

## Dehydratisierung sekundärer Alkohole mit Triphenylphosphin/ CCl<sub>4</sub> zu Olefinen<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Horst-Dieter Wihler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

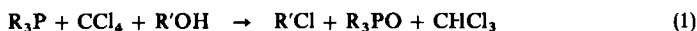
Eingegangen am 4. März 1976

Die Reaktion von sekundären Alkoholen mit dem Reagenz Ph<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub> ist stark lösungsmittelabhängig. Während in überschüssigem CCl<sub>4</sub> hauptsächlich eine Chlorierung der OH-Gruppe erfolgt, findet in Acetonitril häufig eine Dehydratisierung statt. Das Verfahren ist zur präparativen Gewinnung verschiedener Olefine geeignet.

### Dehydration of Secondary Alcohols to Olefins with Triphenylphosphine/CCl<sub>4</sub><sup>1)</sup>

The reaction of secondary alcohols with the reagent Ph<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub> is largely dependent on the solvent used. In excess CCl<sub>4</sub> the chlorination of the OH-group is the main reaction whereas in acetonitrile dehydration frequently occurs. The method is useful for the preparation of different olefins.

Die Reaktion von Alkoholen mit dem System tertiäres Phosphin/CCl<sub>4</sub> ist mehrfach untersucht worden. Sie führt in der Regel zu einem glatten Ersatz der OH-Gruppe durch Chlor, wenn CCl<sub>4</sub> gleichzeitig als Lösungsmittel dient und das Reaktionsgemisch erwärmt wird<sup>2-12)</sup>.



Lediglich in zwei Mitteilungen wurde darüber berichtet, daß nebenher eine geringfügige Bildung von Olefinen erfolgt<sup>3, 13)</sup>.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die Einwirkung des Systems Triphenylphosphin/CCl<sub>4</sub> auf sekundäre Alkohole dann unter Dehydratisierung zu Olefinen verläuft, wenn

<sup>1)</sup> 34. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 33. Mitteil.: R. Appel, W. Strüver und L. Willms, *Tetrahedron Lett.* **12**, 905 (1976).

<sup>2)</sup> A. J. Burns und J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5788.

<sup>3)</sup> J. M. Downie, J. B. Holms und J. B. Lee, *Chem. Ind. London* **1966**, 900.

<sup>4)</sup> J. B. Lee und T. J. Nolan, *Can. J. Chem.* **44**, 1331 (1966).

<sup>5)</sup> J. B. Lee und J. M. Downie, *Tetrahedron* **23**, 359 (1967).

<sup>6)</sup> J. M. Downie, J. B. Lee und M. F. S. Matough, *Chem. Commun.* **1968**, 1350.

<sup>7)</sup> R. G. Weiß und E. J. Snyder, *Chem. Commun.* **1968**, 1358.

<sup>8)</sup> J. Hooz und S. H. Gilani, *Can. J. Chem.* **46**, 86 (1968).

<sup>9)</sup> R. G. Weiß und E. J. Snyder, *J. Org. Chem.* **35**, 1627 (1970).

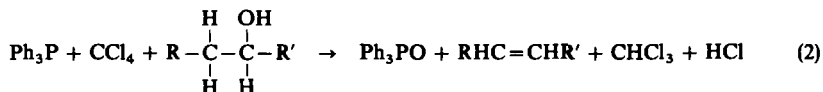
<sup>10)</sup> P. C. Crofts und J. M. Downie, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2559.

<sup>11)</sup> B. Castro und C. Selve, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 2296, 4368.

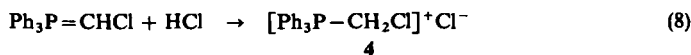
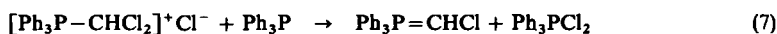
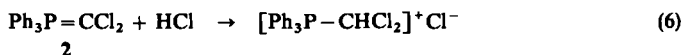
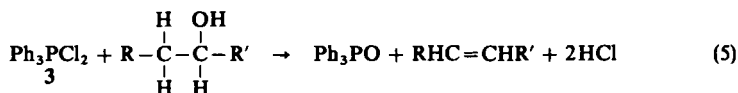
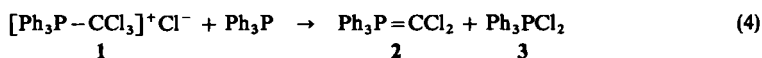
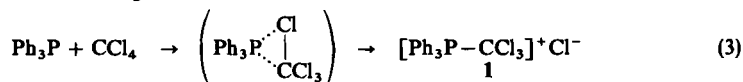
<sup>12)</sup> G. Lavielle, J. C. Combret und J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 2047.

<sup>13)</sup> G. Richardson und Ph. Hodge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 622.

die Umsetzung in Acetonitril oder Dichlormethan durchgeführt wird. Auf diese Weise konnten wir in hoher Ausbeute 1-Buten aus 2-Butanol, Cyclohexen aus Cyclohexanol, *p*-Menth-3-en aus Menthol, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien aus Pinacon und Styrol aus 1-Phenyläthanol gewinnen. Dabei ist es zweckmäßig, Triphenylphosphin und den Alkohol in den siedenden Lösungsmitteln vorzulegen und CCl<sub>4</sub> in der berechneten Menge eintropfen zu lassen. Es setzt eine spontane HCl-Entwicklung ein, deren Nachlassen das Reaktionsende anzeigt. Durch Zusatz von Triäthylamin, das den Chlorwasserstoff bindet, läßt sich die Reaktionszeit verkürzen und die Ausbeute geringfügig erhöhen.



Die Umsetzung läßt sich nur z. T. durch Gl. (2) beschreiben. Wie bei den früher untersuchten Dreikomponentenreaktionen war die gaschromatographisch bestimmte Chlorformmenge stets geringer als sich nach Gl. (2) berechnete<sup>14)</sup>. Außerdem konnte als Nebenprodukt das (Chlormethyl)triphenylphosphonium-chlorid (4) isoliert werden. Diese Befunde sprechen wiederum dafür, daß über die Stufe des Triphenyl(trichlormethyl)phosphonium-chlorids (1) (Dichlormethylen)phosphoran 2 und Dichlorphosphoran 3 entstehen, die über die Reaktionsfolge (4) bis (8) ebenfalls an der Dehydratisierung des Alkohols zum Olefin beteiligt sind<sup>14)</sup>.



In getrennten Versuchen konnten wir ferner zeigen, daß auch das als Zwischenprodukt im System Ph<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub> nachgewiesene Salz 1<sup>15)</sup> mit primären Alkoholen – wie das System Ph<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub> selbst – zu Alkylhalogeniden, mit sekundären Alkoholen dagegen unter HCl-Eliminierung zu Olefinen reagiert. Die Ausbeuten an 1-Buten, *p*-Menth-3-en und Cyclohexen waren jedoch deutlich geringer als beim Einsatz von Ph<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub>. Im Falle des Pinacons konnte keine Umsetzung erzielt werden, was wahrscheinlich auf sterische Hinderung beim Angriff des sperrigen Kations von 1 am Pinacon zurückzuführen ist.

<sup>14)</sup> R. Appel, *Angew. Chem.* **87**, 863 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 801 (1975).

<sup>15)</sup> R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler und H. Veltmann, *Chem. Ber.* **109**, 58 (1976).

Die neue Dehydratisierungsreaktion ist nicht ohne Einschränkung auf beliebige sekundäre Alkohole übertragbar. Das zeigten Versuche mit Milchsäure-äthylester und Cholesterin, wobei 2-Chlorpropionsäure-äthylester (77 %) und 3-Chlor-5-cholesten (69 %) erhalten wurden.

Die bei dieser Versuchsreihe erneut studierte Umsetzung von Phosphinen und  $\text{CCl}_4$  mit 2-Butanol zeigte, daß Chloralkane nicht – wie früher angenommen<sup>3)</sup> – ausschließlich nach Gl. (1), sondern ebenfalls durch Reaktion des nach Gl. (4) gebildeten Dichlorphosphorans mit dem Alkohol entstehen. Das beweist, neben der zu gering gefundenen Chloroformmenge, auch die Isolierung von beträchtlichen Mengen des Salzes 4.

In Angriff genommene Untersuchungen sollen den stereochemischen Verlauf dieser Dehydratisierungsreaktion klären.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle benutzten Chemikalien waren Handelsprodukte, die nach gebräuchlichen Verfahren gereinigt und getrocknet wurden. Die vorgetrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsiebsäulen aufbewahrt. Die Reaktionsgefäße wurden sorgfältig ausgeheizt, evakuiert und mit trockenem Argon gespült. Sie waren geschlossen und mit einem Stockschen Überdruckventil verbunden. In den Gefäßen herrschte ein geringer Argon-Überdruck.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 56/60, 60 MHz; <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Jeol Typ C-60/HL, 24 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind bei <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gegen Tetramethylsilan, bei <sup>31</sup>P-NMR-Spektren gegen 85proz. Phosphorsäure angegeben.

### 1. Reaktion Phosphin/ $\text{CCl}_4$ /2-Butanol

Bei den folgenden Umsetzungen wurden 0.1 mol des Alkohols in der 3–6fachen molaren Menge  $\text{CCl}_4$  vorgelegt. Das Phosphin wurde auf einmal zugegeben.

1.1. *Ph<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub>/2-Butanol*: Die Mischung wird 20 min bei 65 °C gerührt und danach mit Petroläther (30–50 °C) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert, er besteht aus  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  ( $\delta = -26.3$  ppm) und aus  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  ( $\delta = -23.5$  ppm) (<sup>1</sup>H-NMR: Dublett der  $\text{CH}_2$ -Protonen bei  $\delta = 6.47$  ppm). Das Filtrat wird destilliert: 6.2 g (65 %) 2-Chlorbutan.

1.2. *(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P/CCl<sub>4</sub>/2-Butanol*: Sofort nach der Phosphinzugabe tritt eine heftige Reaktion unter Erwärmung ein. Nach 20 min werden alle Flüssigkeiten i. Vak. aus dem Gemisch abdestilliert und fraktioniert. Ausb. 5.4 g (58 %) 2-Chlorbutan.

### 2. Dehydratisierung sek. Alkohole zu Olefinen

Die Lösung des Alkohols mit der 1.2fach molaren Menge Triphenylphosphin in Acetonitril wird zum Sieden erhitzt. Dazu fügt man die äquimolare Menge  $\text{CCl}_4$ . Die HCl-Abspaltung setzt nach wenigen Minuten ein. Die Aufarbeitung und Isolierung der Alkene erfolgt wie nachfolgend beschrieben. Alle Verbindungen wurden an Hand der Siedepunkte, GC-MS- und NMR-Spektren im Vergleich mit authent. Proben identifiziert.

2.1. *1-Buten aus 2-Butanol*: Das entstehende 1-Buten wird in einer Kühlfalle (Methanol/ $\text{CO}_2$ ) aufgefangen und durch Umkondensation gereinigt. Ausb.: 74 % bzw. 81 % nach Zugabe von Triäthylamin.

2.2. *Cyclohexen aus Cyclohexanol*: Alle Flüssigkeiten werden i. Vak. aus dem Gemisch abdestilliert, das  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit Wasser ausgewaschen. Das rohe Cyclohexen wird destilliert; Sdp. 83 °C. Ausb. 65 %.

2.3. *p*-Menth-3-en aus Menthol: Nach 8 h werden  $\text{CH}_3\text{CN}$  und das entstandene Chloroform bei Normaldruck abdestilliert, das zurückbleibende Menthen wird bei  $120^\circ\text{C}/120$  Torr destilliert; Sdp.  $168^\circ\text{C}$ . Ausb. 83%.

Aus dem Protonenverhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann ermittelt werden, daß *p*-Menth-3-en entstanden ist.

2.4. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien aus Pinacon: Nach 12 h werden alle Flüssigkeiten i. Vak. abdestilliert und mehrfach mit Wasser ausgewaschen, danach wird destilliert; Sdp.  $70 - 76^\circ\text{C}$ . Ausb. 84%.

Identifizierung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum; Protonenverhältnis:  $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 = 6 : 4$ .

2.5. Styrol aus 1-Phenyläthanol: Die Reaktionsmischung wird nach Zugabe von Triäthylamin und 0.5 g Hydrochinon 2 h unter Rückfluß erhitzt. Sie bleibt farblos und klar. Nach abermaliger Zugabe von 0.5 g Hydrochinon wird i. Vak. destilliert. Das Destillat enthält neben Styrol noch 1-Chlor-1-phenyläthan, von dem auch nach erneuter Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen noch ein geringer Anteil im Destillat verbleibt. Sdp.  $145^\circ\text{C}$ . Die Styrolausbeute beträgt ca. 65%.

### 3. Reaktionen, bei denen keine Dehydratisierung stattfand

3.1. In 150 ml Acetonitril werden 0.1 mol Milchsäure-äthylester und 0.12 mol  $\text{Ph}_3\text{P}$  gelöst. Man erhitzt zum Sieden und fügt 0.12 mol  $\text{CCl}_4$  hinzu. Es kann keine  $\text{HCl}$ -Bildung beobachtet werden. Nach 5 h läßt man abkühlen, dabei fällt das entstandene  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  fast vollständig aus. Alle Flüssigkeiten werden i. Vak. abdestilliert. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird über eine Vigreux-Kolonnen destilliert; Sdp.  $146^\circ\text{C}$ . Ausb. 10.5 g (77%) 2-Chlorpropionsäure-äthylester.

3.2. In einem Lösungsmittelgemisch aus je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  werden 0.1 mol Cholesterin und 0.12 mol  $\text{Ph}_3\text{P}$  zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man 0.12 mol  $\text{CCl}_4$ . Nach einer Reaktionszeit von 2 d werden die Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals mit 100 ml Petroläther ausgewaschen. Nach dem Filtrieren wird der Petroläther abdestilliert und das verbleibende Öl in heißem Äthanol aufgenommen. Man dekantiert vom unlöslichen Öl und läßt abkühlen. Es kristallisieren 28 g eines Feststoffes aus, der bei  $80^\circ\text{C}$  schmilzt und Chlor enthält. Der Drehwert beträgt  $[\alpha]_D^{20} = -37.2^\circ$  (Lit.:  $-33.2^\circ$ ). Die quantitative Bestimmung der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ergibt, daß die Substanz ebenso wie Cholesterin nur eine Doppelbindung aufweist. Es handelt sich daher um 3-Chlor-5-cholesten, Ausb. 69%.

### 4. Reaktionen sek. Alkohole mit $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CCl}_3]^+\text{Cl}^-$ (1)

Bei allen Versuchen wird der Alkohol zu einer Lösung von 1 in Dichlormethan in einem Schuß gegeben. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, dabei setzt sofort  $\text{HCl}$ -Bildung ein. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wird das Olefin durch Destillation gereinigt.

4.1. 7.3 g (17.5 mmol) 1 und 1.75 g Cyclohexanol. Ausb. 0.78 g (9.6 mmol) Cyclohexen (55%).

4.2. 6.8 g (16.0 mmol) 1 und 2.5 g Menthol. Ausb. 1.4 g (9.8 mmol) *p*-Menth-3-en (61%).

4.3. 1/Pinacon. Hier tritt keine Reaktion ein. 1 kann noch nach 48 h im Gemisch unverändert vorgefunden werden.

4.4. 1/Milchsäure-äthylester. Keine Reaktion feststellbar. Noch nach 48 h liegt 1 unverändert vor.

4.5. 1/Cholesterin. Die Reaktion von 10.2 g (24.5 mmol) 1 mit 9.45 g (24.5 mmol) Cholesterin führt zum 3-Chlor-5-cholesten. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 3.2. Ausb. 58%.