

Manfred Schlosser und Volker Ladenberger

Basen-induzierte Eliminierungen, IV<sup>1)</sup>

## Die Einwirkung von Metall-alkoholaten auf *cis*- und *trans*-Styrylchlorid

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungszentrum Heidelberg \*)

(Eingegangen am 21. Dezember 1970)

Die alkoholat-induzierte Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Styrylchlorid betätigt möglicherweise drei verschiedene Reaktionsmechanismen *nebeneinander*: *E2*, *E1cb* und *E1cb-HBA* (ein modifizierter *E1cb*-Mechanismus). Diese Schlußfolgerung stützt sich auf die folgenden Kriterien: H/D-Austausch, Isotopeneffekte, Reaktionsordnung sowie relative Eliminierungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konfiguration des Substrates (*cis* oder *trans*) und der Art der Base (NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### Base-induced Eliminations, IV<sup>1)</sup>

#### Reaction of Metal Alcoholates with *cis*- and *trans*-Styryl Chloride

Possibly the dehydrochlorination of styryl chloride under the influence of an alcoholate occurs by three different, competing mechanisms: *E2*, *E1cb* and *E1cb-HBA* (a modification of the *E1cb*-mechanism). This conclusion is in accord with the following criteria: H/D-exchange, isotope effects, order of reaction and relative reaction rates as a function of substrate configuration (*cis* or *trans*) as well as nature of base (NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Die *acetylen-bildende* Eliminierung wird häufig nur als Spezialfall der gründlich untersuchten *olefin-bildenden* Eliminierung<sup>2)</sup> verstanden. In Wirklichkeit bestehen jedoch tiefergreifende Unterschiede:

Eine C(sp<sup>2</sup>)H-Bindung ist um rund 6.5 p*K*-Einheiten acider als eine vergleichbare C(sp<sup>3</sup>)H-Bindung<sup>3)</sup>.

Eine C(sp<sup>2</sup>)X-Bindung (X = Halogen) ist erheblich fester als eine vergleichbare C(sp<sup>3</sup>)X-Bindung<sup>4)</sup>.

Beim Übergang einer CC-Doppelbindung in eine CC-Dreifachbindung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung geht beträchtlich mehr Bindungsenergie verloren als bei dem entsprechenden Übergang einer CC-Einfach- in eine CC-Doppelbindung<sup>4,5)</sup>.

Bei der Umgruppierung trigonaler Kohlenstoff-Atome zu digonalen erfahren die Bindungswinkel eine wesentlich stärkere Aufweitung als bei der Umgruppierung tetragonaler Kohlenstoff-Atome zu trigonalen.

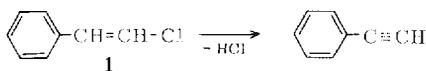
\*) Anschrift: Organisch-Chemisches Institut, D-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld.

<sup>1)</sup> III. Mittell.: M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. **100**, 3901 (1967).

Diese Besonderheiten rechtfertigen nicht nur eine getrennte Betrachtungsweise und getrennte Untersuchungen, sondern lassen auch Abweichungen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen zwischen olefin-bildender und acetylen-bildender Eliminierung erwarten. In der Tat wurden für die basen-induzierte Halogenwasserstoff-Abspaltung aus *Vinylhalogeniden* häufig *E1cb*-Reaktionen<sup>6)</sup> diskutiert -- meistens nur für *cis*-Eliminierungen<sup>7-9)</sup>, mitunter jedoch auch für *trans*-Eliminierungen<sup>10)</sup> --, wogegen der *E1cb*-Prozeß für *gesättigte Substrate* nur in Ausnahmesituationen<sup>11)</sup> in Betracht gezogen wird.

Wir hatten gezeigt, daß die *metallorganisch induzierte* Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Vinylchloriden einen ungewöhnlichen Reaktionsweg einschlägt: das Lithiumorganyl abstrahiert zunächst das dem Halogen benachbarte Wasserstoff-Atom und dehydrochloriert dann in einer raschen, konzertiert verlaufenden Folgereaktion das instabile Zwischenprodukt (*E2cb*-Mechanismus)<sup>12)</sup>.

Die vorliegende Mitteilung befaßt sich nun mit dem Mechanismus der *alkoholat-induzierten* Chlorwasserstoff-Abspaltung aus *cis*- und *trans*-Styrylchlorid (*cis*-1 bzw. *trans*-1).



### Isotopenaustausch

Gehorcht die Chlorwasserstoff-Abspaltung einem *E2cb*-Mechanismus, so werden notwendigerweise  $\alpha$ -Halogen-alkenyl-, bei Gültigkeit eines *E1cb*-Mechanismus  $\beta$ -Halogen-alkenyl-Carbanionen durchlaufen. In der Hoffnung, das Auftreten

- 2) Übersichten: 2<sup>a)</sup> D. V. Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1963; 2<sup>b)</sup> J. F. Bunnett, Angew. Chem. **74**, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 225 (1962); 2<sup>c)</sup> J. Sicher, Angew. Chem. **84** (1972), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit., im Druck; 2<sup>d)</sup> M. Schlosser, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1b, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, im Druck.
- 3) M. Schlosser, Angew. Chem. **76**, 129 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 292 (1964); D. J. Cram, Fundamentals of Carbanionic Chemistry, Academic Press, New York 1965; H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Thieme Verlag, Stuttgart 1969.
- 4) Bindungsstärken: H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 172, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- 5) M. J. S. Dewar, Hyperconjugation, S. 61--70, Ronald Press, New York 1962.
- 6) Übersicht: D. J. McLennan, Quarterly Rev. **21**, 490 (1967).
- 7) S. J. Cristol und W. P. Norris, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3005 (1954); S. J. Cristol, A. Beagoon, W. P. Norris und P. S. Ramey, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4558 (1954); S. J. Cristol und C. A. Whittemore, J. org. Chemistry **34**, 705 (1969).
- 8) Vgl. auch S. J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. **69**, 338 (1947).
- 9) Daneben werden aber auch für *cis*-Eliminierungen *einstufige* Simultanmechanismen diskutiert: z. B. G. Marchese, G. Modena und F. Naso, Chem. Commun. **1966**, 492.
- 10) Z. B. diskutieren R. Huisgen und J. Sauer, Angew. Chem. **72**, 102 (1960), für die Bromwasserstoff-Abspaltung aus beiden isomeren  $\alpha$ -Brom-stilbenen mit Lithiumpiperidid in Äther einen *E1cb*-ähnlichen Verlauf.
- 11) Z. B. E. D. Hughes, C. K. Ingold und C. S. Patel, J. chem. Soc. [London] **1933**, 526; J. Hine, R. Wiesboeck und O. B. Ramsey, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1222 (1961); T. I. Crowell, R. T. Kemp, R. E. Lutz und A. A. Wall, ebenda **90**, 4638 (1968); R. A. More, O'Ferrall und S. Slac, Chem. Commun. **1969**, 486.
- 12) M. Schlosser und V. Ladenberger, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1945; Chem. Ber. **100**, 3877, 3893, 3901 (1967).

solcher kurzlebiger Spezies unter Eliminierungsbedingungen nachweisen zu können, wurde eine Reihe von H/D-Austauschexperimenten durchgeführt; die erzielten Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Austauschexperimente an Styrylchloriden in Dimethylsulfoxid (30°) oder tert.-Butylalkohol (77°) mit dem Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol-1:1-Assoziat als Austausch-katalysator

Position des Austausches (umrandet)	Lösungsmittel	Substrat (A)	Austauschprodukt (B)	$\frac{100 \cdot B^a)}{A + B}$
	D <sub>3</sub> C-SO-CD <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> COH	<i>cis</i> -1-d <sub>0</sub> <i>cis</i> -1-β-d <sub>1</sub>	<i>cis</i> -1-α-d <sub>1</sub> <i>cis</i> -1-α,β-d <sub>2</sub>	0.6 <sup>b)</sup> 32
	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> COH	<i>cis</i> -1-α-d <sub>1</sub>	<i>cis</i> -1-α,β-d <sub>2</sub>	0.5 <sup>b)</sup>
	D <sub>3</sub> C-SO-CD <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> COH	<i>trans</i> -1-d <sub>0</sub> <i>trans</i> -1-α-d <sub>1</sub>	<i>trans</i> -1-α-d <sub>1</sub> <i>trans</i> -1-d <sub>0</sub>	97 100
	D <sub>3</sub> C-SO-CD <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> COH	<i>trans</i> -1-d <sub>0</sub> <i>trans</i> -1-α-d <sub>1</sub>	<i>trans</i> -1-α,β-d <sub>2</sub> <i>trans</i> -1-α,β-d <sub>2</sub>	0.6 <sup>b)</sup> 44

<sup>a)</sup> Die Menge des Kalium-tert.-butylats war so bemessen, daß meist etwa die Hälfte des eingesetzten Styrylchlorids durch Eliminierung zerstört wurde. Das restliche Material (A + B) wurde präparativ-gaschromatographisch zurückgewonnen und kernresonanzspektroskopisch und massenspektrometrisch hinsichtlich seines Gehaltes an Austauschprodukt (B) untersucht.

<sup>b)</sup> Diese Werte liegen wahrscheinlich, aber nicht mit Sicherheit, *außerhalb* der Meßfehlergrenze (s. Erläuterung S. 2882).

Der Deuterium-Einbau ließ sich qualitativ mittels Kernresonanzspektroskopie, quantitativ mittels Massenspektrometrie erkennen. Bei der Auswertung legten wir die zulässige<sup>13)</sup> Annahme zugrunde, daß konjugiert-olefinische Wasserstoffatome leichter als aromatische austauschbar sind. Zur Sicherheit haben wir in einigen Fällen das dem Austausch unterworfenen Styrylchlorid über das Lithiumphenylacetylid in die Phenylpropionsäure übergeführt; diese enthielt massenspektrometrisch keinen Deuterium-Überschuß.

Der Befund, daß *cis*- und *trans*-Styrylchlorid in α-Stellung zum Chloratom isotop substituiert werden können, kam nicht unerwartet. Ein solcher H/D-Austausch war schon bei verschiedenen Di- und Trihalogen-äthylenen<sup>14)</sup> und beim 2,2-Diphenylvinylchlorid<sup>15)</sup> beobachtet worden. Ohne Vorbild ist jedoch die Entdeckung, daß

<sup>13)</sup> D. H. Hunter und D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5478 (1964).

<sup>14)</sup> L. C. Leitch und H. J. Bernstein, Canad. J. Res. **28 B**, 35 (1950); S. I. Miller und R. M. Noyes, J. Amer. chem. Soc. **74**, 629 (1952); T. J. Houser, R. B. Bernstein, R. G. Miekka und J. C. Angus, ebenda **77**, 6201 (1955); S. I. Miller und W. G. Lee, ebenda **81**, 6313 (1959).

<sup>15)</sup> J. G. Pritchard und A. A. Bothner-By, J. physic. Chem. **64**, 1271 (1960).

auch die zum Halogen  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt werden können<sup>16)</sup>. Demzufolge sind *trans*-**3** und – wenngleich es hier fraglich erscheinen mag – auch *cis*-**3** für kurze Dauer existenzfähig, obwohl ihre Bildung im Gegensatz zu *cis*- und *trans*-**2** nicht durch ein induktiv und mesomer kräftig stabilisierendes Halogenatom, sondern lediglich durch den Phenyl-Rest unterstützt wird.



In der Tat haben wir, durch diese Befunde ermutigt, inzwischen einige  $\beta$ -Halogenlithium-alkyle und -alkenyle bei tiefen Temperaturen herstellen und charakterisieren können<sup>17)</sup>.

### Isotopeneffekte

Nachteilig machte sich der Isotopen-Austausch bei der Messung der kinetischen Isotopen-Effekte bemerkbar: Bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butylat auf eine Mischung<sup>18)</sup> aus *trans*-Styrylchlorid- $\alpha$ -d und *trans*-Styrylchlorid-d<sub>0</sub> in Dimethylsulfoxid wurde viel rascher das Deuterium durch aus dem Lösungsmittel stammenden Wasserstoff ersetzt, als Chlorwasserstoff abgespalten. Das zurückgewonnene Styrylchlorid war praktisch deuteriumfrei; damit wird ein unendlich großer, inverser Isotopeneffekt vorgetäuscht. In tert.-Butylalkohol gelang es sogar nur einen einzigen der vier interessierenden Isotopeneffekte zu ermitteln, nämlich den des  $\beta$ -deuterierten *cis*-Styrylchlorids (Tab. 2).

Trotz ihrer unvermeidlichen Unvollständigkeit machen die gesammelten Daten hinreichend wahrscheinlich, daß sich der geschwindigkeitsbestimmende Basenangriff gegen die Wasserstoffatome in der  $\beta$ -Stellung richtet. Denn die an den  $\beta$ -Positionen gemessenen  $k_H/k_D$ -Quotienten (1.3–2.6) sind zwar als *primäre* Isotopeneffekte ungewöhnlich klein, andererseits jedoch zu groß, um als sekundäre Isotopeneffekte angesehen werden zu können.

### Reaktionskinetik

Die Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung von *cis*- und *trans*-Styrylchlorid wurde mittels Ampullentechnik und zur Kontrolle auch mittels Konkurrenztechnik gemessen. Sowohl bei der Einwirkung von Natriumäthanolat in Äthanol, als auch Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol, gehorchte die Umsetzung einem Zeitgesetz 2. Ordnung. Den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 3 vergleichbare Literaturangaben an die Seite gestellt.

<sup>16)</sup> Bisher wurde ein Austausch von  $\beta$ -ständigem Wasserstoff in Vinylhalogeniden gegen Deuterium nur beobachtet, wenn die  $\beta$ -Position durch einen stark elektronenanziehenden Liganden acidifiziert ist, wie etwa im *cis*- und *trans*- $\beta$ -[*p*-Toluolsulfonyl]-vinylchlorid (S. Gherseffi, G. Lugli, G. Melloni, G. Modena, P. E. Todesco und P. Vivarelli, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2227).

<sup>17)</sup> M. Schlosser und V. Ladenberger, Angew. Chem. **78**, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 519 (1966).

<sup>18)</sup> Vgl. M. Schlosser und V. Ladenberger, Chem. Ber. **100**, 3877 (1967).

Tab. 2. Kinetische Isotopeneffekte  $k_H/k_D$  bei der Kalium-tert.-butylat-induzierten Dehydrochlorierung von *cis*- und *trans*-Styrylchlorid in tert.-Butylalkohol (77°) oder Dimethylsulfoxid (30°)

deuteriertes Styrylchlorid	$k_H/k_D$	
	Lösungsmittel: tert.-Butylalkohol	Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid <sup>a)</sup>
	b)	1.02
	2.63 <sup>d)</sup>	1.51
	b)	b)
	b)	1.21 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> In Gegenwart geringer Mengen tert.-Butylalkohol, denn das Kalium-tert.-butylat wurde in Form seines 1:1-Assoziates mit tert.-Butylalkohol eingesetzt.

<sup>b)</sup> Isotopeneffekt-Messung durch raschen H/D-Austausch verhindert.

<sup>c)</sup> Dieser Wert ist wegen des konkurrierenden H/D-Austausches zu niedrig ausgefallen; der korrigierte Wert dürfte zwischen 1.3 und 1.7 liegen.

<sup>d)</sup> Andere Autoren<sup>22)</sup> fanden – bei 30°! –  $k_H/k_D = 3.2$ .

 Tab. 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  der alkoholat-induzierten Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Vinylchloriden

Substrat	Base	Solvens	Temp.	$10^5 k$ [ $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]	Zitat
Vinylchlorid	NaOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	109°	5	19)
			120°	20	20)
			130°	50	20)
			140°	128	20)
<i>cis</i> -Propenylchlorid	NaOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	109°	1.9	19)
<i>trans</i> -Propenylchlorid	NaOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	109°	0.0023	19)
<i>cis</i> -Styrylchlorid	NaOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	90°	12.2	21)
	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	95°	32	a)
	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	30°	19	22)
			75°	300	a)
<i>trans</i> -Styrylchlorid	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	95°	< 0.06 <sup>d)</sup>	a)
	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	77.5°	2.1	a)
	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	DMSO <sup>c)</sup>	30°	280	a)

<sup>a)</sup> Meßergebnis der vorliegenden Arbeit.

<sup>b)</sup> 1:1-Assoziat mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH.

<sup>c)</sup> DMSO = Dimethylsulfoxid.

<sup>d)</sup> Aufgrund Konkurrenzmessung (bei 112°) mit Mischung aus *cis*- und *trans*-1 abgegrenzt.

19) S. I. Miller, J. org. Chemistry **26**, 2619 (1961).

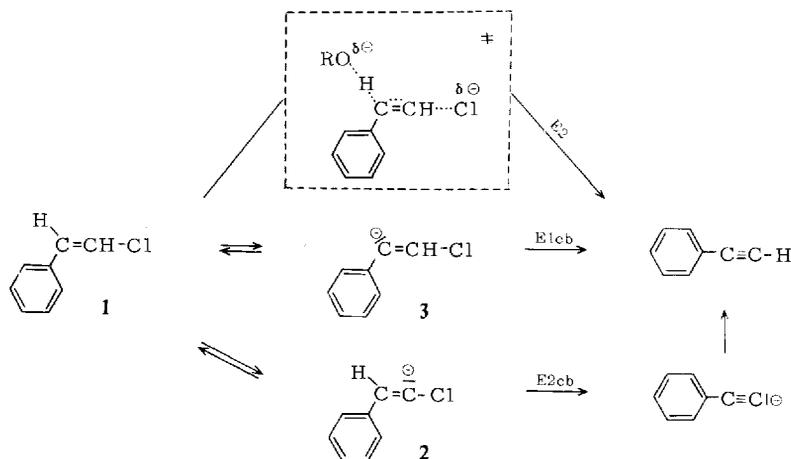
20) H. J. Anacker, D. Beyer, C. Duschek, M. Hampel und W. Pritzkow, Z. Chem. **9**, 420 (1969).

21) G. Marchese, F. Naso und G. Modena, J. chem. Soc. [London] **B 1968**, 958.

22) G. Marchese, G. Modena, F. Naso und N. Tangari, Boll. Sci. Fac. Chim. ind. Bologna **1968**, 209; G. Marchese, F. Naso, N. Tangari und G. Modena, J. chem. Soc. [London] **B 1970**, 1196.

## Diskussion

Zur Beschreibung des Eliminierungsverlaufes wurden zunächst drei Mechanismen näher in Betracht gezogen<sup>23,24</sup>: die konzertierte Dehydrochlorierung (*E2*), die — unimolekulare — Abspaltung des Chlor-Anions aus einem  $\beta$ -Halogen-alkenyl-Carbanion **3** (*E1cb*) und schließlich die — bimolekulare — Eliminierung von Chlorwasserstoff aus einem  $\alpha$ -Halogen-alkenyl-Carbanion **2** (*E2cb*):



Die reaktionskinetischen Messungen engten die mechanistischen Möglichkeiten weiter ein: Da dem Isotopenaustausch zufolge die Zwischenstufen **2** mit den Substraten **1** in einem mobilen Gleichgewicht stehen, fordert eine Eliminierung vom *E2cb*-Typ eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der 2. Potenz der Basenkonzentration, insgesamt also eine Kinetik 3. Ordnung, und läuft somit den experimentellen Befunden zuwider.

Die Entscheidung zwischen dem verbleibenden *E2*- und dem *E1cb*-Mechanismus muß die folgenden Tatsachen berücksichtigen:

Der Geschwindigkeitsvorsprung, den die *trans*-Abspaltung von Chlorwasserstoff aus *cis*-Styrylchlorid gegenüber der *cis*-Eliminierung aus *trans*-Styrylchlorid genießt, beträgt in *tert*-Butylalkohol rund  $10^2$ , rückt aber in Äthanol in den Bereich  $10^4$  oder  $10^5$  (vgl. S. 2877, Tab. 3, und 2884).

Das  $\beta$ -ständige Wasserstoffatom in *trans*-**1** unterzieht sich rasch einem Isotopenaustausch. In die  $\beta$ -Position des isomeren *cis*-**1** werden unter gleichen Bedingungen nur minimale Mengen Deuterium — wenn überhaupt — inkorporiert.

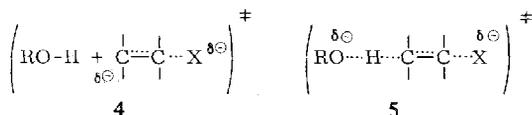
Die kinetischen Isotopeneffekte der  $\beta$ -Eliminierung sind ungewöhnlich klein.

<sup>23</sup>) Eine auf der Zwischenstufe **2** einsetzende Phenyl-Wanderung braucht nicht berücksichtigt zu werden: Ihr Ausbleiben bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Styrylchlorid- $[\beta\text{-C}^{14}]$  in Triäthylenglykol-Lösung unter der Einwirkung des entsprechenden Natriumalkoholates bei  $100^\circ$  konnte in ganz analoger Weise gezeigt werden, wie dies schon früher für die Umsetzung des Styrylbromids mit Phenyllithium geschehen war (D. Y. Curtin, E. W. Flynn und R. F. Nystrom, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4599 (1958)).

<sup>24</sup>) Ferner fand sich trotz sorgfältiger Suche nicht das geringste Anzeichen für eine wechselseitige Isomerisierung von *cis*- und *trans*-**1**, so daß der Verdacht als entkräftet gelten darf, das eliminierungsträge *trans*-Styrylchlorid müsse erst in das rasch reagierende *cis*-Isomere übergeführt werden, ehe es überhaupt dehydrochloriert werden kann.

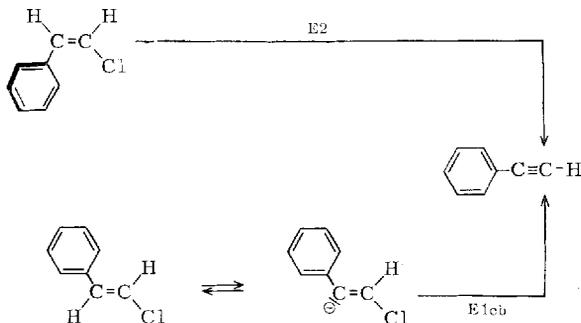
Wir werten den ausgiebigen H/D-Austausch von *trans*-1 im System Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol als hinreichendes Indiz für eine Beteiligung von *E1cb*-Reaktionen.

Allerdings schwebt über jeder auf erfolgreichen Austauschexperimenten beruhenden *E1cb*-Hypothese das Damoklesschwert des *Breslowschen* Einwandes<sup>25)</sup>. Die grundsätzliche Richtigkeit des Argumentes ist unanfechtbar: Auch wenn ein eliminierungsfähiges Substrat nachweislich mit seinem konjugaten  $\beta$ -Carbanion im Gleichgewicht steht, braucht die Eliminierung nicht unbedingt zweistufig abgewickelt zu werden, d.h. das Carbanion kann — reaktionskinetisch betrachtet — in einer Sackgasse liegen. Das ist dann der Fall, wenn der einer Eliminierung vom *E1cb*-Typ zugeordnete Übergangszustand (4) wegen der fehlenden Partialbindung zwischen C $\beta$  und H energiereicher als der alternative *E2*-Übergangszustand (5) ist.



Es fällt schwer, die freien Enthalpien von 4 und 5 gegeneinander abzuwägen, zumal ja auch — was gelegentlich übersehen wird — die O—H-Bindungsenergien in 4 und 5 verschieden sind. Bei der außergewöhnlichen Unbeständigkeit der  $\beta$ -Halogen-lithium-alkenyle selbst bei tiefsten Temperaturen<sup>19)</sup> scheint es uns jedoch unwahrscheinlich, daß intermediär erzeugte  $\beta$ -Halogen-alkenyl-Anionen *quantitativ* reprotoniert werden, ohne daneben auch Cl $^{\ominus}$  abzuspalten.

Wenn man berücksichtigt, daß der Isotopenaustausch in der  $\beta$ -Position von *cis*-1 nicht mit letzter Sicherheit nachgewiesen werden konnte, scheinen sich unsere Ergebnisse sehr gut in das gewohnte Bild einzufügen, wonach acetylen-bildende *cis*-Eliminierungen durch einen *E1cb*-Prozeß, *trans*-Eliminierungen hingegen durch *E2*-Reaktion zustandekommen<sup>7)</sup>.

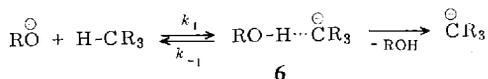


Bei genauerer Betrachtung stößt man jedoch auf Diskrepanzen, die Zweifel an diesem Modell aufkommen lassen. Es ist durchaus verständlich, daß die *cis*-Eliminierung, wenn sie dem *E1cb*-Mechanismus gehorcht, beim Überwechseln von Natriumäthanolat/Äthanol nach Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol beschleunigt wird, denn das sperrige Alkoholat erwies sich bei der Deprotonierung verschiedener

<sup>25)</sup> R. Breslow, Tetrahedron Letters [London] 1964, 399; vgl. J. Hine et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 1222 (1961).

CH-Säuren als überlegen<sup>26)</sup>. Warum aber wird auch die *trans*-Dehydrochlorierung erleichtert (wenngleich „nur“ um etwa zwei Zehnerpotenzen, vgl. Tab. 3), nachdem doch Kalium-tert.-butylat aus Alkylhalogeniden in konzertierter Reaktion langsamer als oder allenfalls gleich schnell wie Natriumäthanolat Halogenwasserstoff abspaltet<sup>27)</sup>?

Außerdem bedürfen die ungewöhnlich kleinen primären Isotopeneffekte, die in Dimethylsulfoxid-Lösung gemessen worden sind, einer Erklärung. Es liegt nahe, sich an die ebenfalls unerwartet kleinen Isotopeneffekte zu erinnern, die im Zusammenhang mit der basenkatalysierten Isomerisierung einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe — wiederum in Dimethylsulfoxid — beobachtet und mit einer Überlagerung der Isotopeneffekte dreier elementarer Reaktionsschritte ( $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_2$ ) interpretiert worden sind. Das wasserstoff-verbrückte Carbanion-/Alkohol-Assoziat **6**, das dabei als Zwischenstufe postuliert wird, soll nämlich mit dem Kohlenwasserstoff  $R_3CH$  in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht stehen und nur langsam das unmaskierte, allein zur Deuteriumaufnahme befähigte Carbanion freisetzen<sup>28)</sup>:



Sofern sich diese Hypothesen auch auf das Reaktionsgeschehen bei der acetylenbildenden Eliminierung übertragen lassen, müssen wir das Auftreten wasserstoffverbrückter Assoziat **7** in Betracht ziehen<sup>29)</sup>. Wir gelangen somit zu drei verschiedenen Spezies, dem Substrat **1**, dem Assoziat **7** und dem Carbanion **3**, die unseres Erachtens *alle* — nebeneinander, aber natürlich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit — in das Acetylen übergehen können (vgl. nachstehendes Reaktionsschema).

Bei einer solchen Koexistenz von *E1cb*-, *E2*- und *E1cb-HBA*-Reaktionen (*HBA* = Wasserstoffbrücken-Assoziat) würde wahrscheinlich *trans-1* überwiegend auf dem Weg über das Carbanion **3** (*E1cb*), *cis-1* hauptsächlich gemäß *E1cb-HBA* HCl abspalten. Mit diesen Annahmen stünde die beschleunigende Wirkung von Kalium-tert.-butylat im Vergleich zu Natriumäthanolat ebenso wie das Geschwindigkeitsverhältnis  $k_{cis-1}/k_{trans-1}$  im Einklang. Denn wenn *hohe* ( $10^4$ – $10^5$ ) *anti/syn*- und — per Analogie — *trans/cis*-Eliminierungsquotienten ein Merkmal möglichst synchroner Abspaltungsreaktionen sind und die stereoelektronische Diskriminierung des *syn*- bzw. *cis*-Prozesses im *E1cb*-Grenzfall weitgehend oder völlig verschwindet<sup>30)</sup>, kann man für die *E1cb-HBA*-Reaktion mit einer Mittelstellung rechnen. Dem H/D-Austausch im *cis-1*, sofern real, könnte mit der Annahme Rechnung getragen werden, daß in untergeordnetem Maße *auch* eine *E1cb*-Eliminierung mitspielt.

In mancher Hinsicht gleicht der *E1cb-HBA*-Mechanismus der *E1cb-ähnlichen*, konzertierten Eliminierung im Modell des „variablen *E2*-Übergangszustandes“<sup>2b,30)</sup>. Es bestehen dennoch tiefgreifende Unterschiede, nicht zuletzt weil durch das Postulat einer *Zwischenstufe* die Unterstellung möglich wird, mehrere Mechanismen kämen nebeneinander zum Zuge.

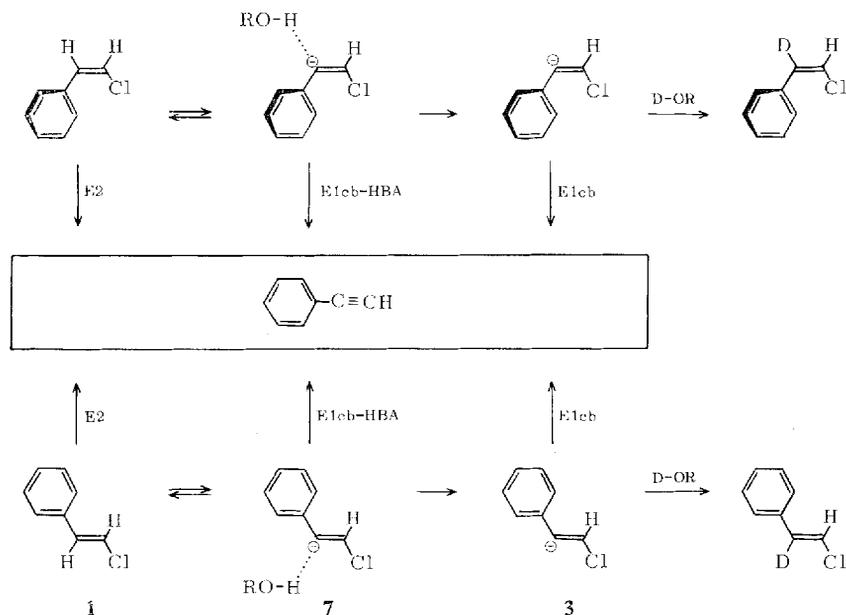
<sup>26)</sup> D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965.

<sup>27)</sup> Vgl. l. c. 2d), Kap. A 1a 3α<sub>1</sub>.

<sup>28)</sup> D. J. Cram, C. A. Kingsbury und B. Rickborn, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3688 (1961); A. Streitwieser und H. F. Koch, ebenda **86**, 404 (1964); J. E. Hofmann, A. Schriesheim und R. E. Nickols, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1745.

<sup>29)</sup> Vgl. auch den Mechanismus der baseninduzierten Umwandlung von Fluorenyl-(9)-nitrat in Fluorenon (P. J. Smith und A. N. Bourns, Canad. J. Chem. **44**, 2553 (1966)).

<sup>30)</sup> Vgl. z. B. J. F. Bunnett in Survey of Progress in Chemistry (Hrsg.: A. F. Scott), Bd. 5, S. 53ff., u. a. S. 62 und 77, Academic Press, New York 1969.



Den „Multi-Mechanismus“, wie ihn das obenstehende Reaktionsschema zum Ausdruck bringt, betrachten wir einstweilen nur als diskutabile Arbeitshypothese. Er erfährt jedoch eine gewisse Bestätigung durch analoge Untersuchungen mit Vinylfluoriden<sup>31)</sup>. Auch hier läßt sich der beobachtete zahlenmäßige Zusammenhang zwischen Isotopenaustausch- und Eliminierungsgeschwindigkeit mit der einfachen Alternative „E2- oder E1cb-Reaktion“ kaum in Einklang bringen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die gewährte finanzielle Hilfe sehr dankbar.

## Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter einer Atmosphäre von 99,7proz. reinem Stickstoff durchgeführt. tert.-Butylalkohol-O-d wurde durch wiederholte Behandlung von tert.-Butylalkohol mit D<sub>2</sub>O hergestellt und war laut IR-Spektrum zu 97% deuteriert.

**Gaschromatographie (W. Haseloff):** Die Bedingungen für die analytische und präparative Trennung von *cis*- und *trans*-Styrylchlorid sind l. c.<sup>12)</sup> beschrieben.

**Kernresonanzspektroskopie (A. Mannscheck, G. Reißmann):** Die Substanzen wurden in CCl<sub>4</sub>-Lösung (gegen TMS) mit einem 60-MHz-Gerät registriert.

<sup>31)</sup> In tert.-Butylalkohol-O-d und unter dem Einfluß von Kalium-tert.-butylat bei 95° inkorporiert *trans*-Styrylfluorid lediglich 6% Deuterium in seine β-Position. Dabei unterzieht es sich der Eliminierung langsamer — wengleich nur 0,6mal (daneben Substitution zu tert.-Butyl-styryl-äther!) — als das *trans*-Styrylchlorid, das unter ähnlichen Bedingungen nahezu die Hälfte seines β-ständigen Wasserstoffs gegen Deuterium austauscht. Mit *cis*-Styrylfluorid, das rund 3mal rascher als das *trans*-Isomere in Phenylacetylen übergeführt wird, läßt sich überhaupt keine Isotopenaufnahme mehr nachweisen (M. Schlosser, M. Zimmermann und G. Fouquet, unveröffentlichte Versuche).

*Massenspektrometrie (D. Krauß):* Die Spektren wurden bei 12 eV aufgenommen. Die Peaks für die Massen 135 bis 144 wurden mindestens 10mal aufgezeichnet und die Mittelwerte von zwei Personen getrennt ermittelt. Aufgrund wiederholter Bestimmungen können die angegebenen Zahlen der Deuterium-Inkorporation mit einem zufälligen Fehler von 0.3% behaftet sein. Wir glauben aber, einen *systematischen* Fehler bei der Bestimmung des Isotopenverhältnisses gegenwärtig noch nicht völlig ausschließen zu können.

### 1. Isotopenaustausch

Die einzelnen Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt. Das isomerenreine *deuterierte oder deuteriumfreie Styrylchlorid* wurde zusammen mit einem Unterschuß an *Kalium-tert.-butylat* und n-Decan als gaschromatographischer Bezugssubstanz in DMSO oder tert.-Butylalkohol gelöst, unter Stickstoff in ein Schlenk-Rohr eingeschmolzen und thermostatisiert. Nach der angegebenen Zeit wurde der Ansatz zwischen 10 ccm Wasser und 30 ccm Petroläther verteilt. Die Menge an nicht umgesetztem Styrylchlorid wurde analytisch-gaschromatographisch (1.5 m Apiezon L (15%), 155°) ermittelt, anschließend die Substanz präparativ-gaschromatographisch unter Vermeidung jeder Isotopenfraktionierung<sup>12)</sup> abgetrennt. Von der zurückgewonnenen Substanz wurde das Massenspektrum aufgenommen und mit dem des Ausgangsmaterials verglichen. Meistens wurden zusätzlich die Kernresonanzspektren<sup>12)</sup> registriert.

Jenes *cis*-Styrylchlorid, das laut Massenspektrometrie 0.5% Deuterium eingelagert hatte, wurde über das Lithiumphenylacetylid in Phenylpropionsäure übergeführt. Massenspektrometrisch ließ sich darin kein Deuterium mehr nachweisen. Analog ließ sich zeigen, daß auch ein hochdeuteriertes Material (44% d<sub>2</sub>!) keine nennenswerten Mengen des Isotops in Ringpositionen aufgenommen hatte. Dennoch bleiben gewisse Zweifel an der Zuverlässigkeit unserer massenspektrometrischen Analyse bestehen. Üblicherweise sollte der Meßfehler  $\pm 0.3\%$  nicht übersteigen. Wir haben aber beobachtet, daß bei zeitlich weit auseinanderliegenden Messungen deren Ergebnisse in einem größeren Bereich — im Extremfall um mehr als 1% — streuen können.

### 2. Isotopeneffekte

Partiell deuteriertes, isomerenreines *Styrylchlorid*, n-Decan (als „innerer Standard“) *Kalium-tert.-butylat* und das Lösungsmittel *tert.-Butylalkohol* oder *DMSO* wurden unter Stickstoff eingeschmolzen und auf die gewählte Temp. erhitzt. Nach ausreichender Reaktionsdauer wurde abgekühlt, geöffnet und mit 5 ccm 4n äther. *Chlorwasserstoff* angesäuert. Dann verteilte man das Reaktionsgemisch zwischen 10 ccm Wasser und 30 ccm Petroläther. Nicht umgesetztes Styrylchlorid wurde präparativ-gaschromatographisch isoliert. Aus dem Umsatz, der zuvor analytisch-gaschromatographisch ermittelt wurde, und der Isotopenzusammensetzung des eingesetzten und des zurückerhaltenen Styrylchlorids, die massenspektrometrisch erkannt wurde, berechnete man die Isotopeneffekte<sup>12)</sup> (vgl. Tab. 2).

### 3. Reaktionskinetik

#### a) Ampullentechnik (Beispiel)

Unter Stickstoff wurden in einer graduierten Schlenk-Bürette 25.8 mg-Atom *Kalium* in 35 ccm getrocknetem und fraktioniertem *tert.-Butylalkohol* aufgelöst. Nach der Zugabe von 25.8 mMol *trans-Styrylchlorid* und 1.7 g n-Decan (als „innerer Standard“) wurde 5 Min. lang kräftig bei Raumtemperatur gerührt und dann Portionen zu je 5 ccm in Ampullen eingeschmolzen. Die Ampullen wurden in einen auf 77.5° eingestellten Ultra-Thermostaten gebracht, zu bestimmten Zeiten entnommen, sofort im Kältebad auf -20° abgeschreckt

Tab. 4. Isotopenaustauschversuche mit nicht-deutertem und mono-deutertem Styrylchlorid

Styrylchlorid	Isotopenreinheit [%]	Base/Solvens <sup>a)</sup>	Zeit [Stdn.]	Temp.	zurück-gewonnenes Styrylchlorid	Isotopenzusammensetzung nach Austausch <sup>b)</sup>	Analyse <sup>c)</sup>
						d <sub>0</sub> [%] d <sub>1</sub> [%] d <sub>2</sub> [%]	
<i>cis</i> -1-d <sub>0</sub>	100.00	„60proz.“ KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in DMSO-d <sub>6</sub>	0.33	30°	48%	99.37 0.63 —	MSp
<i>cis</i> -1- $\alpha$ -d <sub>1</sub>	94.70	subl. KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in (t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OD	1.5	75°	48%	5.80 93.67 0.53	MSp, NMR
<i>cis</i> -1- $\beta$ -d <sub>1</sub>	98.78	subl. KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in (t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OD	1.2	75°	42%	0.50 67.75 31.75	MSp, NMR
<i>trans</i> -1-d <sub>0</sub>	100.00	„60proz.“ KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in DMSO-d <sub>6</sub>	0.1	30°	50%	2.38 97.06 0.56	MSp
<i>trans</i> -1- $\alpha$ -d <sub>1</sub>	92.70	„60proz.“ KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	336	77°	58%	99.9 0.1 —	MSp, NMR
<i>trans</i> -1- $\alpha$ -d <sub>1</sub>	99.58	subl. KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in (t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OD	336	77.5°	59%	8.77 47.37 43.86	MSp, NMR
<i>trans</i> -1- $\alpha$ -d <sub>1</sub>	99.58	subl. KO(t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> in (t)C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	216	77°	74% $\geq$ 90	—	NMR

a) DMSO-d<sub>6</sub> = D<sub>2</sub>C-SO-CD<sub>3</sub>; „60proz.“ KO(t)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> = Gemisch aus 0.6 Moläquiv. KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und 0.4 Moläquiv. HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

b) Um den natürlich vorkommenden Isotopengehalt (0.015% D pro H-Atom) korrigiert.

c) MSp = Massenspektrum; NMR = Kernresonanzspektrum.

und geöffnet. Den Ampulleninhalt verteilte man zwischen 10 ccm Wasser und 4 ccm Pentan, trennte die organische Phase ab, trocknete sie und bestimmte die in ihr enthaltene Konzentration an Styrylchlorid gaschromatographisch. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) wurde graphisch ermittelt: Die reziproken Konzentrationen  $1/[I]_t$  wurden gegen die zugehörigen Zeiten aufgetragen. Aus der Steigung jener Geraden, der die Meßpunkte im Mittel am nächsten lagen, ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. In allen untersuchten Fällen ließ sich als einziges Reaktionsprodukt Phenylacetylen nachweisen.

Über die Bedingungen und Ergebnisse der verschiedenen Messungen informiert Tab. 5.

Tab. 5. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  basen-induzierter Chlorwasserstoff-Abspaltungen aus *cis*- und *trans*-Styrylchlorid

Substrat	Base	Solvens	Anfangskonzentration ( $m$ )	Temp.	$10^5 k$ [ $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
<i>cis</i> -I	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.37	95°	32
<i>cis</i> -I	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	0.16	75°	300
<i>trans</i> -I	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	DMSO <sup>b)</sup>	0.24	30°	280
<i>trans</i> -I	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	0.70	77.5°	2.1
<i>trans</i> -I	KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	0.40	75°	3 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Das verwendete Kalium-*tert.*-butylat enthielt 0.7 Äquiv. *tert.*-Butylalkohol.

<sup>b)</sup> DMSO = Dimethylsulfoxid.

<sup>c)</sup> Dieses Ergebnis wurde aufgrund von lediglich drei Meßpunkten ermittelt und ist deshalb ungenau. Die Abweichung zu der bei 77.5° gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten könnte darüberhinaus auch durch die Unterschiede in den Anfangskonzentrationen mitverursacht sein.

Die Geschwindigkeit, mit welcher *trans*-Styrylchlorid bei  $170 \pm 5^\circ$  unter der Einwirkung von Natrium-äthanolat in Äthanol Chlorwasserstoff verliert, wurde zu  $1.4 \cdot 10^{-4} l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  ermittelt. Damit wäre das *trans*-Styrylchlorid bei 95° rund  $10^4$  oder  $10^5$  mal weniger reaktiv als sein *cis*-Isomeres, sofern die Temperaturabhängigkeit seiner Eliminierungsgeschwindigkeit der des *trans*-Styrylbromids<sup>7)</sup> gleicht.

In Dimethylsulfoxid-Lösung wird das *trans*-Styrylchlorid bei 30° von *tert.*-Butylalkohol enthaltendem Kalium-*tert.*-butylat (1:1-Assoziat) rund 100mal rascher dehydrochloriert als von Kalium-*tert.*-butylat in *tert.*-Butylalkohol bei 75°. *cis*-Styrylchlorid reagiert in Dimethylsulfoxid noch mindestens 10mal rascher als sein *trans*-Isomeres.

#### b) Konkurrenzmessungen

Gemische von *cis*- und *trans*-Styrylchlorid wurden in alkoholischer, alkoholat-haltiger Lösung in einer Ampulle erhitzt. Wie bereits beschrieben<sup>12,32)</sup>, konnten dann aus den *cis-trans*-Verhältnissen vor und nach der Reaktion sowie dem Umsatz die relativen Eliminierungsgeschwindigkeiten der beiden isomeren Styrylchloride berechnet werden.

#### c) Quantitativer Reaktionsverlauf

*cis*-Styrylchlorid lieferte mit Kalium-*tert.*-butylat in *tert.*-Butylalkohol ausschließlich Phenylacetylen. Aus dem *trans*-Isomeren entstanden  $>95\%$  Phenylacetylen sowie 2–3% einer Substanz, bei der es sich gemäß ihrer gaschromatographischen Retentionszeit um *tert.*-Butylstyryl-äther<sup>33)</sup> handeln könnte.

<sup>32)</sup> Zur Konkurrenzkinetik s. auch R. Huisgen in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 101, 143, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>33)</sup> *cis-tert.*-Butylstyryl-äther ist aus Phenylacetylen und *tert.*-Butylalkohol in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butylat durch 5tägiges Rückflußkochen leicht erhältlich (M. Schlosser und G. Fouquet, unveröffentlichte Versuche). [462/70]