

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. ZANETTI & K. VOGLER, *Chimia* 22, 494 (1968).
- [2] PARKE, DAVIS & Co., Brit. Pat. 708703 (1954).
- [3] M. MATSUI & A. KOBAYASHI, Jap. Pat. 17228 (1960).
- [4] K. E. PFITZNER & J. G. MOFFATT, J. Amer. chem. Soc. 85, 3027 (1963).
- [5] K. EITER & E. SACKL, *Mh. Chem.* 83, 123 (1952).
- [6] L. M. LONG & H. D. TROUTMAN, J. Amer. chem. Soc. 71, 2473 (1949).
- [7] J. CONTROULIS, M. C. REBSTOCK & H. M. CROOKS, J. Amer. chem. Soc. 71, 2463 (1949).

104. Induktive und sterische Effekte bei der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung von Alkyl-ketoxim-pikryläthern

von H. P. Fischer und F. Funk-Kretschmar

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(11. XII. 68)

Summary. The rates of the BECKMANN-CHAPMAN rearrangement of the ketoximpicryl-ethers **1a-1k** in 1,4-dichlorobutane are correlated with parameters describing the bulk of the substituted groups R and R'. From regression analyses it is concluded that the relative rate constants are mainly controlled by steric contributions in the ground state, such as geminal interactions of R with R' and vicinal interactions of R' with O-X, and less by inductive effects.

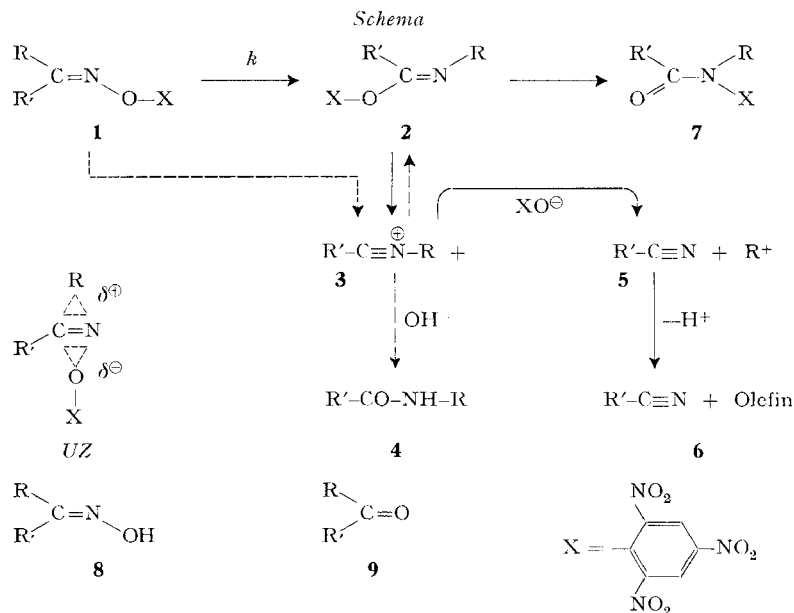
Conformational equilibria between (Z)- and (E)-isomers of N-alkyl-N-picryl-amids have been studied by NMR. in several solvents.

Relative Reaktionsgeschwindigkeiten von BECKMANN-Umlagerungen [1] [2] **1** → **4**, bzw. **1** → **6**, **1** → **7** (s. Formelschema), sind von der Natur der wandernden Gruppe R und der fixen Gruppe R' [3], der nucleofugen Aktivität der Gruppe OX [4] und der Polarität des Lösungsmittels [5] abhängig. Die Gruppen R und R' beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) durch Induktion, weil der Übergangszustand *UZ* der 1,2-Verschiebung kationischen Charakter aufweist [2] [6]. Neben polaren Effekten können Unterschiede in den RGK auch auf sterische Wechselwirkungen zwischen R und R' im Grundzustand zurückgeführt werden. Es ist unter anderem anzunehmen, dass abstossende Wechselwirkungen zwischen voluminösen Substituenten R und R' den R-C-R'-Winkel spannen [7] [8] [9], sodass die Energie des Systems gehoben wird¹⁾. Da diese Wechselwirkungen bei der Umlagerung **1** → **2**, bzw. **1** → **3** infolge topologischer Veränderungen nachlassen, können relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Umlagerung durch die sterischen Spannungen beeinflusst werden²⁾. Um semiquantitativ zu bestimmen, in welchem Ausmass die beiden genannten Effekte zur Reaktivität von **1** beitragen, wurde die Kinetik der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung [6] [12] der α -alkyl-substituierten Oxim-pikryläther **1a-1k** (X = Pikryl) in 1,4-Dichlorbutan systematisch untersucht. Eine Regressionsanalyse auf statistischer Basis sollte aufzeigen, ob die Logarithmen der relativen RGK eher von Parametern für die sterisch bedingten, geminalen Alkyl-Wechselwirkungen an

¹⁾ Zur Abhängigkeit der Energie eines Systems von der Winkelspannung bei Methanal vgl. [10].

²⁾ Der Effekt ist mit der Beschleunigung der Solvolyse stark verzweigter Alkylhalogenide gegenüber unverzweigten Alkylhalogeniden vergleichbar [11].

Doppelbindungen (z. B. von der Infrarot-Carbonyl-Streckschwingung $\bar{\nu}_{C=O}$ entsprechender Ketone [7] [8] [9] [10] [13] [14] [15]) und von Energieparametern für



- | | | |
|---|---|---|
| a | R = C ₂ H ₅ , | R' = CH ₃ |
| b | R = n-C ₄ H ₉ , | R' = CH ₃ |
| c | R = CH ₃ (C ₂ H ₅)CH, | R' = CH ₃ |
| d | R = (CH ₃) ₃ C, | R' = CH ₃ |
| e | R = (C ₂ H ₅) ₃ C, | R' = CH ₃ |
| f | R = (CH ₃) ₃ C, | R' = n-C ₄ H ₉ |
| g | R = (CH ₃) ₃ C, | R' = cyclo-C ₆ H ₁₁ |

- | | | |
|---|---|--|
| h | R = n-C ₄ H ₉ , | R' = n-C ₄ H ₉ |
| i | R = n-C ₁₇ H ₃₅ , | R' = n-C ₁₇ H ₃₅ |
| k | R = (CH ₃) ₃ C, | R' = C ₆ H ₅ |
| l | R = (CH ₃) ₂ CH, | R' = C ₆ H ₅ |
| m | R = CH ₃ , | R' = CH ₃ |
| t | R = H, | R' = CH ₃ |

sterische Reaktivitätshinderung (z. B. E_s-Werte [15]) abhängen, als von Substituentenkonstanten, welche induktive Effekte charakterisieren (z. B. σ^* [16]). Die Wahl eines aprotischen Lösungsmittels für solche Untersuchungen ist wegen der komplexen Solvationseffekte in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln notwendig [5] [17].

Aus mechanistischen Untersuchungen an analogen Systemen [2] [12] dürfte für die BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung der in Schema 1 dargestellte Reaktionsablauf zutreffen. Die Spaltung der N–OX Bindung und die 1,2-Verschiebung von R erfolgen synchron unter anchimerer Beteiligung von R im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Es ist einzig noch unklar, ob zuerst ein Iminoläther **2** oder ein Nitrilium-Ion **3** als Zwischenprodukt gebildet wird. In unpolaren Lösungsmitteln dürfte eine Isomerisierung **1** → **2** günstiger sein. Das Verhältnis der Ausbeuten der Umlagerungsprodukte **7** und der Fragmentierungsprodukte **6** hängt von den relativen Geschwindigkeiten der Schritte **2** → **7** (CHAPMAN-Umlagerung [18]), **3** → **5** und **2** ⇌ **3** (S_N1-Reaktion) ab. Nach bisheriger Erfahrung werden Nitrile und Folgeprodukte des Carboniumions R⁺ dann isoliert, wenn R⁺ als relativ stabiles Kation elektrofug aus **3** austreten kann (z. B. R⁺ = (CH₃)₃C⁺) [2] [19].

Resultate

1. *Allgemeines.* Die Oxime **8a–8k** wurden wie üblich aus den entsprechenden Ketonen **9a–9k** durch Umsetzung mit Hydroxylamin hergestellt. Die konfigurative Einheitlichkeit einiger Oxime ist aus der chemischen Verschiebung der OH-Signale ihrer NMR.-Spektren in Dimethylsulfoxid [20a] ersichtlich. Falls die Oximprotonen nicht austauschen bzw. eine intermolekulare H-Bindung eingehen, erscheinen die (*Z*)- und die (*E*)-Form³⁾ in scharfen, getrennten Signalen. Bei den Methyl-Ketoximen **8a–8e** sowie bei den entsprechenden Pikryläthern **1a–1e** unterscheiden sich geometrische Isomere durch die verschiedenen chemischen Verschiebungen der CH₃-Protonen in Deuterobenzol [20b]. Die Zuordnung der Signale ist in den Tabellen 3 und 6 zusammengefasst.

Die Pikryläther **1a–1k** wurden durch Umsetzen der Natrium- bzw. Kaliumsalze der entsprechenden Oxime mit Pikrylchlorid hergestellt und in den Fällen **1a–1c** bis zur konfigurativen Reinheit⁴⁾ umkristallisiert. Bei diesen nucleophilen aromatischen Substitutionen bilden sich zuerst tiefrote Meisenheimer Addukte [22], welche unter Austritt von Chloridionen in die Pikryläther übergehen. Dies zeigt sich in einer Farbänderung nach orange-gelb. Die Konfiguration der reinen Pikryläther folgt auf der Basis des MEISENHEIMER-Prinzips⁵⁾ aus der Struktur der Reaktionsprodukte nach der Umlagerung.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) wurden berechnet aus den kontinuierlich in einem Spektrophotometer Modell BECKMAN-DB mit thermostatisierter Zelle abgelesenen Absorptionsmaxima der Pikryläther zwischen 290 und 292 nm. Der Übergang der Pikryläther **1** in die Reaktionsprodukte **6** oder **7** kann an der Extinktionsabnahme⁶⁾ als Funktion der Zeit verfolgt werden. Die bei den verschiedenen Temperaturen ermittelten RGK erster Ordnung sowie die dazugehörigen Aktivierungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die bei 90° in 1,4-Dichlorbutan durch Umlagerungen gebildeten N-Alkyl-N-pikryl-amide **7** wurden isoliert. Die Ausbeuten und die Reaktionszeiten *T* für die präparativen Versuche sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Ausbeuten der durch Fragmentierung entstandenen Nitrile wurden direkt aus dem Reaktionsgemisch im Gas-Chromatographen bestimmt und die Nitrile durch Vergleich mit authentischen Produkten identifiziert. Die Pikryläther **1a**, **1b**, **1c**, **1h** und **1i** reagierten ausschliesslich unter CHAPMAN-Umlagerung zu **7a**, **7b**, **7c**, **7h** und **7i**, während bei wandernder *t*-Butyl-Gruppe (**1d**, **1e**, **1f** und **1g**) in der Regel 2–15% CHAPMAN-Produkt neben 85–95% Fragmentierung gefunden wurde. Die Struktur der CHAPMAN-Umlagerungsprodukte ist für die Konfigurationszuordnung der Oximderivate **1** wesentlich und wurde durch NMR.-Spektren gesichert (Tabellen 2, 3, 8). Ob R oder R' am C bzw. N steht, folgt aus den verschiedenen chemischen Verschiebungen der N–CH-Protonen (bei 3,6–4,4 ppm) und der O=C–CH-Protonen (bei 2,0–2,5 ppm).

³⁾ Zur Nomenklatur von geometrischen Isomeren an Doppelbindungen und der Verwendung der Präfixe (*Z*)- und (*E*)- vgl. [21].

⁴⁾ Die Kontrolle erfolgt mittels NMR.-Spektren in Deuterobenzol.

⁵⁾ Zum 'Antiumlagerungsprinzip' vgl. [1b].

⁶⁾ Zur Messtechnik vgl. [12].

Tabelle 1. *Kinetik der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung von Oxim-pikryl-äthern 1a-1k in 1,4-Dichlorbutan*

R	R'	Nr.	$k_{31,9^\circ}^a \cdot 10^5$	$k_{77,6^\circ}^a \cdot 10^5$	$k_{80,4^\circ}^a \cdot 10^5$	$k_{89,9^\circ}^a \cdot 10^5$	ΔH^{*d} (kcal/Mol)	ΔS^* (cal/grad)	ΔF^* (kcal/Mol)	k_{rel} (77,6°C)
C_2H_5	CH_3	1a	1,42	0,66	0,297		26,9	-7,7	29,6	1
$n-C_4H_9$	CH_3	1b	3,49	1,65	0,695		27,8	-3,2	29,0	2,3
$CH_3(C_2H_5)CH$	CH_3	1c		31,1		5,01	23,7	-7,3	26,3	104
$(CH_3)_3C$	CH_3	1d		50,4		7,97	24,0	-5,6	25,9	170
$(C_2H_5)_2C$	CH_3	1e		476		80,9	23,4	-2,9	24,4	1600
$(CH_3)_3C$	$n-C_4H_9$	1f		290		47,7	23,9	-2,4	24,7	980
$(CH_3)_3C$	cyclo- C_6H_{11}	1g		8742 ^c			21,6	-2,2	22,4	29400
$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$	1h		10,9		1,26	26,3	-4,1	27,7	13,4
$n-C_{17}H_{35}$	$n-C_{17}H_{35}$	1i		14,1		1,67	25,9	-4,8	27,6	15,0
$(CH_3)_3C$	C_6H_5	1k		67,9 ^b		3,78	25,2	-3,4	26,4	86,5

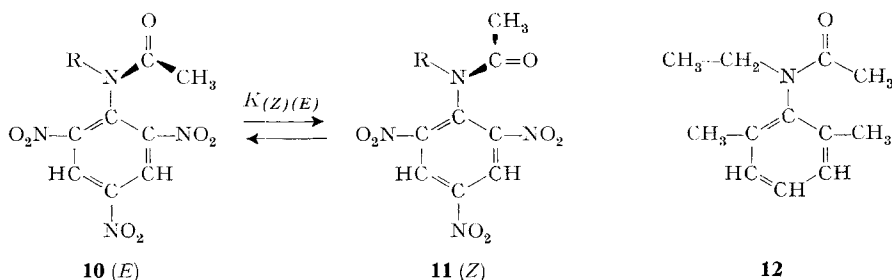
a) Die RGK sind Mittelwerte aus 2-5 Messungen (Einheit: s^{-1}).b) Bei $87,0^\circ$.

c) Extrapolierter Wert aus RG-Konstanten bei tieferer Temperatur:

$$k_{42,1^\circ} = 239 \cdot 10^{-5}, k_{23,7^\circ} = 89,5 \cdot 10^{-5}, k_{28,8^\circ} = 39,8 \cdot 10^{-5}, k_{49,4^\circ} = 15,0 \cdot 10^{-5}.$$

d) Die Aktivierungsenthalpien dürften auf ca. $\pm 0,5$ kcal/Mol, die Entropien auf ± 1 Entropieeinheiten genau sein. Diese Werte gelten bei $77,6^\circ$.

2. *Protonenresonanzspektren von N-Alkyl-N-pikryl-acetamiden* 7. Die NMR.-Spektren von **7a**, **7b**, **7c** und **7m** deuten auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen der (*E*)-Konformation **10** und der (*Z*)-Konformation **11** hin [23].



Bedingt durch die erschwerte Rotation um die Amid-C-N-Bindung [23] erscheinen für die Acetylprotonen zwei Singlette zwischen 2,26–2,42 ppm und zwischen 1,90–2,05 ppm (vgl. Tabellen 2 und 3). Bei **7a** ($R = C_2H_5$) sind ausserdem zwei überlagerte Quartette für die N-CH₂-Protonen um 3,5 ppm und zwei Triplette für die N-CH-CH₃-Protonen um 1,1 ppm mit ungleichen relativen Integrationswerten zu erkennen⁷⁾ (Figur 1). Die Zuordnung der Signale zu den Konformationen **10** und **11** erfolgte auf Grund der chemischen Verschiebung der Acetyl-Protonen [23g]. FISCHER-TAYLOR-HIRSHFELDER-Modelle zeigen, dass die Ebene der Amid-Gruppierung gegen die Benzolringebene verdreht und die Rotation um die Phenyl-N-Bindung stark gehindert ist⁸⁾. Die Acetyl-CH₃-Gruppe befindet sich in der (*E*)-Konformation **10** näher dem Benzolring als in der (*Z*)-Konformation, und ihr Signal wird im abschirmenden, induzierten Feld des aromatischen Ringes nach höheren Feldstärken verschoben als in der (*Z*)-Konformation **11** ($\Delta\delta_{CH_3} = \text{ca. } 0,3 \text{ ppm}$). Wie aus dem Integrationsverhältnis der O=C-CH₃-Signale hervorgeht, ist bei **7a** ($R = C_2H_5$) in CDCl₃ die (*Z*)-Konformation begünstigt (**10a**:**11a** = 33%:67%). Das (*Z*)/(*E*) Verhältnis verschiebt sich zugunsten der (*E*)-Konformation, wenn die Gruppe R voluminöser wird (Tabelle 2, $K_{(Z)/(E)}$). Bei **7d** ($R = C(CH_3)_3$) ist die (*E*)-Konformation energetisch so bevorzugt, dass nur noch ein O=C-CH₃-Signal bei 2,05 ppm beobachtet wird, während bei **7t** ($R = H$) die (*Z*)-Konformation stark begünstigt ist (O=C-CH₃-Signal nur bei 2,42 ppm). Die Konformationszuordnungen der N-CH₂-Quartette und der N-CH-CH₃-Triplette von **7a** sind in Tabelle 3 aufgeführt und sind in Übereinstimmung mit Zuordnungen bei anderen Amiden [23]. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen der N-CH₂-Protonen sind in Pentadeuterochlorbenzol umgekehrt als in CDCl₃. Dieses Verhalten ist mit spezifischen Solvatationseffekten von Amiden durch Benzol im Einklang, wie sie von HATTON & RICHARDS [26] vorgeschlagen wurden. Für die Lage des Gleichgewichtes **10** $\rightleftharpoons$ **11** beim Vergleich zweier N-Alkyl-N-pikryl-acetamide sind die relativen Wechselwirkungen zwischen R und dem Carbonylsauerstoff sowie zwischen R und der CH₃-Gruppe massgebend. Letztere sind wegen der grösseren Raumerfüllung der

⁷⁾ Die Aufspaltung wird bei N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-äthyl-acetamid **12** nicht beobachtet. Offenbar liegt bei **12** das Konformationsgleichgewicht sehr stark auf einer Seite [24].

⁸⁾ NMR.-Untersuchungen über die Phenyl-N-Rotationen vgl. [24] [25].

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Konformationsgleichgewichtskonstanten $K(Z)/(E)$ von *N*-Alkyl-*N*-pikryl-acetamiden **7** in $CDCl_3$ bei 30° (VARIAN A 60)

Amid	R	Lösungsmittel	δ (COCH) (Z)	(E)	$K(Z)/(E)$	ΔG^0 (kcal/Mol)	E_s	ΔG_x^0
7t	H	$CDCl_3$	2,42	-	>50	< -2,3	1,24	-
7t	H	CD_3COCD_3	2,31	-	>50			
7m	CH_3	$CDCl_3$	2,29	1,90	4,9	-0,96	0	1,70
7m	CH_3	CD_3COCD_3	2,26	1,90	2,0			
7a	C_2H_5	$CDCl_3$	2,32	2,00	2,0	-0,42	-0,07	1,75
7b	C_4H_9	$CDCl_3$	2,32	2,00	1,4	-0,21	-0,39	
7c	$CH(CH_3)C_2H_5$	$CDCl_3$	2,36	2,06	0,54	0,37	-1,13	2,15 ($CH(CH_3)_2$)
7d	$C(CH_3)_3$	$CDCl_3$	-	2,05	<0,02	>2,3	-1,54	>4

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen der Protonen von **7a** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$) in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Aromatische Protonen/s (E)	N-CH ₂ -q (Z)	N-CH ₂ -q (E)	CH ₃ -C s (Z)	CH ₃ -C u (E)	N-C-CH ₃ t (Z)	$K(Z)/(E)$ (30°)
C_6D_5Cl (30°)	8,45	3,34	3,48°	1,93	1,83	0,95	2,01
C_6D_5Cl (110°)	8,64	3,51		1,93		0,98	
$CDCl_3$ (30°)	9,10	3,80	3,68	2,32	2,00	1,28	2,01
$CDCl_3$ (70°)	9,10	3,77 b		2,28 b		1,19 b	
D_3CCOCD_3 (30°)	9,37	3,89	3,66	2,30	1,99	1,24	0,82
D_3CCOCD_3 (-60°)	9,37	3,86	3,64	2,34	1,99	1,26	0,82
D_3CSOCD_3 (30°)	9,36	3,75	3,53	2,26	1,90	1,13	0,75
D_3CSOCD_3 (120°)	9,28	3,65		2,04		1,05	
CD_3OD (30°)	9,30	3,85	3,67	2,33	2,02	1,22	0,89

°) Die kursiv gedruckten Zahlen geben das intensivere Signal an.

CH₃-Gruppe bedeutender [23g]. Die den Gleichgewichtskonstanten $K_{(Z)/(E)}$ entsprechenden ΔG^0 -Werte können als Basis einer empirischen Energieskala für vicinale Wechselwirkungen zwischen Alkylgruppen dienen. Die ΔG^0 -Werte verlaufen in erster Näherung parallel zu TAFT's sterischen Konstanten E_s [16] und zu ΔG_x^0 -Werten für Konformationsgleichgewichte am Cyclohexan [27] [28] (Tabelle 2).

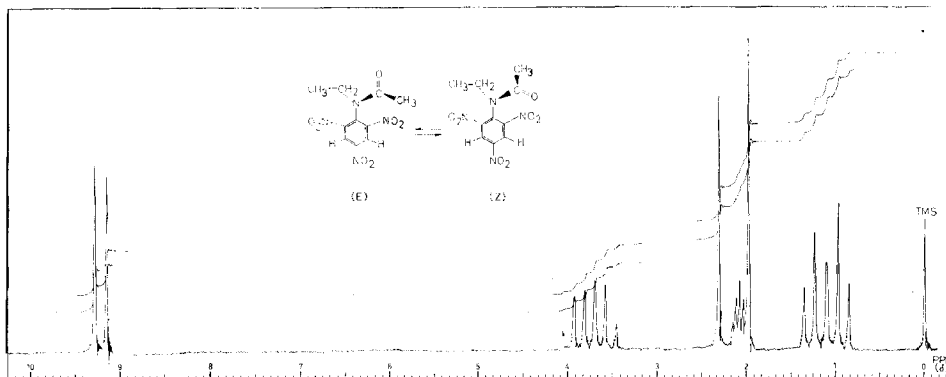


Fig. 1. Protonenresonanzspektrum von *N*-Äthyl-*N*-pikryl-acetamid bei 30° in Deuteroaceton

Bei 30° bilden die Signalpaare für die O=C-CH₃-, N-CH₂- und N-C-CH₃-Protonen von **7a** in der (*Z*)- und in der (*E*)-Konformation in allen verwendeten Lösungsmitteln scharf aufgelöste Singlette, Quartette und Triplette. In Deuteriochlorbenzol beginnen sich ihre Linien bei 45° zu verbreitern und fallen bei 72° zu breiten Linien zusammen. Ab 90° sind die Signale wieder scharf. Die Koaleszenztemperatur liegt um 60°. In Deuteriochloroform, Deuteroaceton und Deuterodimethylsulfoxid beginnt die Linienverbreiterung bei 50° (Koaleszenztemperatur ca. 70°). Beim Abkühlen von **7a** auf –60° in Deuteroaceton wurden keine weiteren Signalaufspaltungen festgestellt⁹⁾.

Die aromatischen Protonen erscheinen in unpolaren Lösungsmitteln (CDCl₃, C₆D₅Cl) in einem einzigen Signal. In polaren aprotischen Lösungsmitteln und in Deuteromethanol hingegen werden bei **7a–7c** erwartungsgemäss zwei Singlette mit den gleichen Integrationsverhältnissen wie bei den COCH₃-Protonen gefunden [23f]. Bei **7c** ist auch im Deuteroaceton nur noch ein Aromatensignal bei tieferer Feldstärke vorhanden, weil die (*Z*)-Konformation praktisch nicht mehr auftritt.

3. *Diskussion.* Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerungen von **1a–1k** in 1,4-Dichlorbutan bei 77,6° variieren bis zu einem Faktor von 30000, (s. Tabelle 1). Dies entspricht einer Differenz $\Delta\Delta G^*$ von zirka 7 kcal/Mol¹⁰⁾. Eine Geschwindigkeitserhöhung wird bei zunehmender Substitution und Verzweigung des α -Kohlenstoffatoms der wandernden Gruppe R und der fixen Gruppe R' festgestellt, wie die Vergleiche von k_{1a} mit k_{1b} , k_{1c} , k_{1d} und k_{1e} , bzw. von k_{1d} mit k_{1f} und k_{1g} oder von k_{1b} mit k_{1h} und von k_{1h} mit k_{1i} zeigen. Es stellt sich die Frage, ob es möglich ist, den Beitrag des polaren und des sterischen Effektes zu

⁹⁾ Die Aktivierungsenergie der (*E*) → (*Z*)-Isomerisierung von *N*-Methyl-*N*-pikryl-acetamid **7m** beträgt 19,2 kcal/Mol und für (*Z*) → (*E*) 21 kcal/Mol [23f].

¹⁰⁾ $\Delta\Delta H^*$ beträgt maximal 6 kcal/Mol (Tabelle 1).

diesen Reaktivitätsunterschieden mindestens semiquantitativ zu erfassen. Eine empirische Möglichkeit zur Abklärung dieses Problems besteht im Vergleich der Logarithmen der RGK der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung mit den Werten, welche die genannten Effekte verschiedener Substituenten beschreiben. Eine Beziehung zwischen $\log k$ und der Summe der TAFT'schen σ^* -Werte für R und R' [16] ist in Figur 2 dargestellt. Die einzelnen Punkte streuen stark um eine Gerade, deren Gleichung

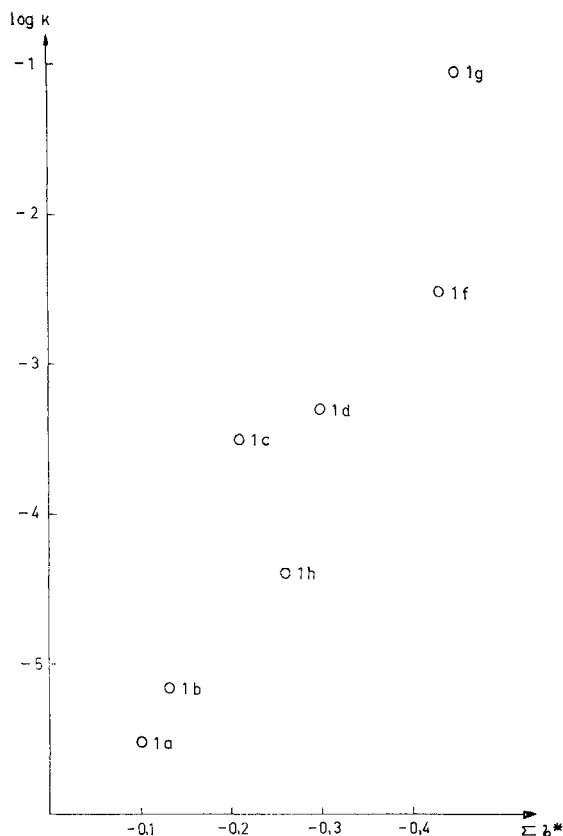


Fig. 2. Beziehung zwischen den Logarithmen der RG-Konstanten der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung von **1a–1h** in 1,4-Dichlorbutan und der Summe der TAFT'schen σ^* -Werte von R und R'

chung (1) mit der Standardabweichung s in Tabelle 4 enthalten ist¹¹⁾. Figur 3 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen $\log k$ -Werte von der Summe der TAFT'schen E_s -Werte [16] für R und R'. Die Beziehung ist besser als diejenige mit den σ^* -Werten (Tabelle 4, Gleichung (2)). Eine zwei-Parameter-, dreidimensionale, lineare Regressionsanalyse mit komputierter Korrektur durch σ^* gemäss Gleichung (3) (Tabelle 4) führt, wie durch Vergleich der Reststreuungen von (2) und (3) anhanden eines F -Test gezeigt werden kann, zu keiner signifikanten Verbesserung (vgl. Tabelle 4). Die E_s -

¹¹⁾ Statt σ^* -Werten könnten auch Gruppenelektro negativitäten [29] oder das Ionisationspotential von Alkylketonen als Mass für die polaren Effekte genommen werden. Diese Grössen verhalten sich linear zu den σ^* -Werten.

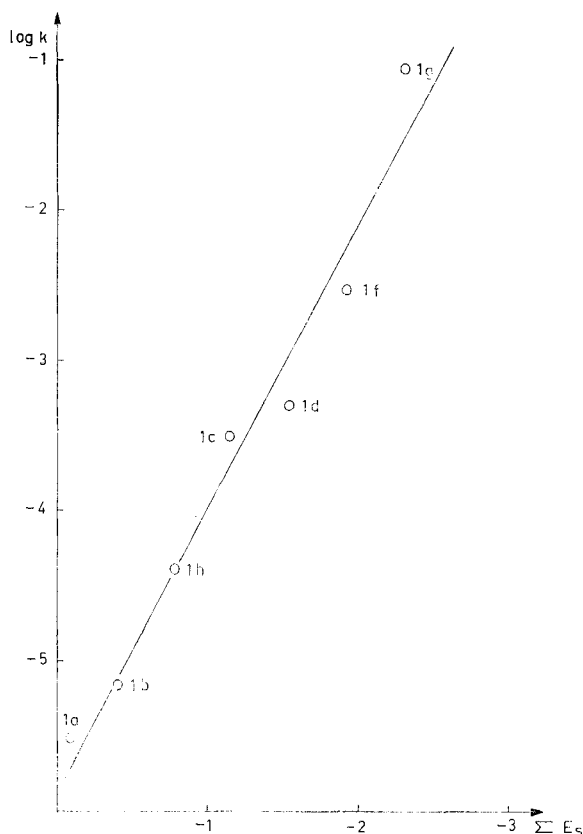


Fig. 3. Beziehung zwischen den Logarithmen der RG-Konstanten der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung von **1a–1h** in 1,4-Dichloräthan und der Summe der E_s -Werte von **R** und **R'**

Werte stammen aus kinetischen Daten der sauren Esterverseifung und beschreiben deswegen die geminale Dialkylwechselwirkung an einer Doppelbindung nicht korrekt. Als charakteristische Grössen für die sterische Beeinflussung der Reaktivität können sie jedoch in erster Näherung als Mass für das effektive Volumen einer Gruppe in unmittelbarer Umgebung eines Reaktionszentrums verwendet werden.

Geminale Dialkylwechselwirkungen zwischen **R** und **R'** an einer Doppelbindung (z.B. bei $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$) sollten sich in der Spreizung des $\text{C}-\text{OC}-\text{C}$ Winkels θ äussern. Wie HALFORD [9] gezeigt hat, scheint die Verschiebung der Carbonyl-Absorptionsbande $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ im IR.-Spektrum eines Ketons ein empfindliches Mass für die Grösse des Bindungswinkels θ zu sein (Gleichung (9))¹². Die mit der Spreizung des $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$

¹²) Der Einfluss von Alkylsubstituenten **R** und **R'** auf die Lage der Carbonyl-Streckschwingung $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ von $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ wurde von verschiedenen Autoren untersucht und deren Auswirkungen auf die Schwingungs-Übergänge diskutiert. Es scheint, dass die Abnahme von $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ bei erhöhter Alkylsubstitution (vgl. Tabelle 6) hauptsächlich auf die Aufweitung des Bindungswinkels θ zurückzuführen ist. Einflüsse polarer Eigenschaften von **R** und **R'** auf die Kraftkonstante k_0 der Scherenschwingung, Hyperkonjugationseffekte, Lösungsmittelleffekte und Störungen der gekoppelten Schwingungssysteme, scheinen von untergeordneter Bedeutung zu sein [7] [9] [13] [14] [15] [30] [31].

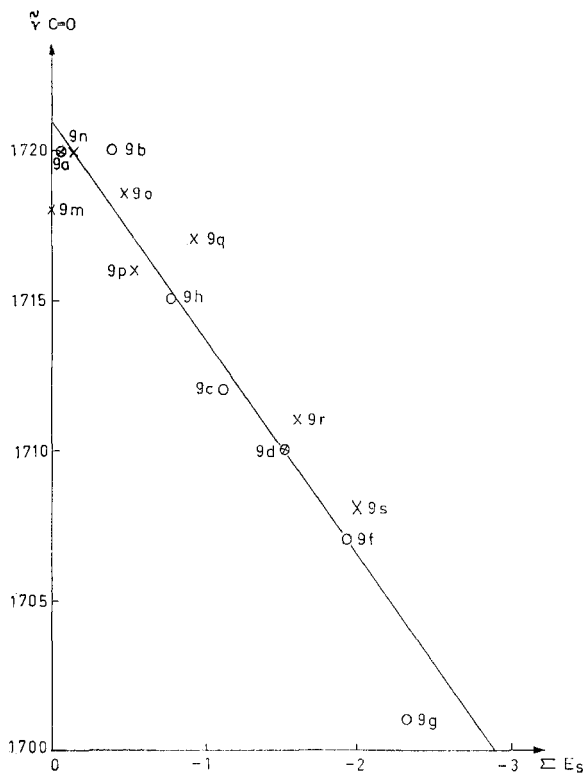


Fig. 4. Beziehung zwischen den Carbonylfrequenzen einiger Ketone in CCl_4 und E_s -Werten

9m: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; **9n:** $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; **9o:** $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; **9p:** $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; **9q:** $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; **9r:** $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; **9s:** $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

Winkels Θ verbundene Spannungsänderung V_θ kann angenähert durch Gleichung (10) zum Ausdruck gebracht werden.

$$\Theta = (1974 - \nu_{\text{C}=\text{O}})/2,2 \quad (9)$$

$$V_\theta = \frac{1}{2} \sum k_\theta (\Delta\Theta)^2 \quad (10)$$

V_θ Winkelspannung (BAEYER-Spannung)

k_θ Kraftkonstante der Scherenschwingung

$\Delta\Theta$ Abweichung vom Gleichgewichtswert des Bindungswinkels

Dass die Carbonylstreckfrequenz $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ auch mit dem wirksamen Volumen der substituierenden Gruppen R und R' zusammenhängt, wird durch die befriedigende lineare Beziehung zwischen $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ und der Summe der E_s -Werte für R und R' gezeigt [7] (Figur 4; Tabelle 4, Gleichung (4)). Der Signifikanztest zeigt, dass die Beziehung (4) besser linear ist als die Beziehung (5). Komputierte Korrektur der Beziehung (4) durch σ^* -Parameter führt zu keiner signifikanten Verbesserung (Tabelle 4, Gleichung (6)).

Falls für die Reaktivitätsunterschiede der Oximpikryläther **1a–1k** solche sterisch bedingten Spannungsunterschiede im Grundzustand mitverantwortlich sind, sollte eine lineare Beziehung zwischen der Carbonylstreckfrequenz $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ der Ketone und den $\log k$ der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung der entsprechenden Oximpikryläther **1a–1k** zu finden sein¹³⁾. Figur 5 zeigt, dass diese lineare Abhängigkeit (Tabelle 4,

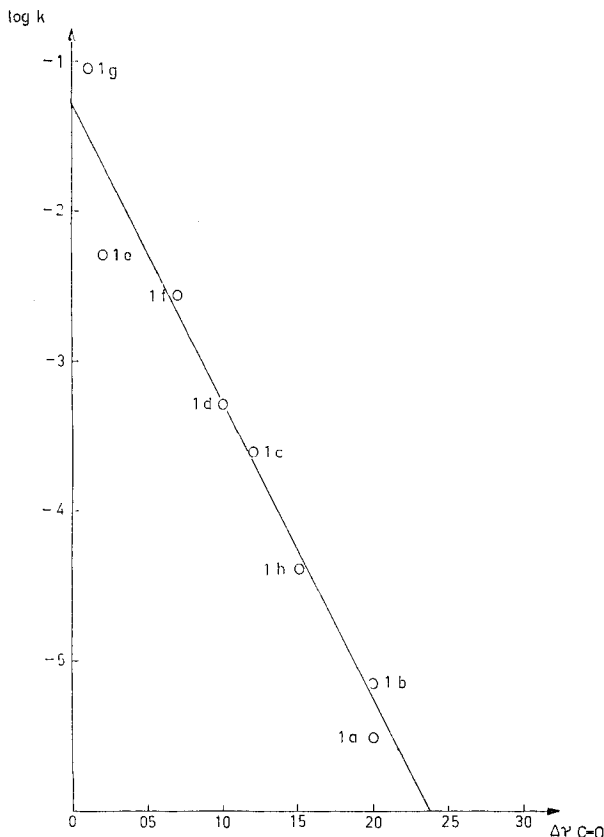


Fig. 5. Beziehung zwischen den Logarithmen der RG-Konstanten der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung von **1a–1h** in 1,4-Dichlorbutan und der Carbonylfrequenz $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ entsprechender Ketone

Gleichung (7)) besteht (Korrelationskoeffizient: $r = 0,9954$). Eine komputierte Korrektur durch induktive Beiträge führte nach linearer Regressionsanalyse zu Gleichung (8), Tabelle 4. Signifikanzanalysen zeigen, dass die Beziehung (7) besser ist als die Beziehung (1), und dass die Einführung der σ^* -Werte als Korrektur in (7) gemäss (8) keine Verbesserung herbeiführt. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die polaren Beiträge ΔE_{pol} im Verhältnis zu den sterischen Beiträgen ΔV_T klein

¹³⁾ Zwischen den $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ von Ketonen und den $\nu_{\text{C=N}}$ von Oximen besteht ein linearer Zusammenhang [32]. Es ist deshalb anzunehmen, dass die sterischen geminalen Dialkyleffekte für beide Systeme vergleichbar sind. Die Verwendung von $\bar{\nu}_{\text{C=N}}$ statt des $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ von Ketonen war bei den hier untersuchten Oximen wegen der komplexen Auswirkung der Oximassoziation [33] wenig geeignet.

Tabelle 4. Beziehungen zwischen den Logarithmen der RG-Konstanten ($\log k$) der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung von **1a–1i** in 1,4-Dichlorbutan und den E_s - bzw. σ^* -Werten von R und R' sowie zwischen $\log k$ und den Carbonylfrequenzen $\bar{\nu}_{C=O}$ von **9a–9i**

Nummer der Gleichung	Beziehung	Standardabweichung <i>s</i>
1	$\log k = -6,50 - 10,66 \Sigma \sigma^*$	0,60
2	$\log k = -5,81 - 1,86 \Sigma E_s$	0,30
3	$\log k = -5,66 + 1,85 \Sigma \sigma^* - 2,16 \Sigma E_s$	0,25
4	$\bar{\nu}_{C=O} = 1720,92 + 7,16 \Sigma E_s$	1,78
5	$\bar{\nu}_{C=O} = 1722,36 + 31,22 \Sigma \sigma^*$	3,81
6	$\bar{\nu}_{C=O} = 1719,41 - 13,83 \Sigma \sigma^* + 9,44 \Sigma E_s$	1,39
7	$\log k = -0,93 - 0,22 \Delta \bar{\nu}_{C=O}$	0,16
8	$\log k = -0,44 - 0,24 \Delta \bar{\nu}_{C=O} + 0,99 \Sigma \sigma^*$	0,13

F-Test Nullhypothese: die verglichenen Beziehungen sind nicht signifikant verschieden

Verglichene Beziehungen	<i>F</i> -Werte	Signifikanz [34]
1 und 2	4	<10%
2 und 3	1,5	>20%
5 und 4	4,59	< 5% ^{a)}
4 und 6	1,63	>20%
1 und 7	14	< 5% ^{a)}
7 und 8	1,5	>20%

^{a)} Die Nullhypothese wird verworfen, da die Beziehungen signifikant verschieden sind.

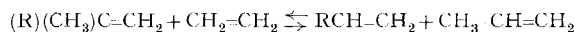
sein dürften (vgl. Gleichung (11)). Es kann deshalb der Schluss gezogen werden, dass die Geschwindigkeitsunterschiede der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung der untersuchten Ketoximpikrylätther im Wesentlichen sterischen Ursprungs sind und auf Unterschiede in den Spannungsenergie-Differenzen ΔH_{V_T} zwischen Grundzustand und Übergangszustand zurückzuführen sind¹⁴⁾.

Da die Molekeln im Übergangszustand die Geometrie und Konformationen mit den energetisch günstigsten Spannungszuständen annehmen können, dürften die sterischen Wechselwirkungen im geometrisch fixierten Grundzustand für die Reaktivitätsunterschiede verantwortlich sein¹⁵⁾.

Die Spannungsenergie V_T einer Molekel setzt sich aus den Beiträgen für die Bindungsstreckung V_r , der Winkelspannung V_θ , der Torsionsspannung V_ϕ und den

¹⁴⁾ Die Schlussfolgerung wird auch durch den Vergleich der RG-Konstanten von Methyl-substituierten und Phenyl-substituierten Oximpikrylätthern unterstützt. $k_{1d}/k_{1e} = 1,6$, $k_{1k}/k_{1l} = 6$ [12].

¹⁵⁾ Die Enthalpieänderungen ΔH^0 für die hypothetischen Gleichgewichte



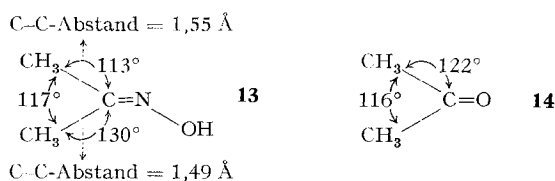
dürften neben anderen Faktoren ebenfalls von sterischen Effekten beeinflusst sein und können aus den Verbrennungswärmen $\Delta H_{C(298\text{ K})}$ [35] berechnet werden ($\Delta H_{298}^0(R = C_2H_5) = 1,03 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta H_{298}^0(R = (CH_3)_3C) = -1,00 \text{ kcal/Mol}$). Wegen des Nachlassens der geminalen Wechselwirkungen zwischen R und der CH_3 -Gruppe wird das Gleichgewicht bei voluminösen Gruppen R erwartungsgemäss nach rechts verschoben. Der Betrag $\Delta \Delta H_{298}^0 = 2,03 \text{ kcal/Mol}$ für die genannten Gruppen liegt in der Grössenordnung von ΔH^* für die Umlagerungen **1a** → **2a** bzw. **1d** → **2d**. Diese Übereinstimmung unterstützt die getroffenen Schlussfolgerungen.

Wechselwirkungen zwischen nicht direkt verbundenen Atomgruppierungen V_ϱ zusammen, vgl. Gleichung (12) [36] [37].

$$-RT \ln k/k_0 = \Delta AG^* = \Delta \Delta E_{\text{pol}} + \Delta \Delta V_T - RT \ln (\Pi Q)^{16)} \quad (11)$$

$$V_T = V_r(r) + V_\theta(\theta) + V_\phi(\phi) + V_\varrho(\varrho) \quad (12)$$

Da bisher noch keine minimalen Spannungsenergien V_T als Funktion der geometrischen Grössen r (Bindungslänge), θ (Bindungswinkel), ϕ (Diederwinkel) und ϱ (Abstand zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen) für Ketone oder Oxime berechnet wurden, können die einzelnen Spannungsbeiträge nur abgeschätzt werden. Aus den Carbonylfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ kann nach der HALFORD-Gleichung (9) und dem Hook'schen Gesetz (10) ¹⁷⁾ der Beitrag der Winkelspannung $\Delta \Delta V_\theta$ angenähert berechnet werden. Der Vergleich von **9a** mit **9g** zeigt, dass er im Maximum $\Delta \Delta V_\theta = 1,1$ kcal/Mol beträgt. Zu diesem Betrag sollte noch ein Betrag der vicinalen Wechselwirkungen zwischen der OX-Gruppe und dem fixen Substituenten R' addiert werden. Diese Wechselwirkung führt beim Acetonoxim **13**, verglichen mit Aceton **14** [39] zu einer beträchtlichen Spreizung des C-C-N-Winkels, wie folgende Daten einer Röntgenstrukturanalyse zeigen [40]:



Da die vicinalen Wechselwirkungen bei voluminösen Substituenten R' zunehmen, dürfte daraus ein weiterer Winkelspannungsbetrag von mindestens $\Delta \Delta V_\theta = 1$ kcal/Mol zu erwarten sein. Diese Anteile der relativen Winkelspannungsenergien reichen nicht aus, um die gefundenen Reaktivitätserhöhungen ($\Delta \Delta G^*_{\text{max}} = 7$ kcal/Mol, $\Delta \Delta H^*_{\text{max}} = 6$ kcal/Mol) zu interpretieren. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass noch Beiträge der Torsionsspannung $\Delta \Delta V_\phi$, welche zur Verminderung der Π -Bindungsenergie führen würden, und Wechselwirkungen zwischen nicht miteinander gebundenen Gruppen ($\Delta \Delta V_\varrho$), sowie Bindungsstreckspannungen ($\Delta \Delta V_r$) ¹⁸⁾ die Energieniveaus der Grundzustände beeinflussen. Das Überwiegen sterischer Einflüsse auf die Umlagerungsgeschwindigkeiten von Oximderivaten dürfte für die untersuchten Alkyl-ketoxim-pikryl-äther **1** zutreffen, nicht aber, wenn die wandernden und fixen Gruppen in α -Stellung elektronegativere Substituenten enthalten (wie bei der KUHARA-Umlagerung (fixe Gruppe R' = Alkoxy), TIEMANN-Umlagerung (R' = Dialkylamino) oder LOSSEN-Umlagerung (R' = -O-) [41]), oder wenn die α -Kohlenstoffatome nicht sp^3 hybridisiert sind (z.B. wandernde Gruppe R = Phenyl, Cyclopropyl usw. [2]). Der geringere induktive Beitrag zur Umlagerungsgeschwindigkeit von Alkylketoximderivaten überrascht nicht, da schon früher gezeigt wurde, dass im Übergangszustand

¹⁶⁾ Entropiebeitrag [38].

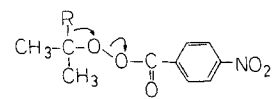
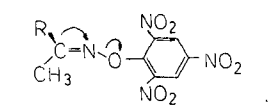
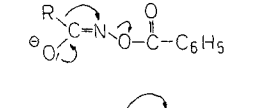
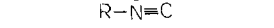
¹⁷⁾ $k_0 = 35$ cal/grad².

¹⁸⁾ Die Bindungslängen der beiden C-C-Bindungen bei Ketoximen weichen voneinander ab [40].

UZ weder auf der wandernden Gruppe R noch auf dem Oximkohlenstoffatom ein starkes Elektronendefizit gebildet wird [2].

Interessant ist auch der Vergleich der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Alkylgruppen bei verschiedenen Umlagerungen. Aus Tabelle 5 geht hervor, dass die relativen Wanderungstendenzen der Äthyl-, Isopropyl- (bzw. *sec*-Butyl-) und der *t*-Butylgruppe bei der CRIEGEE-Umlagerung [42] am unterschiedlichsten sind. Bei der BECKMANN-CHAPMAN-Umlagerung und der LOSSEN-Umlagerung [43] nehmen die relativen Geschwindigkeitsunterschiede ab, und bei der Isonitril-Nitril Isomerisierung [44], welche sterisch kaum beeinflusst ist, kehrt sich die Reihenfolge sogar um. Diese vergleichenden Reaktivitäten sind beim Überwiegen sterischer Effekte zu erwarten. Bei den Umlagerungen der Tabelle 5 sind allerdings auch die Ladungsdefizite in den Übergangszuständen verschieden, sodass auch variierende induktive Beiträge berücksichtigt werden müssen.

Tabelle 5. *Relative Wanderungsgeschwindigkeiten bei 1,2-Umlagerungen*

Umlagerung	R =	-C ₂ H ₅	-CH $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2(\text{H}, \text{CH}_3) \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	-C(CH ₃) ₃
		1	64	5100
		1	104	170
		1	14,9	12,0
		1	0,33	0,13

Experimenteller Teil

Die Smp. sind nicht korrigiert und wurden auf einem REICHERT-(AUSTRIA)-Smp.-Block bestimmt.

Für die Aufnahme der Elektronenspektren und für die UV.-spektrometrischen kinetischen Messungen wurde ein BECKMAN-Spektrophotometer DB-6 verwendet. Die $\lambda_{\max}$ sind in nm angegeben. Die IR.-Spektren wurden auf einem IR-121 PERKIN-ELMER-Spektrographen aufgenommen. Die Angaben *s*, *m*, *w* bedeuten approximative Intensitätsbezeichnungen (stark, mittel, schwach). Die Frequenzen $\bar{\nu}$ von wichtigen Absorptionsmaxima sind in cm⁻¹ angegeben und wurden nach FOOTE [45] bestimmt.

Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-High-Resolution-Spektrometer V-4300, 60 Mc, registriert. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Abkürzungen: *s* = Singlett, *d* = Dublett, *t* = Triplet, *q* = Quadruplett, *m* = Multiplett, *b* = breit, $J_{A,B}$ = Kopplungskonstante zwischen A und B in Hz (cps). Die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl stimmt mit den jeweils angegebenen Zuordnungen überein und ist in Klammern angegeben.

Die Verbrennungsanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Technisch-Chemischen Institutes der ETH Zürich durch Herrn REICHENBACH ausgeführt.

1. *Ketone und Oxime* (Daten der Oxime **8** s. Tab. 6). Die nicht käuflichen Ketone **9e**, **9f** und **9g** wurden nach der Methode von COOK & PARCIFAL [46] aus Alkylmagnesiumhalogeniden und Säurechloriden nach GRIGNARD in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid hergestellt.

3,3-Diäthyl-2-pentanon (**9e**) [47]. Aus 5,0 g (0,053 Mol) Methylbromid, 1,25 g (0,05 Mol) Magnesiumspänen und 4,05 g (0,052 Mol) Triäthyllessigsäurechlorid: 2,81 g **9e** (78% d. Th.), Sdp. 63°/13 Torr (Lit.: Sdp. 90°/60 Torr), $n_D^{25} = 1,4315$ (Lit. $n_D^{25} = 1,4318$), NMR.: 2,10 (3 H) s, 1,61 (6 H) q, 0,77 (9 H) t.

(E)-3,3-Diäthyl-2-pentanonoxim (**8e**) [47] wurde nach der Pyridinmethode [48] hergestellt. Ausbeute 78%. Smp. 101° (Lit.: Smp. 97–101° [47]) (aus Äthanol/Wasser).

2,2-Dimethyl-3-heptanon (**9f**) [49]. Aus 64,8 g (0,70 Mol) *t*-Butylchlorid, 24 g (0,99 Mol) Magnesiumspänen, 44,2 ml (= 44,9 g) (0,37 Mol) Valeriansäurechlorid und 600 mg Kupfer(I)-chlorid in 700 ml absolutem Äther: nach Destillation 35,6 g **9f** (67%), Sdp. 85–86°/9 Torr (Lit.: Sdp. 166°/745 Torr).

(E)-2,2-Dimethyl-3-heptanonoxim (**8f**) [50] wurde wie üblich [48] hergestellt. Aus 20,0 g **9f**: 17,2 g **8f** (77%), Smp. 58–59° (aus Hexan) (Lit.: Smp. 60° [50]).

$C_9H_{19}NO$ (157,24) Ber. C 68,74 H 12,18 N 8,91% Gef. C 68,50 H 11,93 N 9,01%

t-Butyl-cyclohexyl-eton (**9g**) [51]. Aus 27,8 g (0,30 Mol) *t*-Butylchlorid, 9,6 g (0,39 Mol) Magnesiumspänen, 20,0 g (0,136 Mol) Cyclohexylcarbonsäurechlorid und 200 mg Kupfer(I)-chlorid in 200 ml Äther: nach Destillation 20,0 g **9g** (80%), Sdp. 110–112°/10 Torr (Lit.: Sdp. 99–100°/20 Torr [51]).

Das Oxim ((E)-) **8g** wurde nach der Pyridinmethode [48] hergestellt. Ausbeute 71%, Smp. 173–174° im geschlossenen Rohr (aus Benzol/Pentan) (Lit.: sublimiert bei 152° [51]).

$C_{11}H_{21}NO$ (183,28) Ber. C 72,08 H 11,55 N 7,64% Gef. C 72,30 H 11,34 N 7,74%

2. Oxim-pikryläther **1** (analytische Daten s. Tab. 7)

A. *Natriumhydridmethode*. Zu einer Suspension von einem Mol-äquivalent mit Hexan gewaschenem Natriumhydrid (Suspension in Öl) in absolutem Äther wird ein Mol-äquivalent Oxim **8** gegeben. Unter Wasserstoffentwicklung geht das Oxim in das Natriumsalz über. Zu dieser Suspension werden nach ca. 30 Min. bei 0° 1,05 Mol-äqu. Pikrylchlorid in absolutem Äther gegeben. Wenn die tiefrote Farbe in gelb-orange übergegangen ist (nach 1–8 h), wird die Suspension filtriert und der Rückstand auf dem Filter mehrmals mit Äther gewaschen. Die gelbe Ätherlösung wird eingedampft und der Rückstand umkristallisiert.

Aus Acetonoxim wurde Acetonoxim-pikryl-äther erhalten, Smp. 119–120° (aus Äther/Pentan). Ausbeute 59%.

$C_9H_8N_4O_7$ (284,12) Ber. C 38,03 H 2,84 N 19,72% Gef. C 37,98 H 2,80 N 19,39%

Die Pikryläther von (Z)-Methyl-äthyl-ketoxim **1a**, (Z)-Methyl-butyl-ketoxim **1b**, (Z)-Methyl-s-butyl-ketoxim **1c**, Pinakolinoxim **1d** und Dibutylketoxim **1h** wurden nach dieser Methode hergestellt. Die Smp., λ_{max} , NMR.-Daten, Verbrennungsanalysen und Konfigurationszuordnungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

B. *Einphasige Kalium-t-butylatmethode* [12]. 1 Mol-äquivalent Kalium wird unter Stickstoff in absolutem *t*-Butanol aufgelöst und bei 0° nacheinander mit 1 Mol-äquivalent Oxim und 1 Mol-äquivalent Pikrylchlorid versetzt. Nachdem die tiefrote Färbung in Gelb übergegangen ist (4–10 Std.), wird das Gemisch auf Eis gegossen. Die abgenutzten Pikryläther werden bei 0° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet und darauf umkristallisiert.

Die Pikryläther von 3,3-Diäthyl-2-pentanonoxim **8e**, 2,2-Dimethyl-3-heptanonoxim **8f** und Stearonoxim **8i** wurden nach dieser Methode hergestellt.

C. *Zweiphasige Kalium-t-butylatmethode*. 1 Mol-äquivalent Kalium wird unter Stickstoff in absolutem *t*-Butanol (über CaH_2 und Kalium destilliert) gelöst. Nach Zugabe von einem Mol-äquivalent Oxim wird das *t*-Butanol abdestilliert und das kristallin zurückbleibende Kaliumoximat im Hochvakuum getrocknet. Zu einer Suspension dieses Kaliumoximats in absolutem Äther wird bei 0° eine Lösung von 1-Mol-äquivalent Pikrylchlorid in absolutem Äther getropft. Wenn die

Tabelle 6. Daten der Oxime 8

$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{C}=\text{N} \diagdown \text{OH} \\ \text{R}' \diagdown \text{C}=\text{N} \diagup \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{C}=\text{N} \diagdown \text{OH} \\ \text{R}' \diagdown \text{C}=\text{N} \diagup \text{OH} \end{array}$		Relativer Anteil der isomeren Oxime in %		δ_{OH} (ppm) in Dimethylsulfoxid		δ_{CH_3} (ppm) in Benzol		Carbonylfrequenz der Ketone 9 R-CO-R' in CCl_4 $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})	
R	R'	Nr.	(E)	(Z)	(E)	(Z)	(E)	(Z)	(E)	(Z)	
C_2H_5	CH_3	8a	79	21	10,14 [17]	10,06 [17]	1,77	1,68 ^{c)}			1720 ^{b)}
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	8b	76	24	10,12	10,06	1,78	1,68			1720
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}$	CH_3	8c	93	7	10,12	10,05	1,76	1,66			1712
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CH_3	8d	99	1	10,21 [17]		1,82	(1,68)			1710 ^{c)}
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}$	CH_3	8e	100	a)	breit		1,81				1702
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	8f	100	a)	10,11						1707
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	cyclo-C ₆ H ₁₁	8g	100	a)	9,94						1701
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	8h			breit						1715 ^{d)}
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$	8i									1714
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	C_6H_5	8k		100		10,27					

a) Für das Vorliegen eines (Z)-Isomeren gibt es keine spektroskopischen Hinweise.

b) 1721 [45], 1720 [30], 1720,5 [7], 1722 [13], 1721 [14].

c) 1710 [45] [7], 1709 [14].

d) 1717 [30].

e) Die chemische Verschiebung der CH_2 -Quartette unterscheidet sich ebenfalls: (E): 2,03 ppm, (Z): 2,32 ppm.

Tabelle 7. Oxim-pikryl-äther **1**

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \quad \text{O}-\text{X}$		Herstellung der Pikryläther ^{a)}				Verbrennungsanalysen gefunden in %		
R	R'	Nr.	Method	Ausbeute	Smp.	C	H	N
C ₂ H ₅	CH ₃	1a	A	65%	105–107° (Äther/Pentan)	40,48	3,83	18,31
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	1b	A	70%	55–57°	44,18	4,29	17,21
CH ₃ (C ₂ H ₅)CH	CH ₃	1c	A	61%	80–82° (Äther/Pentan)	44,22	4,35	17,37
(CH ₃) ₃ C	CH ₃	1d	A	58%	79–81° (Äther/Pentan)	43,92	4,29	17,04
(C ₂ H ₅) ₃ C	CH ₃	1e	B ^{a)}	71%	89–90° (Äther)	49,08	5,60	15,11
(CH ₃) ₃ C	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1f	B ^{a)}	49%	52–54° (Hexan)	49,07	5,67	15,43
(CH ₃) ₃ C	cyclo-C ₆ H ₁₁	1g	C ^{b)} c)	28%	65–67° (Äther/Pentan)	51,93	5,83	14,09
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1h	A	55%	d)	49,06	5,57	15,17
<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	1i	B ^{a)}	65%	42–43° (Pentan)	67,38	10,07	7,49
(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	1k	[12]		105–106°	[12]		

Verbrennungsanalysen berechnet in %			λ _{max} (in Dioxan)	δCH ₃ (ppm) (in Benzol)		Umlagerung in 1,4-Dichlorbutan		Reaktions- zeit <i>t</i> (Std.)
C	H	N	in nm	(E)	(Z)	% 7 (Chapman)	% 6 (Nitrile)	
40,27	3,38	18,79	290	1,60 ^{f)}	1,39 ^{g)}	71%	0	80
44,17	4,33	17,17	290	1,69	1,38 ^{g)}	91%	0	72
44,17	4,33	17,17	290	1,70		97%	0	5
44,17	4,33	17,17	291	1,72		14%	81% Acetonitril	5
48,91	5,47	15,21	291	1,72		3%	91% Acetonitril	4
48,91	5,47	15,21	291			12% ^{h)}	82% Valeronitril	
51,77	5,62	14,21	293			14%	78% Cyclohexylcyanid	0,5
48,91	5,47	15,21	290			96%	0	24
67,17	9,90	7,64	291			91% ⁱ⁾	0	24
			295			[12]	85% Benzonitril	5

a) Die Natriumhydridmethode ergab zu schlechte Ausbeuten.

b) Die Methode A und B ergaben schlechte Ausbeuten.

c) Der Pikryläther ist sehr instabil und zersetzt sich rasch, schon bei Zimmertemperatur.

d) Wird bei 0° fest. Reinigung durch Tieftemperaturkristallisation.

e) Acetonoxim-pikryl-äther wurde hergestellt, zersetzte sich aber unter den Umlagerungsbedingungen zu einem schwarzen Teer. Die Kinetik wurde aus diesem Grund nicht untersucht, da Komplikationen bei den photometrischen Messungen auftraten.

f) Chemische Verschiebungen der CH₂-Quartette: (E): 1,60, (Z): 2,16.

g) Bei der Herstellung der Pikryläther **1a** und **1b** aus dem Oxim-Isomerenmisch entstanden die (E)-Isomeren im Überschuss. Sie wurden durch fraktionierte Kristallisation gereinigt.

h) Neben **7f** entstand in ca. 5% Ausbeute ein nicht aufgeklärtes Produkt.

i) Neben **7i** entstand in ca. 5% Ausbeute ein Produkt mit einem Rf-Wert von 0,32.

tiefrote Farbe nach Gelb umgeschlagen ist, wird die Suspension filtriert und der Rückstand auf dem Filter mit absolutem Äther gewaschen. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Nach dieser Methode wurde **8g** in **1g** übergeführt.

3. Umlagerung der Oximpikryläther in 1,4-Dichlorbutan

3.1. Untersuchung der CHAPMAN-Umlagerungsprodukte **7**. 200–600 mg Pikryläther **1a–1i** wurden *t* Stunden bei 90° in 1,4-Dichlorbutan erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die flüchtigen Komponenten bei 11 Torr und 70° im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der braune Rückstand

wurde in Methylenchlorid aufgenommen und die Methylenchloridextrakte wurden mit 2N Soda-lösung gewaschen. Die gelben Niederschläge von Natriumpikrat, welche bei fragmentierenden Verbindungen ausfielen, wurden abfiltriert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Rückstände (rohe CHAPMAN-Umlagerungsprodukte **7**) wurden umkristallisiert und die NMR.-Spektren aufgenommen. Die Rohprodukte **7b**, **7h** und **7i** wurden an Silicagel chromatographiert (Eluierung in 10 ml-Fractionen mit einem Hexan/Aceton-Gemisch 60:40 Vol.). Die Produkte **7** wurden in der Regel in den ersten zehn Fractionen eluiert. Die reinen Fractionen wurden eingedampft und der Rückstand umkristallisiert.

Smp., Verbrennungsanalysen und spektroskopische Daten der N-pikrylamide **7a**, **7b**, **7c**, **7d**, **7f**, **7h** und **7i** sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Reinheit der N-pikrylamide wurde mittels Dünnschichtchromatographie auf Silicagel G geprüft. Laufmittel Benzol/Aceton 40:60 Vol., Rf-Werte: **7a**: 0,38; **7b**: 0,51; **7c**: 0,46; **7d**: 0,68; **7e**: 0,71; **7f**: 0,67; **7g**: 0,39; **7h**: 0,73; **7i**: 0,73.

3.2. Untersuchung der Fragmentierungsprodukte. 50 mg Pikryläther **1a–1k** wurden in 1 ml 1,4-Dichlorbutan in einer Pyrexampulle *t* Stunden auf 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 2 µl der Lösung in einem PERKIN-ELMER-Gas-Chromatographen, Modell 154 auf einer 2,7 m langen, 4 mm dicken Säule, welche mit 10% Polyoxyäthylenmonostearat auf Chromosorb W beschickt war, bei 50°, bzw. 100° und 1 Atm. Heliumdruck aufgetrennt. Nach der Umlagerung von **1a**, **1b**, **1c**, **1h** und **1i** wurden keine Nitrile (Acetonitril, Valeronitril, Isovaleronitril oder Stearylnitril) nachgewiesen. Nach der Umlagerung von **1d** und **1e** wurde Acetonitril (Säulentemperatur 50°), nach der Umlagerung von **1f** Valeronitril (Säulentemperatur 100°), nach der Umlagerung von **1g** Cyclohexylcyanid (Säulentemperatur 100°) und nach der Umlagerung von **1k** Benzonitril (Säulentemperatur 100°) identifiziert. Trimethylacetonitril war in keinem der untersuchten Fälle nachweisbar. Zur quantitativen Bestimmung der Nitrilausbeute wurden zu 0,100 ml Reaktionslösung 0,100 ml einer eingestellten Lösung eines internen Standards (ca. 1 mg Nitril in 0,1 ml 1,4-Dichlorbutan) gegeben und das Gemisch im Gas-Chromatographen analysiert. Der prozentuale Nitrilgehalt der Reaktionslösung wurde durch Vergleich mit dem internen Standard durch Integration der Flächen unter den Piken bestimmt. Als interne Standards wurden jeweils Nitrile mit verschiedenen Retentionszeiten verwendet: Zum Nachweis von Acetonitril wurde als interner Standard Valeronitril eingesetzt, für Cyclohexylcyanid Benzonitril und umgekehrt. Die Nitrilausbeuten sind in Tabelle 7 angegeben.

Retentionszeiten: Acetonitril 60 s (50°), 19,2 s (100°); Trimethylacetonitril 83 s (50°), 26,4 s (100°); Valeronitril 384 s (50°), 69,6 s (100°); 1,4-Dichlorbutan 1120 s (50°), 149 s (100°), 30 s (270°)²⁰; Cyclohexylcyanid 310 s (100°); Benzonitril 437 s (100°); Stearylnitril 210 s (270°)²⁰.

3.3. Kinetische Messungen. Für die UV.-spektrophotometrischen kinetischen Messungen wurden 0,1–0,2 mg Pikryläther in 3 ml 1,4-Dichlorbutan in einer 1 cm Suprasil-Quarzelle mit Stopfen gelöst.

Das Absorptionsmaximum der Pikryläther bei 291 nm zeigte in diesen Konzentrationen einen Extinktionswert *E* zwischen 0,5 und 0,9. Die Zelle wurde in einen thermostatisierten Küvettenhalter gestellt und die Abnahme der Extinktion kontinuierlich auf einem dem UV.-Spektrophotometer angeschlossenen Schreiber registriert. In der Regel wurde die Extinktionsabnahme während vier Halbwertszeiten verfolgt. Die Berechnung der RG-Konstanten 1. Ordnung *k* erfolgte entweder nach [52] oder mit Hilfe eines Computerprogrammes für nicht lineare Regressionsanalysen nach dem Iterationsverfahren mit externer Funktion²¹) (12). *k* und *E* wurden als Variablen iteriert. Die Aktivierungsgrößen *ΔE*, *ΔH**, *ΔS** und *ΔF** wurden nach den üblichen Methoden aus dem ARRHENIUS-Gesetz und den Gleichungen (13)²²) mit einem Computerprogramm für lineare Regression berechnet. Mit dem gleichen Programm wurden auch die Regressionsgeraden in Fig. 1–Fig. 4 berechnet. Zur Berechnung der Regressionsgeraden der Dreiparametergleichungen (3), (6) und (8) in Tabelle 4 wurde das nichtlineare Regressionsprogramm mit externer Funktion verwendet.

$$E_t = E_\infty + (E_0 - E_\infty) e^{-kt}. \quad (12)$$

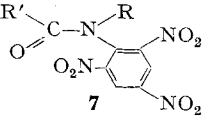
²⁰) Auf 10% Siliconummi SE 30 auf Chromosorb W.

²¹) Teile des Computerprogrammes wurden von KAISER [53] entwickelt.

²²) Gleichung (13): $k = A e^{-\Delta E/RT}$; ΔS^* (in cal/grad) = 4,576 (log *A* – log *T*) – 49,2; $\Delta H^* = \Delta E - RT$; $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$.

Einige RG-Konstanten wurden durch nichtkontinuierliche Messungen kontrolliert. Eine Lösung von 3 mg Pikryläther in 50 ml 1,4-Dichlorbutan wurde im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Proben von 3 ml wurden in Intervallen entnommen und die Extinktion der Proben bestimmt. Die nach dieser Methode ermittelten RG-Konstanten stimmten mit jenen aus kontinuierlich durchgeführten Serien überein.

Tabelle 8. *N*-Pikrylamide **7**

		Nr. Smp.	Verbrennungsanalysen						
R			gefunden (in %)			berechnet (in %)			
R	R'			C	H	N	C	H	N
C ₂ H ₅	CH ₃	7a	120–122° (Aceton/Pentan)	40,10	3,40	18,71	40,27	3,38	18,79
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	7b	105–106° (CHCl ₃ /Hexan)	44,15	4,36	16,92	44,17	4,33	17,17
CH ₃ (C ₂ H ₅)CH	CH ₃	7c	112–114° (Äther/Pentan)	44,34	4,43	17,32	44,17	4,33	17,17
(CH ₃) ₃ C	CH ₃	7d	153–155° (Äther/Pentan)	44,22	4,31	17,13	44,17	4,33	17,17
(CH ₃) ₃ C	<i>n</i> -C ₄ H ₉	7f	141–142° (Äther/Pentan)	48,84	5,50	15,02	48,91	5,47	15,21
(CH ₃) ₃ C	cyclo-C ₆ H ₁₁	7g	122–123° (Äther/Pentan)	52,79	5,73	14,62	51,77	5,62	14,21
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	7h	51–53° (Äther/Pentan)	49,07	5,46	15,07	48,91	5,47	15,21
<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	7i	45–47° (Äther/Pentan)	67,26	9,97	7,66	67,57	9,90	7,64

NMR.-Spektren in CDCl₃ bei 30° (in ppm) O

Aryl-H	–N–CH ₂ –	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{–C–CH}_2\text{–} \end{array}$	Alkylreste
9,07/2H/s	3,68 und 3,79/2H/2q	1,99 und 2,32/3H/2s ^e)	1,02 und 1,22/3H/2t(CH ₃)
9,09/2H/s	3,6/2H/b	2,00 und 2,32/3H/2s	0,92/3H/b(CH ₃) 1,35/4H/b(CH ₃)
9,07/2H/s ^a)	4,3/1H/b	2,06 und 2,36/3H/2s ^c)	0,95/6H/b(CH ₃) 1,5/2H/b(CH ₃)
8,90/2H/s ^b)	–	2,02/3H/s ^d)	1,29/9H/s(CH ₃)
8,92/2H/s ^b)	–	2,09/2H/m	1,32/9H/s(CH ₃)
9,04/2H/s	3,6/2H/b	2,51/2H/b	0,9/ b(CH ₃) 1,4/ b(CH ₃)
9,07/2H/s	3,58/2H/b	2,45/2H/b	0,87/ b(CH ₃) 1,28/ b(CH ₃)

^a) In Deuteroaceton: 9,20 und 9,29 ppm.^b) In Deuteroaceton: 9,29 ppm (1 Singlett).^c) In Deuteroaceton: 2,00 und 2,31 ppm.^d) In Deuteroaceton: 2,01 ppm.^e) Die kursiv gedruckten Zahlen geben das intensivere Signal an.

Diese Arbeit wurde durch Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG (Projekt Nr. 3611) und von Herrn Prof. H. ZOLLINGER unterstützt. Dem Computerzentrum der ETH sei für die kostenlos zur Verfügung gestellte Rechenzeit und Herrn Dr. P. MOSER (Laboratorium für Molekularbiologie, ETH) für Programmierbeiträge gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) P. A. S. SMITH in «Molecular Rearrangement» von P. DE MAYO, S. 483, London 1963. –
b) L. G. DONARUMA & W. Z. HELDT, «Organic Reactions», Vol. 11, S. 1, London 1960.
- [2] C. A. GROB, H. P. FISCHER, W. RAUDENBUSCH & J. ZERGENYI, *Helv.* **47**, 1003 (1964).
- [3] H. P. FISCHER, *Helv.* **48**, 1279 (1965).
- [4] H. P. FISCHER & C. A. GROB, *Helv.* **46**, 936 (1963).
- [5] H. P. FISCHER, *Tetrahedron Letters* 1968, No. 3, 285.

- [6] a) R. HUISGEN, J. WITTE & W. JIRA, *Chem. Ber.* **90**, 1850 (1957). – b) R. HUISGEN, J. WITTE, H. WALZ & W. JIRA, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 191 (1957). – c) A. W. CHAPMAN & C. C. HOWIS, *J. chem. Soc.* **1933**, 806.
- [7] K. J. MORGAN & N. UNWIN, *J. chem. Soc.* **1967**, 1336 (B).
- [8] P. VON R. SCHLEYER & R. D. NICHOLAS, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 182 (1961).
- [9] J. O. HALFORD, *J. chem. Physics* **24**, 830 (1956).
- [10] R. E. DAVIS, A. OHNO & D. GROSSE, *Tetrahedron* **23**, 1015, 1029 (1967).
- [11] E. L. ELIEL, «*Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*», S. 453, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [12] R. HUISGEN, I. UGI, M. T. ASSEMI & J. WITTE, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 127 (1957).
- [13] D. COOK, *Canad. J. Chemistry* **39**, 31 (1961).
- [14] M. HIROTA, T. HAGIWARA & H. SATONAKA, *Bull. chem. Soc. Jap.* **40**, 2439 (1967).
- [15] R. ZBINDEN & H. K. HALL, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1215 (1960).
- [16] R. W. TAFT in «*Steric Effects in Organic Chemistry*», Ed. M. S. NEWMAN, Kap. 13, J. WILEY, New York 1956.
- [17] H. P. FISCHER, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [18] J. W. SCHULENBERG & S. ARCHER, *Organic Reactions*, **14**, 1 (1965).
- [19] H. P. FISCHER & C. A. GROB, *Helv.* **51**, 153 (1968).
- [20] a) G. G. KLEINSPAHN, J. A. JUNG & S. A. STUDNIARZ, *J. org. Chemistry* **32**, 460 (1967). – b) G. STOMP, W. J. WECHTLER, *Chemistry & Ind.* **1962**, 41; E. LUSTIG, *J. physic. Chemistry* **65**, 491 (1961).
- [21] J. E. BLACKWOOD, C. L. GLADYS, K. L. LOENING, A. E. PETRARCA, J. E. RUSH, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 509 (1968).
- [22] P. CAVENG & H. ZOLLINGER, *Helv.* **50**, 861 (1967).
- [23] a) G. BINSCH, The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic NMR. in «*Topics in Stereochemistry*», Ed. N. L. ALLINGER, E. ELIEL, Vol. 3, Interscience Publ., New York 1968. – b) L. A. LA PLANCHE & M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3728 (1963). – c) M. T. ROGERS & J. C. WOODBREY, *J. physic. Chemistry* **66**, 540 (1962); *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 13 (1962). – d) H. S. GUTOWSKY, J. JONAS & T. H. SIDALL III, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4300 (1967). – e) R. C. NEUMANN & V. JONAS, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1970 (1968). – f) J. A. WEIL, A. BLUM, A. H. HEISS & J. K. KINNAIRD, *J. chem. Physics* **46**, 3132 (1967). – g) H. KESSLER & A. RIEKER, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 57 (1967).
- [24] T. H. SIDALL, III, & C. A. PROHASKA, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1172 (1966).
- [25] J. HEIDBERG, J. A. WEIL, G. A. JANUSONIS & J. K. ANDERSON, *J. chem. Phys.* **41**, 1033 (1964).
- [26] J. V. HATTON & R. E. RICHARDS, *Mol. Physics* **3**, 243 (1960); **5**, 139 (1962).
- [27] J. A. HIRSCH, Table of Conformational Energies – 1967, «*Topics in Stereochemistry*», N. L. ALLINGER & E. ELIEL, Vol. 1, Interscience Publ., New York 1967.
- [28] H. P. FISCHER, *Tetrahedron Letters*, 1968, Nr. 40, 4289.
- [29] D. G. O'SULLIVAN & D. W. SADLER, *J. chem. Soc.* **1957**, 4144.
- [30] N. FUSON, M. JOSIEN & E. M. SHELTON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2526 (1954).
- [31] a) P. D. BARTLETT & M. STILES, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2806 (1955). – b) M. LILIER, *Spectrochimica Acta* **23A**, 139 (1967). – c) C. N. R. RAO & R. VENKATARAGHAVAN, *Canad. J. Chemistry* **39**, 1757 (1961). – d) H. W. THOMPSON & D. A. JAMESON, *Spectrochimica Acta* **13**, 236 (1958).
- [32] S. BANK, W. D. CLOSSON & L. T. HODGINS, *Tetrahedron* **24**, 381 (1968).
- [33] G. GEISELER & J. FRUWERT, *Z. physik. Chem.* **26**, 111 (1960).
- [34] R. A. FISHER & F. YATES, «*Statistical Tables*», Oliver and Boyd, London 1963.
- [35] F. D. ROSSINI *et al.*, «*Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*», American Petroleum Institute, Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.
- [36] a) K. MISLOW, «*Einführung in die Stereochemie*», S. 36, Verlag Chemie, Weinheim 1967. – b) K. B. WIBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1070 (1965). – c) S. BANK, C. A. ROWE, A. SCHRIESHEIM & L. A. NASLUND, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6897 (1967).
- [37] E. W. GARBISCH, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 504 (1965).
- [38] E. W. GARBISCH, S. M. SCHILDCROUT, D. B. PATTERSON & C. A. SPRECHER, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2932 (1965).
- [39] J. P. SWALEN & C. C. COSTAIN, *J. chem. Phys.* **31**, 1562 (1959).

- [40] T. K. BIERLEIN & E. C. LINGAFELTER, *Acta Cryst.* **4**, 450 (1951).
 [41] H. P. FISCHER, F. FUNK-KRETSCHMAR, *Helv. in Vorbereitung*.
 [42] E. HEDAYA & S. WINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1661 (1967).
 [43] D. C. BRANDT & H. SCHECHTER, *J. org. Chemistry* **29**, 916 (1964).
 [44] J. CASANOVA JR., N. D. WERNER & R. E. SCHUSTER, *J. org. Chemistry* **31**, 3473 (1966).
 [45] C. F. FOOTE, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1853 (1964); P. VON R. SCHLEYER, *ibid.* **86**, 1854 (1964).
 [46] N. C. COOL & W. C. PARCIVAL, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4141 (1949).
 [47] F. C. WHITMORE, C. E. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1618 (1962); **64**, 1619 (1942).
 [48] R. L. SHRINER, R. C. FUSON & D. Y. CURTIN, «Systematic Identification of Organic Compounds», S. 254, Procedure 48, J. Wiley Sons, New York 1956.
 [49] W. M. TOLEY, F. J. WELCH, E. M. LA COMTE & H. S. MOSHER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2779 (1959).
 [50] F. C. WHITMORE, C. J. NOLL & V. C. MENZIER, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 683 (1939).
 [51] R. MACLEAD, E. P. BURROWS, F. J. WELCH, H. S. MOSHER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 876, 880 (1960).
 [52] C. A. GROB, H. P. FISCHER, H. LINK & E. RENK, *Helv.* **46**, 1190 (1963).
 [53] Dissertation A. KAISER ETH Nr. 3896, Eidg. Technische Hochschule, Zürich 1966.

105. Synthèses dans la série des constituants odorants caractéristiques de l'essence absolue de cassie (*Acacia farnesiana* WILLD.): les acides méthyl-3-décène-3-oïques *cis* et *trans*, méthyl-3-décène-4-oïques *cis* et *trans*, et les quatre méthyl-3-décénols-1 correspondants

par Edouard Demole et Paul Enggist

FIRMENICH & Cie, Laboratoire de Recherches, Genève

(19 III 69)

Summary. Three new fragrant compounds formerly isolated from the absolute oil of cassie (*Acacia farnesiana* WILLD.) have been synthesized through stereospecific reactions, and their respective structures thus confirmed. These unusual C₁₁ constituents are *cis*-3-methyl-dec-3-enoic acid (Ia), *trans*-3-methyl-dec-4-enoic acid (IIa) and *cis*-3-methyl-dec-3-en-1-ol (Ib). The related 'non natural' stereomers, namely, *trans*-3-methyl-dec-3-enoic acid (X) and *cis*-3-methyl-dec-4-enoic acid (XIX), have also been synthesized, as well as the 3-methyl-decen-1-ols IIb, XVII and XX.

Introduction. Dans une précédente publication [1], nous avons relaté l'isolement et l'identification de 38 nouveaux constituants de l'essence absolue de cassie (*Acacia farnesiana* WILLD.). Trois de ceux-ci, les acides méthyl-3-décène-3-oïque *cis* (Ia), méthyl-3-décène-4-oïque *trans* (IIa), et le méthyl-3-décène-3-ol-1 *cis* (Ib), se sont révélés particulièrement intéressants car ils appartiennent à un type structural peu répandu dans la nature. De plus, ils jouent un rôle olfactivement central dans le parfum caractéristique de la cassie, que l'on ne saurait reconstituer d'une manière satisfaisante en leur absence. Dans ce qui suit, nous décrivons les synthèses de ces nouveaux corps odorants et de leurs stéréoisomères.

