnet aus j). – m) Einebnung nach quantenchemischen Rechnungen in Grad.

Der Einfluß der Substitution auf die Wanderungstendenz kann mit ρ -Werten der Hammett-Gleichung beschrieben werden (s. Tab. 1).

Obwohl die ρ -Werte in allen Fällen der Tab. 1 nur durch wenige Meßpunkte festgelegt sind und ihre mögliche Temperaturabhängigkeit nicht konsequent geprüft wurde²⁶⁾, halten wir sie zur Diskussion des polaren Effektes für signifikant. Im Bereich von 60–80 °C ist der ρ -Wert der Beckmann-Umlagerung nur wenig temperaturabhängig – bei Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten auf 120 °C verschlechtert sich die Korrelation deutlich. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Meßwerte der σ^+ -Skala²⁷⁾ folgen und eine Korrelation nach der σ -Skala wesentlich schlechter ist. Dies deutet auf eine signifikante Beteiligung von Grenzformel 1c.

Für die Beckmann-Umlagerung wird ein erstaunlich großer negativer ρ -Wert von -2.2 beobachtet, der mit den Werten von Solvolyse-Reaktionen vergleichbar ist²⁸⁾. Der bei 25 °C bestimmte ρ -Wert der Criegee-Umlagerung ist mit -2.1 ähnlich groß. Die Lossen-Umlagerung der Kaliumsalze substituiertes *O*-Benzoylphenacetohydroxamsäuren 6 (R = substituiertes Benzyl) bei 30 °C und die Curtius-Umlagerung substituiertes Phenyllessigsäureazide 5 (R = substituiertes Benzyl) bei 60 °C zeigen mit $\rho \approx -0.4$ bzw. ≈ -0.2 einen nur sehr geringen polaren Substituenteneffekt. Für die Isonitril-Nitril-Umlagerung muß aufgrund des minimalen ρ -Wertes der Arylwanderung in dieser Umlagerung auch ein sehr kleiner Substituenteneinfluß der Benzylwanderung erwartet werden.

Je größer die positive Partiaalladung auf der wandernden Gruppe im Übergangszustand der Umlagerungsreaktion ist, umso stärker sollte auch die Einebnung des Schlüssel-C-Atoms der wandernden Alkylgruppe sein, wenn Grenzformel **1c** vor Grenzformel **1d** dominiert. Als Sonde für die Substituenteneinebnung wird das Verhältnis der Wanderungstendenzen des *exo*- und *endo*-2-Norborylrestes (**7**) verwendet.



Im 7-*endo*-Fall steht das 2-*exo*-H-Atom näher am Brückenkopf-H als das 2-*endo*-H in *exo*-7. Eine Einebnung an C-Atom 2 sollte daher für die *endo*-Derivate energetisch ungünstiger als für die *exo*-Derivate sein. Dieses als Torsionsbarriere bekannte Phänomen¹¹⁾ ist verwendet worden, um das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von *exo*- und *endo*-Derivaten bei Solvolysereaktionen¹¹⁾ und Radikalbildungsreaktionen¹²⁾ zu beschreiben. Während dies bei Solvolysereaktionen aus den bekannten Gründen problematisch ist^{10,30)}, sollte die Torsionsbarriere zur Untersuchung von Sextett-Umlagerungen geeignet sein, da das wandernde C-Atom im Übergangszustand bereits fünffach koordiniert ist (s. Grenzformel **1d**) und sterische Abschirmung sowie weitere Effekte nur von untergeordneter Bedeutung sein dürften.

Aus der bekannten Struktur des Norbornylrestes³¹⁾ und der von Ethan abgeleiteten Torsionsbarriere^{32,33)} von 1.2 kcal/mol für zwei vicinale Wasserstoffe kann eine Potentialfunktion aufgestellt werden, die es ermöglicht, aus dem *exo/endo*-Reaktivitätsverhältnis bei Sextettumlagerungen die Einebnung der wandernden Gruppe abzuschätzen^{1b)}. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt. Es ist zu sehen, daß nur ein qualitativer Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Einebnung am zentralen wandernden C-Atom und dem ρ -Wert der Benzylwanderung besteht. Für einen stark negativen ρ -Wert der Benzylwanderung wird zwar auch eine starke Einebnung festgestellt, der Unterschied in der Einebnung ist für Beckmann- und Criegee-Umlagerung aber wesentlich stärker als erwartet. Offenbar kann die relative Bedeutung der Grenzformel **1c** und **1d**, d. h. der Abstand des wandernden Restes R vom π -System $a = b$ des Molekülrumpfes im Übergangszustand der Wanderung von Reaktion zu Reaktion verschieden sein. Nur bei großem Abstand bzw. großem Gewicht von **1c** erwartet man eine starke Einebnung in R (Schema 1). Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung zwischen den aus den Experimenten abgeleiteten Werten der Geometrieänderung und den quantenchemisch berechneten^{22,29)}.

Mit dieser Information schien es angebracht, die Frage der Wanderungstendenz prim., sek. und tert. Alkylreste erneut aufzugreifen, weil für die gleiche Reaktivitätsreihe (s. Abb. 1) bei der Beckmann-Umlagerung sterische¹⁷⁾, bei der Criegee-Umlagerung aber polare Effekte verantwortlich gemacht wurden¹⁹⁾.

Ergänzende eigene Messungen zur Beckmann-Umlagerung werden hierzu in Abb. 1 mit bekannten Lit.-Daten verglichen. Zu erwarten steht, daß bei Umlagerungen mit stark negativen ρ -Werten der Benzylwanderung eine zunehmende α -Verzweigung des wandernden Alkylrestes die Reaktion stark beschleunigt, da bekanntlich α -Methylgruppen kationische Zentren stabilisieren. Mit geringer werdenden ρ -Werten sollte die-

ser Effekt kleiner werden. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Abb. 1 dargestellt. Sie enthält zusätzlich zu den bereits diskutierten Reaktionen die Wanderungstendenzen dieser Gruppen bei der Umlagerung der Methylketoxim-tosylate¹⁵⁾, der Säureazide (Curtius-Umlagerung²⁴⁾) und der Kaliumsalze der *O*-Benzoylhydroxamsäuren (Lossen-Umlagerung³⁴⁾).

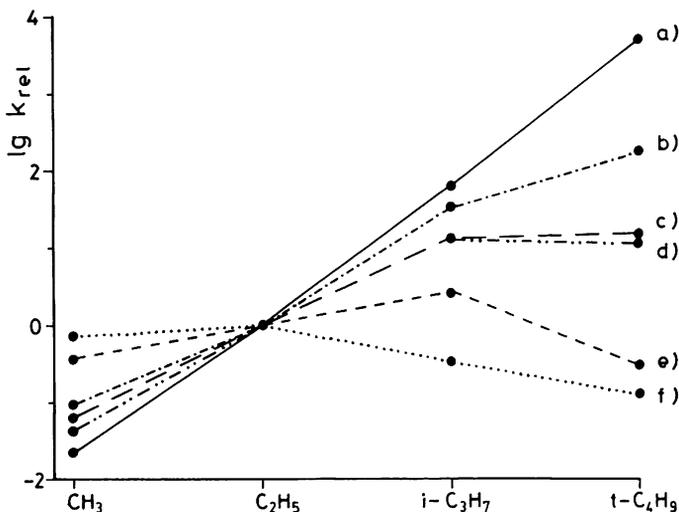


Abb. 1. Vergleich der Wanderungstendenzen der Gruppen Methyl, Ethyl-, Isopropyl und *tert*-Butyl bei verschiedenen Sextettumlagerungen

- | | |
|---|---------------------------------------|
| a) Criegee-Umlagerung ¹⁹⁾ | d) Lossen-Umlagerung ³⁴⁾ |
| b) Beckmann-Umlagerung: Pikrate ^{1a,17)} | e) Curtius-Umlagerung ²⁴⁾ |
| c) Beckmann-Umlagerung: Tosylate ¹⁵⁾ | f) Isonitril-Umlagerung ⁷⁾ |

Der nicht-lineare Zusammenhang und besonders das Durchlaufen eines Maximums der Wanderungstendenz für die Isopropyl- bzw. Ethylgruppe bei einigen Beispielen in Abb. 1 zeigt, daß die Wanderungstendenz der Alkylgruppen nicht durch einen einzigen Effekt bestimmt wird.

Entspräche der Übergangszustand in allen Beispielen Grenzformel **1c**³⁵⁾ mit großer Distanz zwischen R⁺ und dem π -System $a=b$, also einem π -Komplex, so sollte die FMO-Wechselwirkung zwischen den HOMOs der π -Systeme³⁶⁾ und den LUMOs von R⁺ die Reaktivität bestimmen³⁸⁾. Hiermit konnten die Ergebnisse von Abb. 1 nicht reproduziert werden. Dieses Modell widerspricht auch der festgestellten geringen Geometrieänderung am wandernden C-Atom. Bei der Lossen-, Curtius- und Isonitril-Umlagerung wäre ein derartiger Übergangszustand vollends wegen der dafür notwendigen starken Ladungstrennung ungünstig. Man muß daher annehmen, daß der Übergangszustand dem Grenzzustand **1d** entspricht, in dem die wandernde Gruppe formal fünfbindig wird, wie in eckenprotonierten Cyclopropanen. Nach MINDO-3 und ab initio-Rechnungen³⁹⁾ zur Wagner-Meerwein-Umlagerung sollte hierfür die Wanderungstendenz

denz in der Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{i-C}_3\text{H}_7 > \text{t-Bu}$ sinken, man mag dabei von einem sterischen Effekt sprechen. Diese Situation ist offenbar bei der Isonitril-Umlagerung erfüllt. Bei der Beckmann- und Criegee-Umlagerung muß man andererseits annehmen, daß der Übergangszustand sich in Richtung zu Grenzformel **1c** verändert, um eine bessere Delokalisierung der positiven Ladung zu ermöglichen. Dies kommt einer Zunahme der Distanz zwischen wandernder Gruppe R und π -System gleich, wie es von *Lenoir* und *Wenke*⁴⁰⁾ aufgrund quantenchemischer Rechnungen vorgeschlagen wird. Die Wanderungstendenz der Alkylgruppen ändert sich daher in der Reihenfolge $\text{t-Bu} > \text{i-C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$, da offenbar nun die Ladungsverteilung der dominierende Effekt für die Stabilität des Übergangszustandes ist. Sie spielt nach den ρ -Werten von Tab. 1 nur bei Beckmann- und Criegee-Umlagerungen eine Rolle. Daß der Kompromiß zwischen Übergangszustand **1d** und **c**, d. h. die Distanz der wandernden Gruppe vom π -System, auch durch die Abgangsgruppe beeinflusst werden kann, zeigen die Unterschiede in der Wanderungstendenz bei den beiden Varianten der Beckmann-Umlagerung b) und c) in Abb. 1 sowie bei Lossen- und Criegee-Umlagerung (Kurve d) und e) in Abb. 1). Dies kann sowohl durch Ionenpaarbildung als auch durch die nach dem Hammond-Prinzip⁴¹⁾ zu diskutierende Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate verursacht sein.

Schließlich bleibt noch zu bemerken, daß die positive Ladung auf der wandernden Gruppe – **1d** entsprechend – auch vertikal⁴²⁾, d. h. ohne Einplanierung stabilisiert werden kann, ohne daß sie Carbenium-Ionen-Charakter annimmt. Hierfür spricht auch, daß das Verhältnis der relativen Wanderungstendenz von Benzylresten im Vergleich zu Ethylgruppen bei der Criegee-Umlagerung ($k_{\text{rel}} = 36$)¹⁹⁾, der Beckmann-Umlagerung ($k_{\text{rel}} = 6$) und der Curtius-Umlagerung (2.6)²⁴⁾ sehr klein ist.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann danken wir für anregende Diskussionen, Herrn Dr. E. U. Würthwein für MNDO-Rechnungen und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden verwendet: IR-Spektren: PE 457 der Fa. Perkin-Elmer. – UV-Spektren: DMR 21 der Fa. Zeiss. – Gaschromatogramme: F 20 B (FID) der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: HA 100 Fa. Varian. – Massenspektren: SM 1 B der Fa. Varian MAT. – Brechungsindizes: Abbe-Refraktometer der Fa. Zeiss. – Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi.

Synthesen

exo- und *endo*-1-Norbornancarbonsäure⁴³⁾ sowie *exo*-2-Methyl-*endo*-2-norbornancarbonsäure und *endo*-2-Methyl-*exo*-2-norbornancarbonsäure⁴⁴⁾ wurden nach Lit.-Angaben synthetisiert.

*Methylketone aus Carbonsäuren und Methylithium*⁴⁵⁾: 100 mmol der umzusetzenden Carbonsäure werden in 200 ml absol. Ether gelöst und unter Rühren, Eiskühlung und Schutzatmosphäre tropfenweise mit 100 ml 2 M etherischer Methylithiumlösung versetzt. Die Reaktionslösung wird

2 h unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Eiskühlung mit 1 ml absol. Aceton⁴⁶⁾ behandelt. Dann wird vorsichtig mit soviel Wasser hydrolysiert, bis zwei klare Phasen entstehen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert. Ausb. s. Tab. 2.

*Methylketone aus Carbonsäuren nach der Malonestermethode*⁴⁷⁾: 100 mmol der Carbonsäure werden mit 75 ml Thionylchlorid und einem Tropfen DMF versetzt. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß gekocht, dann das Thionylchlorid abdestilliert. Dem Rückstand werden 10 ml absol. Benzol als Schlepper zugesetzt. Das Benzol wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 45 ml absol. Benzol gelöst und ohne weitere Reinigung mit der folgenden frisch bereiteten Reaktionslösung umgesetzt: 5.45 g (224 mmol) Magnesium werden mit 15 ml absol. Benzol überschichtet und mit 1.5 ml absol. Ethanol, 1.5 ml absol. Tetrachlormethan und einer Spur Iod versetzt. Etwa 10% einer Mischung von 36 g (225 mmol) mit Molekularsieb 4 Å getrocknetem Diethylmalonat, 10 ml absol. Ethanol und 45 ml absol. Benzol werden zugegeben, und die Mischung wird auf 50°C erwärmt. Nach Einsetzen einer heftigen Reaktion (nach ca. 3 h) wird der Rest der Diethylmalonat-lösung eingetropfelt. Nach Abklingen der Reaktion wird noch 3 h unter Rückfluß gekocht. Ethanol wird aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne entfernt und der Rückstand unter Eiskühlung und Rühren mit der vorher bereiteten Carbonsäurechloridlösung in Benzol versetzt. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen mit Eis und 2 N H₂SO₄ zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 2 N H₂SO₄ gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Benzol und der überschüssige Malonester werden i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wird mit einer Mischung aus 55 g (744 mmol) Propionsäure und 0.15 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 50 ml 4 N H₂SO₄ zugegeben, und es wird weitere 3 h unter Rückfluß gekocht (Gasentwicklung). Dann wird auf 1.5 l Wasser gegossen und achtmal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether und ausgeschüttelte Propionsäure werden abdestilliert, der Rückstand wird destilliert oder umkristallisiert. Ausb. s. Tab. 2.

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Methylketone R - CO - CH₃

R	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	O	Lit.
<i>p</i> -Methoxybenzyl ^{a)}	50	107/0.02	1.5222					48)
<i>p</i> -Methylbenzyl ^{a)}	63	60/0.05	1.5123					48)
<i>p</i> -Chlorbenzyl ^{a)}	71	88/0.1	–					49)
<i>p</i> -Nitrobenzyl ^{a, c)}	58	147 – 150/0.2	–					50)
<i>exo</i> -2-Norbornyl ^{b)}	75	82/20	1.4747	C ₉ H ₁₄ O (138.2)	Ber. 78.21 Gef. 77.72	10.21 10.30	11.57 11.89	51)
<i>endo</i> -2-Norbornyl ^{b)}	80	88/18	1.4739	C ₉ H ₁₄ O (138.2)	Ber. 78.21 Gef. 77.70	10.21 10.26	11.57 12.12	51)
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl ^{b)}	88	102/15	1.4784	C ₁₀ H ₁₆ O (152.2)	Ber. 78.89 Gef. 78.60	10.59 10.82	10.51 10.74	
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl ^{b)}	53	88/18	1.4738	C ₁₀ H ₁₆ O (152.2)	Ber. 78.89 Gef. 78.65	10.59 10.88	10.51 10.75	
Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	75	109/18	1.4868	C ₁₀ H ₁₆ O (152.2)	Ber. 78.89 Gef. 78.51	10.59 10.70	10.51 10.70	
2-Methyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	73	100/18	1.4829					

a) Nach der Malonestermethode. – b) Aus Carbonsäure und Methylolithium. – c) Schmp. 52 – 53°C.

Tab. 3. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Methylketoxime R - C(CH₃) = NOH

R	Methode	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O	Lit.
Methyl	A	96	62.5 – 63.5						53)
Ethyl	B	76	(62/18) ^{a)}						54)
Isopropyl	B	80	Öl						55)
<i>tert</i> -Butyl	A	65	76 – 77						56)
<i>p</i> -Methoxybenzyl	A	81	55 – 70	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ (179.2)	Ber. 67.02 Gef. 66.79	7.31 7.41	7.82 7.62		
Benzyl ^{b)}	A	81	56 – 57						57)
<i>p</i> -Chlorbenzyl ^{c)}	A	90	55 – 57	C ₉ H ₁₀ ClNO (183.6)	Ber. 58.63 Gef. 58.23	5.85 5.49	7.63 7.79	8.67 8.87	
<i>p</i> -Nitrobenzyl	A	55	134 – 135						
<i>exo</i> -2-Norbornyl	A	60	45 – 48	C ₉ H ₁₅ NO (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 70.27	9.87 9.84	9.14 9.03	10.44 10.53	51)
<i>endo</i> -2-Norbornyl	A	79	107 – 107.5	C ₉ H ₁₅ NO (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 70.56	9.87 9.88	9.14 8.95	10.44 10.68	51)
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	B	99	83.5 – 84	C ₁₀ H ₁₇ NO (167.2)	Ber. 71.81 Gef. 72.20	10.25 10.35	8.38 7.65	9.57 9.98	
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl	B	6	61.5 – 62.5	C ₁₀ H ₁₇ NO (167.2)	Ber. 71.81 Gef. 71.38	10.25 10.15	8.38 8.27	9.57 9.86	
Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	A	54	96.5 – 97.5	C ₁₀ H ₁₇ NO (167.2)	Ber. 71.81 Gef. 71.33	10.25 10.35	8.38 8.36	9.57 9.90	
2-Methylbicyclo[2.2.2]oct-2-yl	B	89	78 – 79.5	C ₁₁ H ₁₉ NO (181.3)	Ber. 72.88 Gef. 72.78	10.57 10.93	– –	– –	

^{a)} Sdp./Druck; $n_D^{20} = 1.4431$. – ^{b)} Sdp. 109 °C/0.4 Torr. – ^{c)} Cl: ber. 19.31, gef. 19.16.

Methylketoxime $R - C(CH_3) = NOH$

Methode A³⁾: 100 mmol Keton und 10.4 g (150 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 60proz. Ethanol gelöst und mit 19.1 g (180 mmol) Natriumcarbonat versetzt. Es wird 24 h unter Rückfluß gekocht und das Oxim nach dem Erkalten mit Wasser gefällt. Kristalline Oxime werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und aus Hexan umkristallisiert. Flüssige Oxime werden mit Ether extrahiert. Der Ether wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. s. Tab. 3.

Methode B⁵²⁾: 100 mmol Keton und 15.3 g (220 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 400 ml Methanol gegeben und mit einer Lösung von 15.3 g (275 mmol) Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser versetzt. Es wird 60 h unter Rückfluß gekocht. Bei leicht löslichen Oximen wird der größte Teil des Methanols über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das Oxim wird mit Wasser gefällt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei A. Ausb. s. Tab. 3.

Oxim-pikrate³⁾: 10 mmol Oxim werden in 5 ml absol. Aceton gelöst, 1 ml absol. Pyridin wird hinzugegeben und innerhalb von 5 min die Lösung von 2.5 g (10 mmol) über Phosphorpentoxid getrocknetem Pikrylchlorid in 4 ml absol. Aceton eingetropft. Die Reaktionslösung wird 3 h bei

Tab. 4. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Methylketoxim-pikrate
 $R - C(CH_3) = NOPic$

R	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	O
Methyl	69	120 – 121	$C_9H_8N_4O_7$ (284.2)	Ber.	38.05	2.84	19.72	39.42
				Gef.	37.91	2.83	20.43	38.83
Ethyl ¹⁷⁾	58	109 – 110	$C_{10}H_{10}N_4O_7$ (298.2)	Ber.	40.27	3.38	18.80	37.56
				Gef.	40.12	3.54	19.05	37.29
Isopropyl	56	45.5 – 47	$C_{11}H_{12}N_4O_7$ (312.2)	Ber.	42.31	3.87	17.95	35.87
				Gef.	42.30	4.15	18.30	35.25
tert-Butyl ¹⁷⁾	14	81.5 – 82	$C_{12}H_{14}N_4O_7$ (326.3)	Ber.	44.17	4.33	17.70	34.33
				Gef.	44.25	4.33	17.03	34.59
p-Methoxybenzyl	80	99 – 100	$C_{16}H_{14}N_4O_8$ (390.3)	Ber.	49.23	3.62	14.36	32.80
				Gef.	49.27	3.60	14.33	32.80
p-Methylbenzyl	70	116 – 118	$C_{16}H_{14}N_4O_7$ (374.3)	Ber.	51.34	3.77	14.97	29.92
				Gef.	51.19	3.74	14.88	29.81
Benzyl	81	131 – 133	$C_{15}H_{10}N_4O_7$ (358.3)	Ber.	50.28	2.81	15.63	31.26
				Gef.	50.20	3.19	15.58	31.25
p-Chlorbenzyl	61	129 – 130	$C_{15}H_{11}N_4O_7$ (394.7)	Ber.	45.63	2.80	14.19	28.37
				Gef.	45.59	2.80	13.82	28.21
p-Nitrobenzyl	30	125 – 126	$C_{15}H_{11}N_5O_9$ (405.3)	Ber.	44.45	2.74	17.28	35.53
				Gef.	44.41	2.76	17.42	35.37
exo-2-Norbornyl	45	85 – 86	$C_{15}H_{16}N_4O_7$ (364.3)	Ber.	49.45	4.43	15.38	30.74
				Gef.	48.91	4.38	15.49	31.22
endo-2-Norbornyl	92	109 – 110.5	$C_{15}H_{16}N_4O_7$ (364.3)	Ber.	49.45	4.43	15.38	30.74
				Gef.	49.15	4.46	15.51	30.88
endo-2-Methyl- exo-2-norbornyl	71	101 – 101.5	$C_{16}H_{18}N_4O_7$ (378.3)	Ber.	50.79	4.80	14.81	29.60
				Gef.	50.85	4.71	–	29.88
exo-2-Methyl- endo-2-norbornyl	58	104 – 105	$C_{16}H_{18}N_4O_7$ (378.3)	Ber.	50.79	4.80	14.81	29.60
				Gef.	50.72	4.77	14.94	29.67
Bicyclo[2.2.2]oct- 2-yl	48	106 – 108	$C_{16}H_{18}N_4O_7$ (378.3)	Ber.	50.79	4.80	14.81	29.60
				Gef.	50.57	4.84	15.02	29.57
2-Methylbicyclo- [2.2.2]oct-2-yl	23	87 – 88	$C_{17}H_{20}N_4O_7$ (392.4)	Ber.	52.04	5.14	14.28	28.55
				Gef.	52.17	5.13	14.05	28.47

0°C aufbewahrt, anschließend mit 25 ml absol. Methanol versetzt und weitere 1–2 h bei 0°C aufbewahrt. Sind die Oxim-pikrate während dieser Zeit nicht auskristallisiert, werden sie durch tropfenweise Zugabe von 25 ml Wasser gefällt. Sie werden abgesaugt und durch fraktionierte Tieftemperaturkristallisation aus Methanol gereinigt. Zur Entfernung von Lösungsmittelsuren wird kurzzeitig ein Vakuum von 0.1 Torr an die kristallinen Pikrate gelegt. Die Oxim-pikrate gehen in methanolischer Lösung und langsam auch im festen Zustand eine Chapman-Umlagerung ein. Alle Reinigungsoperationen sollten daher rasch ausgeführt und die Oxim-pikrate bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden. Ausb. s. Tab. 4.

2-Alkyl-2-propanole: Methylketone oder Carbonsäureester werden mit 20proz. molarem Überschuß an Methylithium (A)⁴⁵⁾ oder Methylmagnesiumiodid⁵⁸⁾ (B) in Ether umgesetzt. Dann wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. s. Tab. 5.

Tab. 5. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der 2-Alkyl-2-propanole $R - C(CH_3)_2OH$

R	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Lit.
<i>p</i> -Methoxyphenyl	84	(38–40) ^{a)}	–	19)
<i>p</i> -Methylphenyl	75	109–110/13	1.5070 ^{b)}	59)
Phenyl	61	97–98/13	1.5102 ^{b)}	59)
<i>p</i> -Chlorphenyl	79	86–87/0.1	1.5254 ^{b)}	59)
<i>exo</i> -2-Norbornyl	67	44–45/0.01	1.4822	–
<i>endo</i> -2-Norbornyl	60	36/0.01	1.4777	–
Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	82	65–66/0.25	1.4918	

a) Schmp. – b) n_D^{25} .

1-Alkyl-1-methylethylhydroperoxide werden durch Umsetzung der Alkohole mit 85proz. Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure bei 0°C erhalten⁶⁰⁾ und über das Natriumsalz^{60b)} oder chromatographisch^{1c)} gereinigt. Der Hydroperoxidgehalt wurde iodometrisch⁶¹⁾ bestimmt. Ausb. s. Tab. 6.

Tab. 6. Ausbeuten, physikalische Daten und Analysen der 1-Alkyl-1-methylethylhydroperoxide $R - C(CH_3)_2OOH$

R	Ausb. %	Schmp. °C n_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	C	H	Peroxid- gehalt ^{a)}	Lit.
<i>p</i> -Methoxybenzyl	74	–	$C_{11}H_{16}O_3$ (196.3)	Ber. 67.32 Gef. 66.31	8.22 8.60	– 99.8	19)
<i>p</i> -Methylbenzyl	55	–	$C_{11}H_{16}O_2$ (180.3)	Ber. 73.30 Gef. 72.81	8.95 9.13	– 94.6	
Benzyl	79	42	$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2)	Ber. 72.26 Gef. 71.57	8.49 8.92	– 98.0	
<i>p</i> -Chlorbenzyl	48	25	$C_{10}H_{13}ClO_2$ (200.7)	Ber. 59.85 Gef. 60.01	6.53 6.69	– 101	
<i>exo</i> -2-Norbornyl	55	1.4859	$C_{10}H_{18}O_2$ (170.3)	Ber. 70.55 Gef. 70.31	10.66 10.69	– 101	
<i>endo</i> -2-Norbornyl	72	1.4786	$C_{10}H_{18}O_2$ (170.3)	Ber. 70.55 Gef. 70.38	10.66 10.44	– 97.4	
Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	67	–	$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3)	Ber. 71.70 Gef. 73.68	10.94 10.25	– 94.8	

a) Iodometrisch bestimmt⁶¹⁾.

1-Alkyl-1-methylethyl-p-nitroperbenzoate: 1-Alkyl-1-methylethylhydroperoxide werden unter üblichen Reaktionsbedingungen⁶²⁾ mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin umgesetzt. Ausb. s. Tab. 7.

Tab. 7. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der 1-Alkyl-1-methylethyl-*p*-nitroperbenzoate $R - C(CH_3)_2 - OO - COC_6H_4NO_2-(p)$ 3

R	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	O	Lit.
<i>p</i> -Methoxybenzyl	68	68						19)
<i>p</i> -Methylbenzyl	71	68 – 70	C ₁₈ H ₁₉ NO ₅ (329.4)	Ber. 65.64 Gef. 65.77	5.81 5.91	4.25 4.28	24.29 25.61	
Benzyl	66	74 – 75	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅ (315.3)	Ber. 64.75 Gef. 64.68	5.43 5.50	4.44 4.44	25.37 25.29	19)
<i>p</i> -Chlorbenzyl	69	74	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₅ (349.8)	Ber. 58.39 Gef. 59.28	4.61 4.95	3.91 3.52	22.88 22.19	
<i>exo</i> -2-Norbornyl	44	57 – 59	C ₁₇ H ₂₁ NO ₅ (319.4)	Ber. 63.94 Gef. 63.32	6.63 6.65	4.39 4.34	25.05 25.05	
<i>endo</i> -2-Norbornyl	33	76 – 78	C ₁₇ H ₂₁ NO ₅ (319.4)	Ber. 63.94 Gef. 63.52	6.63 6.60	4.39 4.45	25.05 24.82	
Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	44	130 (Zers.)	C ₁₈ H ₂₃ NO ₅ (333.4)	Ber. 64.85 Gef. 65.09	6.95 6.99	4.20 4.21	24.00 23.63	

*Curtius-Abbau der Carbonsäuren*⁶³⁾: Zu 100 mmol Carbonsäure werden unter Eiskühlung nach Zusatz von einem Tropfen absol. DMF langsam 25 g Thionylchlorid gegeben. Nach 24 h wird das Säurechlorid i. Vak. destilliert, Ausb. quantitativ.

Die Lösung des Säurechlorids in 35 ml absol. Xylol wird mit 7.4 g (110 mmol) aktiviertem⁶⁴⁾ Natriumazid versetzt und über Nacht stehengelassen. Danach wird langsam bis auf 140 °C (Badtemp.) erwärmt. Ab 130 °C setzt starke Stickstoffentwicklung ein. Nach ca. 2 h ist die Reaktion beendet (Kontrolle über die IR-Carbonylabsorption des Säureazids). Die xylolische Lösung des Isocyanats wird mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 140 °C (Badtemp.) erwärmt. Nach ca. 30 min ist die CO₂-Entwicklung beendet. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und das Xylol mit halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden eingedampft, das Aminhydrochlorid wird in wenig heißem absol. Ethanol gelöst und mit absol. Ether gefällt. Ausb. s. Tab. 8.

Tab. 8. Physikalische Eigenschaften der dargestellten Aminhydrochloride $R - NH_3Cl$

R	Ausb. %	Schmp. °C	Lit.
<i>exo</i> -2-Norbornyl	82	280 (Zers.)	65)
<i>endo</i> -2-Norbornyl	65	285 (Zers.)	65)
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	75	290 (Zers.)	66)
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl	75	300 (Zers.)	66)

*N-Alkylformamide aus Aminen*⁷⁾: Die Lösung von 100 mmol Aminhydrochlorid in konz. Kaliumhydroxid wird 24 h mit Ether perforiert. Die Etherphase wird mit pulverisiertem Kaliumhydroxid getrocknet, der Ether unter Kohlendioxid-Ausschluß abdestilliert und der ölige Rückstand sofort mit 60 ml Ameisensäure-ethylester versetzt. Es wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Esters bleibt das Formamid als gelblicher Feststoff zurück, der aus Petrolether/Methylenchlorid umkristallisiert wird. Ausb. s. Tab. 9.

Tab. 9. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der *N*-Alkylformamide
R – NH – CHO

R	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<i>exo</i> -2-Norbornyl	50	56	C ₈ H ₁₃ NO (139.1)	Ber. 69.03 Gef. 68.52	9.41 9.24	10.06 10.03
<i>endo</i> -2-Norbornyl	51	66	C ₈ H ₁₃ NO (139.1)	Ber. 69.03 Gef. 68.60	9.41 9.39	10.06 9.98
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	66	49	C ₉ H ₁₅ NO (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 69.75	9.87 10.05	9.14 8.87
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl	71	55	C ₉ H ₁₅ NO (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 70.63	9.87 9.92	9.14 9.07

Alkylisonitrile aus Alkylformamiden ⁶⁷⁾: Die Lösung von 100 mmol Alkylformamid in 50 ml absol. Pyridin und 200 ml Petrolether wird auf +5 °C gekühlt. Innerhalb von 10 min werden 8.6 g (550 mmol) frisch destilliertes Phosphoroxychlorid zuge tropft. Die Mischung wird 100 min unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen langsam mit 100 ml Eiswasser zersetzt. Es wird gerührt, bis sich aller Feststoff gelöst hat, dann mit 3.5 l Wasser verdünnt und mit Petrolether extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit Natriumchlorid gesättigt und danach dreimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. s. Tab. 10.

Tab. 10. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Isonitrile R – NC 4

R	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<i>exo</i> -2-Norbornyl	50	78/4	C ₈ H ₁₁ N (121.1)	Ber. 79.29 Gef. 79.71	9.15 9.06	11.56 11.34
<i>endo</i> -2-Norbornyl	55	81/14	C ₈ H ₁₁ N (121.1)	Ber. 79.29 Gef. 79.65	9.15 9.01	11.56 11.69
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	51	75/15	C ₉ H ₁₃ N (135.1)	Ber. 79.95 Gef. 79.67	9.69 9.62	10.36 9.93
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl	48	71/14	C ₉ H ₁₃ N (135.1)	Ber. 79.95 Gef. 80.04	9.69 9.49	10.36 9.93

Carboxamide ⁶⁸⁾: 25 mmol Carbonsäure werden wie bereits beschrieben mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid umgesetzt. Dieses wird in 50 ml absol. Dioxan gelöst und mit einem Überschuß an konz. Ammoniaklösung versetzt. Nach 10 min wird auf 400 ml Eiswasser gegossen, schwach angesäuert, mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. s. Tab. 11.

Tab. 11. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Carboxamide
R – CONH₂

R	Ausb. %	Sdp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<i>exo</i> -2-Norbornyl	92	176	C ₈ H ₁₃ NO (131.1)	Ber. 69.03 Gef. 68.62	9.41 9.44	10.06 9.81
<i>endo</i> -2-Norbornyl	78	179	C ₈ H ₁₃ NO (131.1)	Ber. 69.03 Gef. 68.79	9.41 9.38	10.06 10.42
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	80	155	C ₉ H ₁₅ NO (153.2)	Ber. 70.55 Gef. 70.15	9.87 9.91	9.14 9.24

*Alkylnitrile aus Carboxamiden*⁶⁹⁾: 100 mmol Säureamid werden in 150 ml absol. Dimethylformamid gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 14 g (114 mmol) Thionylchlorid versetzt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. wird auf 1 l konz. Salzsäure/Eis (1 : 1) gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Methylenchlorid abdestilliert und der Rückstand destilliert. Ausb. s. Tab. 12.

Tab. 12. Ausbeuten, physikalische Eigenschaften und Analysen der Alkylnitrile R – CN

R	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<i>exo</i> -2-Norbornyl	55	75/15	C ₈ H ₁₁ N (121.1)	Ber. 79.29 Gef. 80.00	9.15 8.97	11.56 11.37
<i>endo</i> -2-Norbornyl	49	77/14	C ₈ H ₁₁ N (121.1)	Ber. 79.29 Gef. 79.88	9.15 9.06	11.56 11.68
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	55	80.5/14	C ₉ H ₁₃ N (135.1)	Ber. 79.95 Gef. 80.45	9.69 9.63	10.36 10.01

Reaktionskinetische Messungen

A. Beckmann-Umlagerung^{1a)}

Reinigung von 1,4-Dichlorbutan: Das rohe 1,4-Dichlorbutan wird einmal mit 10% und anschließend zweimal mit 5% seines Volumens an konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Dann wird zweimal mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Phosphorpentoxid getrocknet. Anschließend wird das Dichlorbutan im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne (ca. 10 praktische Böden) destilliert und kurz vor Gebrauch über Aluminiumoxid basisch der Aktivitätsstufe I filtriert. Das so aufbereitete 1,4-Dichlorbutan ist farblos und sollte in einer braunen Glasflasche aufbewahrt werden.

Ausführung der Messung: 700 – 800 µg Oxim-pikrat werden in Anlehnung an Lit.¹³⁾ in einem Meßkolben in 1,4-Dichlorbutan gelöst. Nach Auffüllung auf 10 ml erfolgt die Messung der Kinetik der Umlagerung in einer 5-mm-Quarz-Küvette, die in einem elektrisch geheizten und elektronisch PID-geregelten Aluminiumblock thermostatisiert worden ist. Die Abnahme der Extinktion wird bei 295 nm verfolgt, aus der unter Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetzes die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet wird. Die Bestimmung der Endextinktion erfolgt ebenso wie bei den anderen kinetischen Verfahren nach 10–15 Halbwertszeiten. Die Umlagerungsreaktion wurde bei mindestens vier Temperaturen ausgeführt. Die Bestimmung der Aktivierungsdaten erfolgt nach der Eyring-Gleichung. Mit Hilfe dieser Werte ist jeweils die Geschwindigkeitskonstante bei 80.0°C berechnet worden, die die Grundlage für die Struktur-Reaktivitätsdiskussion bildet. Die Aktivierungsdaten weisen wesentlich größere Unsicherheiten auf, da sich insbesondere systematische Fehler in der Aktivierungsentropie besonders auswirken. Ergebnisse s. Tab. 13.

B. Criegee-Umlagerung^{1c)}

1. *Acidimetrie*¹⁹⁾: Eine 0.025 M Lösung von *p*-Nitroperbenzoesäureester in absol. Methanol wird thermostatisiert. Zu definierten Zeiten werden Proben entnommen und mit 0.025 M methanolischer Natriummethylatlösung gegen *p*-Hydroxyazobenzol titriert.

2. *IR-Kinetik*^{62,70)}: Ca. 1 mmol *p*-Nitroperbenzoesäureester werden in absol. Methanol gelöst. Es wird auf 10 ml aufgefüllt und die Abnahme der Extinktion der Carbonylbande bei 1762 cm⁻¹ IR-spektroskopisch verfolgt (IR-Küvette mit Silberchloridfenstern). Unter Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetzes wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet. Ergebnisse s. Tab. 14.

Tab. 13. Wanderungstendenzen von Alkylresten bei der Chapman-Variante der Beckmann-Umlagerung von **2** in 1,4-Dichlorbutan

R	$10^5 \cdot k_{\text{rel}} (80^\circ\text{C})$	$k_{\text{rel}} (80^\circ\text{C})$	ΔH^\ddagger ^{d)} kcal · mol ⁻¹	ΔS^\ddagger ^{d)} cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹	T °C	n ^{a)}	r ^{b)}
Methyl	<0.1	–	–	–	–	–	–
Ethyl ^{c)}	0.347	≡1	31.2	4.6	100.5 – 119.9	4	–0.9991
Isopropyl	11.4	33	25.6	–4.5	71.0 – 84.9	4	–0.9998
<i>tert</i> -Butyl ^{c)}	51.7	150	21.4	–13.2	60.2 – 80.0	4	–0.9949
<i>p</i> -Methoxybenzyl	81.5	230	24.1	–4.8	41.65 – 80.75	5	–0.9993
<i>p</i> -Methylbenzyl	12.1	35	26.5	–1.6	60.1 – 90.6	4	–0.9997
Benzyl	2.04	5.9	28.5	0.4	79.8 – 107.7	4	–0.9995
<i>p</i> -Chlorbenzyl	0.983	2.8	24.4	–12.7	94.8 – 117.8	4	–0.9987
<i>p</i> -Nitrobenzyl	<0.1	–	–	–	–	–	–
<i>exo</i> -2-Norbornyl	7.84	2.3	29.7	6.3	70.9 – 100.65	4	–0.9982
<i>endo</i> -2-Norbornyl	1.96	5.6	28.9	1.6	79.8 – 108.4	5	–0.9990
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	563	1600	26.4	5.6	31.5 – 60.05	4	–0.9984
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl	149	430	27.0	4.8	40.6 – 69.4	4	–0.9966
Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl	26.0	75	26.3	–0.9	61.3 – 89.6	4	–0.9988
2-Methylbicyclo[2.2.2]oct-2-yl	878	2500	25.0	2.4	30.05 – 57.2	4	–0.9999

^{a)} Anzahl der gemessenen Einzelreaktionen. – ^{b)} Korrelationskoeffizienten der Eyring-Beziehung. – ^{c)} In Lit. ¹⁷⁾ wurde für die Ethylwanderung $\Delta H^\ddagger = 26.9$ und $\Delta S^\ddagger = -7.7$ gefunden und für die *tert*-Butylwanderung $\Delta H^\ddagger = 24.0$ und $\Delta S^\ddagger = -5.6$. Die *k*-Werte stimmen bis auf weniger als 10% Abweichung überein. – ^{d)} Die Genauigkeit von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger beträgt ca. 0.5 kcal · mol⁻¹ und 2 e.u. Die beiden Größen sind jedoch als Rechengrößen mit höherer numerischer Genauigkeit angegeben, damit *k* auf andere Temperaturen extrapoliert werden kann.

Tab. 14. Criegee-Umlagerung von 3 in Methanol bei 25 °C

R	$10^5 \cdot k_1$ s ⁻¹	$k_{rel.}$	$n^a)$	$r^b)$	$10^5 \cdot k_1^{c)}$ s ⁻¹
<i>p</i> -Methylbenzyl	2.68	10	8	0.9942	2.75
			7	0.9987	2.61
Benzyl	0.639	2	10	0.9997	0.641
			9	0.9968	0.636
<i>p</i> -Chlorbenzyl	0.271	≡ 1	8	0.9951	0.291
			7	0.9969	0.248
<i>exo</i> -2-Norbornyl	6.11	23	6	0.9999	6.11
			7	0.9998	6.11
<i>endo</i> -2-Norbornyl	2.97	11	7	0.9985	2.98
			7	0.9973	2.97

a) Anzahl der Meßkonzentrationen. – b) Korrelationskoeffizient bei Auftragung nach 1. Ordnung. – c) Geschwindigkeitskonstante der Einzelkinetik.

C. Isonitril-Nitril-Umlagerung ^{1b)}

Eine ca. $6 \cdot 10^{-2}$ M Lösung der Isonitrile wird in abgeschmolzenen Glasampullen bei definierter Temperatur umgelagert. Die Umlagerungsreaktion wurde IR-spektroskopisch unter Beobachtung der Isonitrilbande bei 2210–2230 cm⁻¹ analog B. 2. verfolgt. Da diese Bande eine nur geringe Halbwertsbreite hat, wurde das Gerät bei Aufnahme der Kinetik mit besonderer Sorgfalt auf die Maximaextinktion eingestellt. Ergebnisse s. Tab. 15.

Tab. 15. Isonitril-Nitril-Umlagerung in Hexadecan, $T = 200$ °C

R	$10^5 \cdot k_1$ s ⁻¹	$k_{rel.}$	$r^a)$
<i>exo</i> -2-Norbornyl	124	2.0	0.9991
<i>endo</i> -2-Norbornyl	102.5	1.7	0.9987
<i>endo</i> -2-Methyl- <i>exo</i> -2-norbornyl	88.4	1.4	0.9994
<i>exo</i> -2-Methyl- <i>endo</i> -2-norbornyl	62.1	≡ 1	0.9955

a) Korrelationskoeffizient bei Auftragung nach 1. Ordnung.

Produktanalysen

A. *Beckmann-Umlagerung* ^{1a)}: Durch Vergleich der UV-Spektren ausreagerter Lösungen von Oxim-pikraten in 1,4-Dichlorbutan mit Lösungen von *N*-Pikrylacetamiden kann geschlossen werden, daß die Umlagerung von 2 nach (1) i.a. in Ausbeuten von 90–100% erfolgt (s. auch Lit. ¹⁷⁾). Bei einigen wenigen Oxim-pikraten wie z. B. Pinakolonoxim-pikrat erfolgt Eliminierung unter Bildung von Acetonitril (diese Reaktion ist als Folgereaktion der Umlagerung zu verstehen ¹⁵⁾), das gaschromatographisch in Anteilen von ca. 70–90% bestimmt werden kann ¹⁷⁾). Die gaschromatographisch bestimmten Fragmentierungsanteile können jedoch nur als obere Grenze für den Fragmentierungsanteil betrachtet werden, da die Umlagerungsprodukte, die *N*-Pikrylacetamide, ebenfalls unter den GC-Bedingungen unter Bildung von Acetonitril thermolysieren (z. B. Abhängigkeit der Ausbeute an Acetonitril von der GC-Injector-Temperatur). Präparativ können die *N*-Pikrylacetamide in Ausbeuten um 50% als kristalline Reinsubstanz isoliert werden.

B. *Criegee-Umlagerung* ^{1c)}: Die Reaktionsprodukte der Umlagerung sind quantitativ bestimmt worden: *p*-Nitrobenzoesäure acidimetrisch in Ausbeuten von 89–101%, Aceton gravimetrisch

als 2,4-Dinitrophenylhydrazon in Ausbeuten von 82–95%, Alkohol (ROH) gaschromatographisch in 52–100% Ausbeute. Für R = Benzyl wird ein Teil des Alkohols verethert (ROCH₃), der dann in Ausbeuten von 14–125% (gaschromatographisch) vorliegt.

C. Isonitril-Nitril-Umlagerung^{1b)}: Die Produktanalyse erfolgt gaschromatographisch. In einem repräsentativen Beispiel wurden 2.5 mg *endo*-2-Methyl-*exo*-2-norbornylisonitril in 2 ml Hexadecan 7 Halbwertszeiten thermolysiert. Zu 0.4 ml der Lösung wurden 3.1 ml Tridecan als Standard gewogen. Nach Gaschromatographie auf einer Säule SE 30, 15%, 2 m bei 130°C Säulentemp. wurden unter Berücksichtigung der Flächenfaktoren als Isomerisierungsprodukt 82.5% Nitril und 5.6% nicht umgesetztes Isonitril bestimmt.

- ¹⁾ Aus den Dissertationen ^{1a)} H. Langhals, Univ. Freiburg 1974. – ^{1b)} G. Range, Univ. Freiburg 1979. – ^{1c)} E. Wistuba, Univ. Freiburg 1976.
- ²⁾ D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3863 (1949); S. Winstein, K. B. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber und J. Corse, ebenda **74**, 1113 (1952); C. J. Lancelot, D. J. Cram und P. v. R. Schleyer in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. III, S. 1347, Wiley-Interscience, New York 1972.
- ³⁾ R. Huisgen, J. Witte und I. Ugi, Chem. Ber. **90**, 1844 (1957); R. Huisgen, J. Witte, W. Jira, ebenda **90**, 1850 (1957).
- ⁴⁾ Siehe S. Winstein in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. III, S. 965, Wiley-Interscience, New York 1972.
- ⁵⁾ J. Kenyon und A. Campbell, J. Chem. Soc. **1946**, 25; H. P. Fischer, Helv. Chim. Acta **48**, 1279 (1965).
- ⁶⁾ T. Kashiwagi, K. Fujimori, S. Kozuka und S. Oae, Tetrahedron **26**, 3647 (1971).
- ⁷⁾ J. Casanova, N. D. Werner und R. E. Schuster, J. Org. Chem. **31**, 3473 (1966).
- ⁸⁾ E. S. Wallis und F. L. Lane, Org. Reactions **3**, 267 (1949).
- ⁹⁾ G. A. Olah und R. M. Schlosberg, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2726 (1968); V. Dyozmons, V. Staemmler und W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett. **5**, 361 (1970); W. A. Lathan, W. J. Here und J. H. Pople, Tetrahedron Lett. **1970**, 2699.
- ¹⁰⁾ H. E. Zimmermann, Acc. Chem. Res. **5**, 393 (1972); N. F. Phelan, H. H. Jaffé und M. Orchin, J. Chem. Ed. **44**, 626 (1967).
- ¹¹⁾ P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 699 (1967).
- ¹²⁾ ^{12a)} P. D. Bartlett, G. N. Fickes, F. C. Haupt und R. Helgeson, Acc. Chem. Res. **3**, 177 (1970). – ^{12b)} C. Rüchardt, Top. Curr. Chem. **88**, 1 (1980).
- ¹³⁾ R. Huisgen, I. Ugi, M. T. Assemi und J. Witte, Liebigs Ann. Chem. **602**, 127 (1957); R. Huisgen, J. Witte, H. Walz und W. Jira, ebenda **604**, 191 (1957).
- ¹⁴⁾ J. D. McCullough, D. Y. Curtin und I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. **94**, 874 (1972); P. Beak, J. Bonham und J. T. Lee, ebenda **90**, 1569 (1968).
- ¹⁵⁾ C. A. Grob, H. P. Fischer, W. Randenbusch und J. Zergenyi, Helv. Chim. Acta **47**, 1003 (1964).
- ¹⁶⁾ G. Fodor und S. Nagubandi, Tetrahedron **36**, 1279 (1980).
- ¹⁷⁾ H. P. Fischer und F. Funk-Kretschmar, Helv. Chim. Acta **52**, 913 (1969).
- ¹⁸⁾ Siehe C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. **6**, 251 (1966).
- ¹⁹⁾ E. Hedaya und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1661 (1968).
- ²⁰⁾ H. Guillemard, C. R. Acad. Sci. **144**, 141 (1907).
- ²¹⁾ S. C. Chan, B. S. Rabinovitch, J. Z. Bryant, L. D. Spicer, T. Fujimoto und S. P. Pavlou, J. Phys. Chem. **74**, 3160 (1970).
- ²²⁾ D. H. Liskow, C. F. Bender und H. F. Schäfer, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5179 (1972); P. Saxe, Y. Yamaguchi, P. Pulay und H. F. Schäfer III, ebenda **102**, 3718 (1980).
- ²³⁾ P. A. S. Smith, Org. React. **3**, 337 (1946).
- ²⁴⁾ Dissertation G. Müller, Univ. München 1962.
- ²⁵⁾ R. D. Bright und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **61**, 618 (1939).
- ²⁶⁾ B. Giese, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977).
- ²⁷⁾ Y. Okamoto und H. C. Brown, J. Org. Chem. **22**, 485 (1957).
- ²⁸⁾ H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

- 29) V. A. Stounte, M. A. Winnik und I. G. Cszimadia, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6388 (1974).
- 30) H. C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **6**, 377 (1973).
- 31) G. Dallinga und L. H. Toneman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 769 (1968).
- 32) J. P. Low, *Prog. Phys. Org. Chem.* **6**, 1 (1968).
- 33) S. Weiss und G. E. Lervi, *J. Chem. Phys.* **48**, 962 (1968).
- 34) D. C. Berndt und H. Shockett, *J. Org. Chem.* **29**, 916 (1964); s.a. H. P. Benecke und J. H. Wikel, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 289, für einen ähnlichen α -Alkyleffekt bei der Thermolyse von 1-Acetylimid-1-methyl-2-phenylpyrrolidin.
- 35) N. F. Phelan, H. H. Jaffé und M. Orchin, *J. Chem. Ed.* **44**, 626 (1967).
- 36) Siehe A. W. L. Jorgenson und L. Salem, *The Organic Chemistry Book of Orbitals*, Academic Press, New York, London 1973. Wir danken Herrn Dr. E. U. Würthwein für in diesem Zusammenhang durchgeführte MNDO-Berechnungen von Aceton, Acetonitril, Isocyanat- und Cyanid-Ion.
- 37) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 55. Aufl., CRC-Press, Cleveland, Ohio 1975.
- 38) I. Fleming, *Grenzb orbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979; K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag Berlin 1975; M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, *The PMO-Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975.
- 39) M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, p. 1. Academic Press, New York 1980.
- 40) Dissertation G. Wenke, Techn. Univ. 1970.
- 41) G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- 42) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5715 (1971).
- 43) O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 98 (1928); K. Alder und G. Stein, ebenda **514**, 197 (1934); J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. B. Bennett und R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3116 (1950); E. E. van Tamelen und M. Shamma, ebenda **76**, 2315 (1954); C. D. ver Nooy und C. S. Roudestoedt, ebenda **77**, 3583 (1955).
- 44) K. Alder und W. Günzel, *Chem. Ber.* **93**, 816 (1960).
- 45) C. Tegner, *Acta Chem. Scand.* **6**, 782 (1952); M. J. Jorgenson, *Org. React.* **18**, 1 (1970).
- 46) H. Langhals und C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **107**, 1245 (1974).
- 47) R. E. Bowman, *J. Chem. Soc.* **1950**, 322.
- 48) T. M. Patrick, E. T. McBee und H. B. Hass, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1135 (1946).
- 49) G. Erra, *Gazz. Chim. Ital.* **21**, 94 (1891).
- 50) G. Soliman und R. W. West, *J. Chem. Soc.* **1944**, 53.
- 51) S. P. McManus, *Diss. Abstr.* **26**, 703 (1965).
- 52) H. P. Fischer und C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **47**, 564 (1964).
- 53) V. Meyer und A. Janny, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15**, 1324 (1882).
- 54) A. Janny, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15**, 2778 (1882).
- 55) A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 4018 (1891).
- 56) O. Piloty und A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 3093 (1902).
- 57) P. W. Neber und A. W. Friedolsheim, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 109 (1926).
- 58) *Organikum*, VEB Verlag der Wissenschaften, 9. Aufl., Berlin 1970, S. 556.
- 59) A. Landis und C. A. van der Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5277 (1958).
- 60) ^{60a)} R. Criegee und H. Dietrich, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 135 (1948). — ^{60b)} H. Hook, S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **77**, 257 (1944).
- 61) L. Horner und L. Jürgens, *Angew. Chem.* **70**, 266 (1958).
- 62) P. D. Bartlett und C. Rüdhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1756 (1960).
- 63) G. Komppa und S. Beckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **512**, 172 (1934).
- 64) J. Nelles, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65**, 1345 (1932).
- 65) K. Alder und G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **514**, 225 (1934).
- 66) S. Beckmann, R. Schaber und R. Bamberger, *Chem. Ber.* **87**, 997 (1954).
- 67) I. Ugi, R. Meyr, M. Lipinski, F. Bodesheim und F. Rosendahl, *Org. Synthesis, Col. Vol.* **5**, 300 (1973).
- 68) *Lit.*⁵⁸⁾, S. 453.
- 69) K. Friedrich, private Mitteilung.
- 70) H. Böck, Dissertation, Univ. München 1968.