

159. Metallbindungsphänomene: Alkoholat-Aggregate als unmittelbare Teilnehmer an Eliminierungsreaktionen

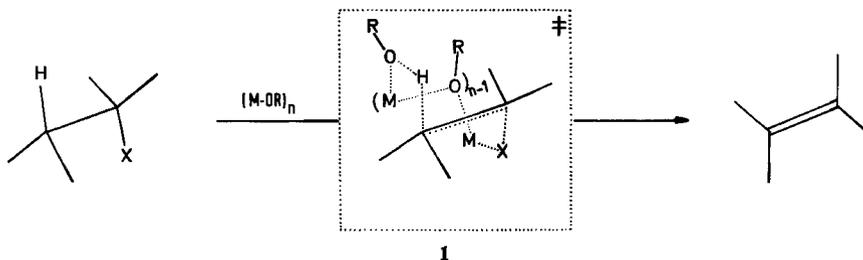
von **Manfred Schlosser, Gérald Jan, Edeline Byrne und Jiří Sicher†**
 Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

(6. IV. 73)

Summary. In solvents of low polarity it is neither a monomolecular nor a dissociated alcoholate species which effects dehydrohalogenation of *vic*-dihaloalkanes and *vic*-dihaloalkanes but rather a dimeric, trimeric or tetrameric alcoholate aggregate. This behavior has important implications for the stereochemical outcome of such elimination reactions.

Gebrochene Reaktionsordnungen kennzeichnen die Konzentration/Umsatzgeschwindigkeit-Beziehungen zahlreicher metallhaltiger Basen [1]. Organometalle, Metallamide und Metallalkoholate pflegen nämlich in Lösung – übrigens ebenso im Kristallgitter – gerne oligomer aggregiert vorzuliegen [1]. Die durch Partialbindungen zusammengeschlossenen Einheiten müssen jedoch wegen ihrer Reaktionsträgheit gewöhnlich erst in die monomeren Spezies zerlegt werden, ehe sie sich an chemischen Umwandlungen beteiligen dürfen.

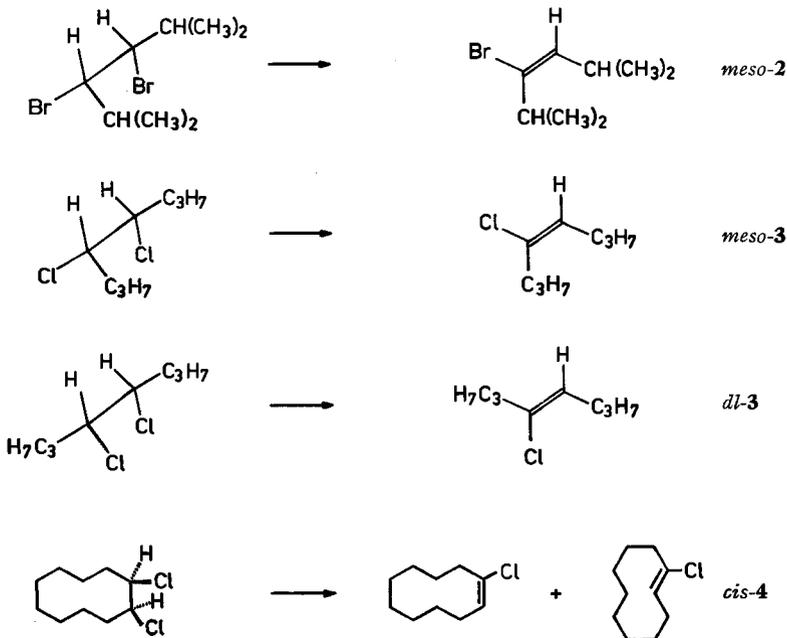
Eine weitere Unterteilung der monomeren Bausteine durch Dissoziation in freie oder solvensgetrennte Ionen ist in unpolaren Medien, wie etwa Toluol, energetisch unerschwinglich. Ein reagierendes System muss also hier um jeden Preis das Durchlaufen ladungsaufbauender Mechanismen vermeiden und stattdessen in allen Phasen der Umsetzung einen Kontakt-Verbund zwischen dem Metall und dessen jeweiligen Bindungspartner bewahren. Im Falle einer basen-induzierten β -Eliminierung gilt diese Regel dann nicht nur für das einwirkende Alkoholat, sondern auch für die anionisch austretende Abgangsgruppe. Angenommen, ein Halogen wird abgelöst: Es wird – so haben wir gefolgert [2] – so früh wie möglich mit dem Metall, mit welchem es künftig vergesellschaftet sein wird, in Wechselwirkung treten; also noch ehe dessen Bindung an den Alkoholat-Rest völlig preisgegeben ist. Aus geometrischen



Gründen sollte dann – zumindest bei *anti*-periplanaren Abspaltungen – unbedingt mehr als eine Alkoholat-Molekel am Übergangszustand **1** (X = Halogen, M-OR = Metallalkoholat, n = 2–4) teilhaben [2].

Mit anderen Worten: weil der Weg über die freien Ionen zu aufwendig ist, bliebe zwangsläufig auch den sonst bevorzugten monomeren Spezies eine reaktionsauslösende Rolle verwehrt. Vielmehr würden Aggregate die Eliminierung besorgen.

Um diese Voraussage zu prüfen, haben wir jetzt für das Base/Solvens-System Kalium-*t*-butanolat/Toluol (oder Benzol) den Einfluss der Alkoholat-Konzentration auf die Eliminierungsgeschwindigkeiten gemessen. Als Modellssubstrate wählten wir *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-hexan (*meso*-2), *meso*- und *dl*-4,5-Dichloroctan (*meso*- bzw. *dl*-3), sowie *cis*-1,2-Dichlorcyclodecan (*cis*-4). Aus dem acyclischen Dibromid **2** geht dabei im Zuge einer *anti*-periplanaren Abspaltung ausschliesslich *E*-3-Brom-2,5-dimethyl-hexen-3 hervor, ebenso aus *meso*- und *dl*-3 einheitliches *E*- bzw. *Z*-4-Chlorocten-4, wogegen das Dichlorcyclodecan **4**, wie schon berichtet [3], nebeneinander *syn*- und *anti*-Prozesse betätigend, sowohl *E*- als auch *Z*-1-Chlorcyclodecen liefert.



Bei doppelt logarithmischer Auftragung von Reaktionsgeschwindigkeiten gegen Basenkonzentrationen fallen Messpunkte, die dem gleichen der fünf betrachteten Dehydrohalogenierungsprozesse zugehören, jeweils annähernd auf eine gerade Linie (siehe Fig. 1–3).

Im untersuchten Konzentrationsbereich ändern sich somit die Reaktionsordnungen nicht merklich¹⁾. Für die Bromwasserstoff-Abspaltung aus **2** lautet der Exponent

¹⁾ Ganz im Gegensatz dazu ist die katalytische Wirkung des Kalium-*t*-butanolats bei der Isomerisierung von 2-Methyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-2,5 [4] zu 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hepten-2 in Dimethylsulfoxid oder Tetraäthylenglykoldimethyläther («Tetraglyme») mit einer drastischen Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsordnung behaftet. Im 1 M-Bereich beträgt sie annähernd null, um mit zunehmender Verdünnung monoton anzusteigen und bei 0,01 M Basenkonzentration den Wert 1 zu erreichen. Vermutlich ist es hierbei das freie (= dissoziierte) *t*-Butanolat-Ion, das die isomerisierungseinleitende Carbanion-Bildung besorgt.

1.0; für die *anti*-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus *meso*- und *dl*-**3** sowie aus **4** beträgt er zwischen 0,7 und 0,8 und für den entsprechenden *syn*-Prozess aus **4** ungefähr 0,5. Da sich Kalium-*t*-butanolat in Toluol-Lösung offenbar vorwiegend zu tetrameren Aggregaten vereinigt [5–6]²⁾, deuten diese Werte – in der gleichen Reihenfolge – auf eine Beteiligung von vier, drei und zwei Molekeln Kalium-*t*-butanolat am geschwindigkeitsbegrenzenden Übergangszustand.

Fig. 1. Abhängigkeit der Eliminierungsgeschwindigkeit k^{Ψ} des *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-hexans (*meso*-**2**) von der Basenkonzentration

(Die Kreise und Dreiecke gehören zu zwei verschiedenen Qualitäten von Kalium-*t*-butanolat)

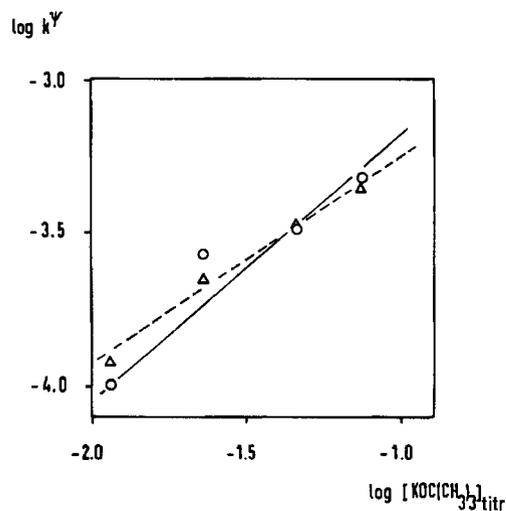
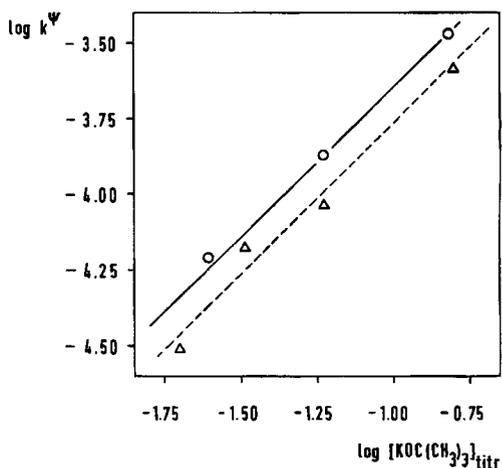


Fig. 2. Abhängigkeit der Eliminierungsgeschwindigkeit k^{Ψ} des *meso*- und *dl*-4,5-Dichloroctans (*meso*- bzw. *dl*-**4**) von der Basenkonzentration

Kreise: *meso*-**3**; Dreiecke: *dl*-**3**.

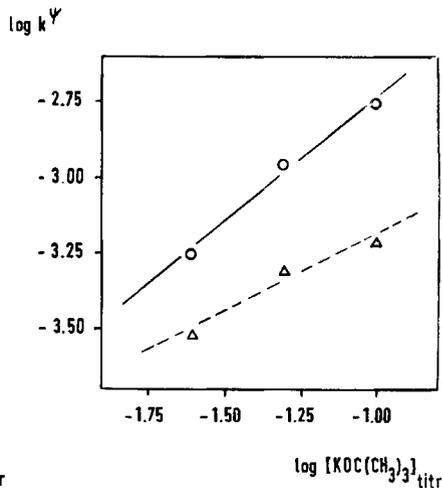


Fig. 3. Abhängigkeit der Eliminierungsgeschwindigkeit k^{Ψ} des *cis*-1,2-Dichlorcyclo-decans (*cis*-**4**) von der Basenkonzentration

Kreise: *anti*-periplanare HCl-Abspaltung; Dreiecke: *syn*-periplanare HCl-Abspaltung.

²⁾ Über die Struktur des Kristallgitters berichtet Ref. [7].

In unpolaren Medien sind demnach weder dissoziierte noch isolierte Alkoholat-Molekeln, sondern deren oligomere Aggregate für die basen-induzierte Abspaltung von Halogenwasserstoff verantwortlich zu machen³⁾. Der Befund, wonach die *anti*-Eliminierung der Mitwirkung einer grösseren Zahl von Basen-Molekeln als die *syn*-Eliminierung bedarf, verträgt sich sehr gut mit den entwickelten Vorstellungen [2]. Zugleich unterstreichen unsere Ergebnisse die Bedeutung anziehender Wechselwirkungen zwischen Metall und Abgangsgruppe. Solche Wechselwirkungen äussern sich erwartungsgemäss schon in ausgeprägten Metall- und Konzentrationseinflüssen auf die Zusammensetzung von Eliminierungsproduktgemischen [13–15] und scheinen allgemein eine ausschlaggebende Rolle für den stereochemischen Ablauf von Eliminierungsreaktionen zu spielen, insbesondere für die Steuerung der *anti* → *cis*/*anti* → *trans*-Konkurrenz [2] [16] sowie der *syn* → *trans*/*anti* → *cis*-Dichotomie [16].

Im Lichte dieser Befunde betrachtet, sind manche früheren Eliminierungsstudien ein wenig einseitig angelegt. Meistens richtete sich das Hauptaugenmerk auf die Einflüsse der Substratstruktur; die Rolle der Base wurde, wenn überhaupt, nur stark idealisierend in Betracht gezogen. Dabei läuft man jedoch Gefahr, entscheidende Einzelheiten des Reaktionsgeschehens zu übersehen.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Bern, für grosszügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

meso-3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-hexan

1. *Darstellung*. 11,2 g (100 mmol) isomerenfreies *trans*-2,5-Dimethyl-hexen-3 wurden in 10 ml Pentan gelöst, auf -5° gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 17,6 g (110 mmol) Brom in Pentan versetzt. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 1 Std. lang bei Raumtemperatur. Schütteln mit Natriumhydrogensulfit-Lösung entfernte den geringen Überschuss an elementarem Brom. Laut gas-chromatographischer Analyse (2 m 30% Diäthylenglycol-succinat, 80° ; 2 m 1% Silbernitrat + 20% Adiponitril, 60°) enthielt die neutral gewaschene und getrocknete Reaktionslösung, neben dem Hauptprodukt, 6% – bei anderen Ansätzen 5–10% – *dl*-3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-hexan. (Dieses Stereoisomer entsteht als einziges Produkt bei der Behandlung von *cis*-2,5-Dimethyl-hexen-2 mit elementarem Brom.)

27 g Rohprodukt wurden mit 80 ml 1 M Natriumäthanolat-Lösung in Äthanol 30 Min. lang auf 70° erwärmt. Nach dem Ansäuern mit 10 ml 2 N Salzsäure schüttelte man 3mal mit je 25 ml Pentan aus und wusch diesen Auszug je 2mal mit je 10 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser. Das organische Material wurde sodann an Kieselgel adsorbiert und mit Pentan eluiert. Das Lösungsmittel wurde rotationsverdampft, und der Rückstand im Ölpumpenvakuum (2 Torr) sublimiert (Badtemperatur 30°). Auf diese Weise erhielt man 17,2 g (65%) Reinprodukt (Smp. 50 – 53° ; Sdp. 100 – $102^\circ/12$ Torr), in welchem sich gas-chromatographisch keine ($< 0,1\%$) diastereomere Verunreinigung mehr nachweisen liess.

$C_8H_{16}Br_2$ Ber. C 35,32 H 5,89 Br 58,79% Gef. C 35,40 H 5,87 Br 59,31%

NMR. (CCl_4 ; TMS): $\delta = 4,17$ (2 Methin-H an C(3); singulettartig mit Feinstruktur) und 2,55 (2 Methin-H an C(2); Heptett; $J = 6,5$ + Feinstruktur) und 1,07 und 0,91 ppm (2×6 H; anisotrope Methylgruppen, jeweils Dublett; $J = 6,5$ Hz).

2. *Eliminierungsprodukte*. Kalium-*t*-butanolat (0,16 M) setzt in Toluol bei 75° während 5 Std. aus *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexan (0,03 M) nur ein einziges Produkt frei, nämlich *E*-3-

³⁾ Für polarere Medien fehlen systematische Untersuchungen. Rückblickend findet man jedoch Literaturdaten, die sich auf Dehydrohalogenierungen in Äthanol [8]–[9] sowie in *t*-Butanol [10–12] beziehen und sich ebenfalls kaum mit der Annahme einer einfachen Abhängigkeit zwischen Basenkonzentration und Umsatzgeschwindigkeit vereinbaren lassen.

Brom-2,5-dimethyl-hexen-3. Retentionszeitvergleiche (2 m 20% Carbowax 1540, 80° → 150°; 25 m Golay-Kapillarsäule Silikongummi OV 101, 80° → 150°) bestätigen seine Identität mit authentischem Material, das durch Einwirkung von Natriumäthanolat (1 M) in Äthanol (6 Std. 70°) auf *meso-2* (0,2 M) erhalten und isoliert wurde (55%)⁴⁾.

$C_8H_{15}Br$ Ber. C 50,28 H 7,91% Gef. C 50,44 H 7,99%

NMR. (CCl_4 ; TMS): $\delta = 5,38$ (*d*, $J = 9$ Hz, 1 olefin. H); 2,6 (*m*, 2 Methin-H); 1,08 und 1,03 ppm ($2 \times d$, $J = 6,5$ Hz, 12 Methyl-H).

Die äthanolat-induzierte Eliminierung lieferte als Nebenprodukte ferner 2,5-Dimethyl-hexadien-1,3 (25%; durch 1,2-Eliminierung zu 3-Brom-2,5-dimethyl-hexen-3 und nachfolgende 1,4-Eliminierung entstanden?), 2,5-Dimethyl-hexadien-2,4 (1%), 2,5-Dimethyl-hexin-3 (1%) sowie vermutlich 2,5-Dimethyl-hexadien-2,3 (2%)⁴⁾.

3. *Kinetische Messungen.* Bei strömendem Stickstoff (99,99% rein) wurde ein Schiffschlenkrohr mit den vorgesehenen Mengen an *meso-2* sowie dem «inneren Standard» Diisopropylbenzol beschickt und in ein auf 75° ($\pm 1^\circ$) thermostatisiertes Ölbad eingetaucht. Vorher war – immer unter Inertgasschutz – doppelt sublimiertes Kalium-*t*-butanolat⁵⁾ in siedendem Toluol aufgelöst worden. Die Temperatur dieser Lösung wurde auf genau 75° abgesenkt und dann der eingestellte Basengehalt titrimetrisch überprüft. Sodann überführte man das vorgesehene Volumen der Alkoholat-Lösung mittels einer Pipette (beim Einsaugen Spitze mittels Glaswollepfropfen umhüllen, um spurenweise vorhandene, suspendierte Verunreinigungen zurückzuhalten!) in das Schlenkrohr, dessen Inhalt magnetisch gerührt wurde. Zu den vorbestimmten Zeiten entnahm man 3 ml-Proben, die mit 2N Salzsäure (3 ml) hydrolysiert und einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 ml) durchgeschüttelt wurden. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und dem Filtrieren ermittelte man gas-chromatographisch die Konzentration an noch vorhandenem *meso-2* (25 m Golay-Kapillarsäule Silikongummi OV 101, 80° → 150°; molare Eichfaktoren [18] für die stereoisomeren Dibromdimethylhexane: 1,5, für die stereoisomeren Bromdimethylhexene: 1,55 und für die halogenfreien, doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffe: 2,0).

Tabelle 1. Umsatzgeschwindigkeitsfaktoren k^{Ψ} (= $d \log [meso-2]/dt$)^{a)} der Dehydrobromierung von *meso-3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexan* (*meso-2*) mit toluol-gelöstem Kalium-*t*-butanolat in Abhängigkeit von der – titrierbaren – Basenformalkonzentration $[KOC(CH_3)_3]_{titr}$

Startkonzentrationen [<i>meso-2</i>] [M $\times 10^4$]	[$KOC(CH_3)_3$] _{titr} b)	$k^{\Psi} \times 10^4$ [s ⁻¹]	k^{Ψ} [$KOC(CH_3)_3$] _{titr}
0,045	0,020	0,31 ^{c)}	$1,6 \cdot 10^{-3}$
0,051	0,025	0,62	$2,5 \cdot 10^{-3}$
0,064	0,033	0,66	$2,0 \cdot 10^{-3}$
0,114	0,060	0,91	$1,5 \cdot 10^{-3}$
0,116	0,060	1,35	$2,3 \cdot 10^{-3}$
0,288	0,155	3,33	$2,1 \cdot 10^{-3}$
0,301	0,160	2,56	$1,6 \cdot 10^{-3}$

a) Pseudokonstanten, weil der Auswertung lediglich die formale, d.h. titrierbare, Basenkonzentration zugrundegelegt wurde und die Aggregatbildung noch unberücksichtigt blieb; Messung unter den Bedingungen einer Reaktionskinetik pseudo-1. Ordnung, nämlich bei grossem Basenüberschuss.

b) Dimension: $l/112,21 \text{ g} \cdot l^{-1}$ (also Formalkonzentration).

c) Wenig genauer, stark fehlerbehafteter Wert.

4) Noch zu veröffentlichende Ergebnisse (J. Sicher, E. Byrne & M. Schlosser).

5) Bei Versuchsreihen sollte man stets Kalium-*t*-butanolat gleicher Qualität, d.h. aus ein und demselben Vorrat entnommen, einsetzen, um zu in sich konsistenten Ergebnissen zu gelangen. Vgl. auch Fig. 1.

Die Logarithmen der Flächenverhältnisse Substrat/Standard fielen, gegen die Reaktionsdauern angetragen, auf eine gerade Linie, solange bei verdünnten Ansätzen eine Halbwertszeit, bei konzentrierten Ansätzen zwei Halbwertszeiten nicht überschritten waren. Bei grösseren Umsätzen bogen die Kurven mehr und mehr zu flacheren Neigungswinkeln ab. Der damit angezeigte Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeiten ist wohl teilweise dem Eindringen von Luft und Feuchtigkeitsspuren in das Reaktionsgefäss zuzuschreiben. Daneben muss sich der nur geringe Basenüberschuss – durchschnittlich 5 Äqu. statt «unendlich» – in einer deutlichen Abweichung von idealer pseudo-1. Ordnung-Kinetik bemerkbar machen, zumal das freigesetzte *t*-Butanol noch vorhandenes Kalium-*t*-butanolat durch Assoziat-Bildung desaktiviert [19].

Die graphische Auswertung der verschiedenen Kinetikläufe führte zu den in der Tab. 1 zusammengestellten Werten. Die mittleren Standardabweichungen liegen bei $\pm 15\%$.

meso- und *dl*-4, 5-Dichlor-octan

1. *Darstellung.* *meso*-4, 5-Dichlor-octan (*meso*-3) und *dl*-4, 5-Dichlor-octan (*dl*-3) wurden in Anlehnung an [17] durch Zutropfen einer 0,9M Lösung von Chlor in Chloroform zu einer auf -60° gekühlten Mischung aus *trans*- bzw. *cis*-Octen-4 in Chloroform erhalten. Die Produkte isolierte man nach dem Waschen mit Bisulfit-Lauge, Natriumcarbonat-Lösung sowie Wasser und dem Trocknen durch Destillation mit einer *Vigreux*-Kolonne. Ausbeute 69% bzw. 75%; Sdp. $70-71^\circ/12$ Torr in beiden Fällen. Die *dl*-Komponente war mit 7% des *meso*-Diastereomers verunreinigt; dagegen war das *meso*-Produkt völlig einheitlich (gas-chromatographische Kontrolle: 2 m 5% Silikongummi SE 30, 80°). – NMR. (CCl_4 ; TMS): *meso*-3: $\delta = 3,9$ (*m*, 2 Methin-H); 1,7 (*m*, 8 Methylen-H) und 0,95 ppm (*t*, $J = 6$ Hz, 6 Methyl-H). *dl*-3: $\delta = 4,0$ (*m*, 2 Methin-H); 1,7 (*m*, 8 Methylen-H) und 0,97 ppm (*t*, $J = 6$ Hz, 6 Methyl-H).

2. *Eliminierungsprodukte.* Ähnlich wie in [17] beschrieben, wurden je 1,5 g *meso*- und *dl*-3 mit 1 g KOH in 2 ml Isopropylalkohol 15 Std. zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsgemische wurden zwischen je 5 ml Wasser und Pentan verteilt, die organischen Schichten abgehoben, mit 2N Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und sodann im *Hickmann*-Kolben destilliert. Bei ca. $162-164^\circ$ gingen *E*-4-Chlor-octen-4 (0,66 g; 54%; aus *meso*-3) bzw. *Z*-4-Chlor-octen-4 (0,70 g; 58%; aus *dl*-3) über. Laut Gas-Chromatographie (2,5 m 10% Carbowax 1540) war das *E*-Isomer frei von jeglicher Verunreinigung, während die *Z*-Komponente erwartungsgemäss (s. oben) von 7% seines Stereoisomers begleitet wurde. – NMR. (CCl_4 ; TMS): *E*-4-Chlor-octen-4: $\delta = 5,51$

Tabelle 2. Umsatzgeschwindigkeitsfaktoren k^{Ψ} ($= d \log[\text{meso-3}]/dt$ bzw. $d \log[\text{dl-3}]/dt^a$) der Dehydrochlorierung von *meso*- und *dl*-4, 5-Dichlor-octan (*meso*- bzw. *dl*-3) mit benzol-gelöstem Kalium-*t*-butanolat in Abhängigkeit von der – titrierbaren – Basenformalkonzentration $[\text{KOC}(\text{CH}_3)_3]_{\text{titr}}$

Stereoisomer (Substrat)	Startkonzentrationen		Umsatzgeschwindigkeiten	
	Substrat [M]	$[\text{KOC}(\text{CH}_3)_3]_{\text{titr}}$ b)	$k^{\Psi} \times 10^4$ [s ⁻¹]	k^{Ψ} [$\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ titr]
<i>meso</i> -3	(0,00067)	0,0115	1,0	$8,7 \cdot 10^{-8}$
<i>meso</i> -3	(0,0014)	0,023	2,7 ^{c)}	$12,0 \cdot 10^{-8}$
<i>meso</i> -3	(0,034)	0,046	3,2	$7,1 \cdot 10^{-8}$
<i>meso</i> -3	(0,0107)	0,075	4,8	$6,4 \cdot 10^{-8}$
<i>dl</i> -3	(0,00067)	0,0115	1,2	$10,4 \cdot 10^{-8}$
<i>dl</i> -3	(0,0014)	0,023	2,3	$10,0 \cdot 10^{-8}$
<i>dl</i> -3	(0,0034)	0,046	3,3	$7,2 \cdot 10^{-8}$
<i>dl</i> -3	(0,0102)	0,075	4,3	$5,4 \cdot 10^{-8}$

a) Siehe a) in Tab. 1.

b) Siehe b) in Tab. 1.

c) Aus ungeklärten Gründen (Verunreinigungen im Reaktionsgefäss?) streuten hier die Messwerte ungewöhnlich stark ($\pm 22\%$), während nach Aussage von Regressionsanalysen sonst die Standardabweichungen nur $\pm 7\%$ betragen.

(1 olefin. H, t , $J = 7,5$ Hz); 1,9 (8 Methylen-H, m) und 0,92 ppm (6 Methyl-H, t , $J = 6,5$ Hz). *Z-4-Chlor-octen-4*: $\delta = 5,36$ (1 olefin. H, t , $J = 7$ Hz); 2,1 und 1,5 (8 Methylen-H, m) sowie 0,92 ppm (6 Methyl-H, t , $J = 6,5$ Hz).

3. *Kinetische Messungen*. Die Messungen verliefen, wie für die Dehydrobromierung des *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-hexans beschrieben (s. S. 1634); anstelle des Toluols diente jedoch Benzol als Lösungsmittel und die Temperatur betrug 70°. Die gas-chromatographische Analyse (2,5 m 10% Carbowax 1540, 120°) benutzte Tridecan als «inneren Standard» (molare Eichfaktoren [18]: 1,5 für die Dichloroctane, 1,6 für die Chloroctene).

Die gewonnenen Ergebnisse finden sich in der Tab. 2 vereinigt.

cis-1,2-Dichlorcyclodecan

1. *Darstellung*. In eine Lösung von 9 g (58,5 mmol) *cis*-1,2-Epoxy-cyclodecan in 270 ml Tetra-chlormethan wurde 3 Std. lang trockenes Chlorwasserstoff-Gas eingeleitet. Dann wusch man gründlich mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und verdampfte das Lösungsmittel. Aus dem Rückstand gingen im Ölpumpenvakuum beim Sdp. 76–78°/0,2 Torr 8,9 g (80%) *trans*-2-Chlor-cyclodecanol über.

$C_{10}H_{18}ClO$ Ber. C 62,98 H 10,04 Cl 18,59% Gef. C 62,97 H 9,92 Cl 18,49%

8 g (42 mmol) des *trans*-2-Chlor-cyclodecanols und 11,4 g (100 mmol) Mesylchlorid (Methan-sulfonsäurechlorid) wurden in 160 ml Pyridin aufgelöst. Nach 2 Std. goss man auf Eis (300 g), setzte 200 ml Wasser zu, rührte 60 Min. lang und schüttelte 3mal mit je 80 ml Äther aus. Nach dem Waschen mit 2N Salzsäure, Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser wurde getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Den Rückstand kristallisierte man aus Diäthyläther/Hexan 1:1 um. 10,6 g (94%) vom Smp. 43–44°.

$C_{11}H_{21}ClO_3S$ Ber. C 49,15 H 7,87 Cl 13,19 S 11,93%
Gef. „ 49,28 „ 7,83 „ 13,32 „ 11,90%

27,5 g (0,1 mol) dieses Mesylates und 42 g (0,8 mol) Ammoniumchlorid wurden in 400 ml Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Tage lang bei 70° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in 1 l Wasser gegossen und 3mal mit je 100 ml Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden 2mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und auf eine Säule mit 200 g Kieselgel aufgebracht. Das mit Petroläther eluierte Rohprodukt (12,8 g) wurde im Vakuum über eine *Vigreux*-Kolonnen fraktioniert. Ausbeute: 8 g (38%) *cis*-1,2-Dichlor-cyclodecan; Sdp. 78–79°/0,1 Torr.

$C_{10}H_{18}Cl_2$ Ber. C 57,43 H 8,67 Cl 33,80% Gef. C 57,54 H 8,71 Cl 33,97%

2. *Eliminierungsprodukte*. In einem unter Stickstoff abgeschmolzenen Schlenkrohr erhitzte man 1,5 g (7,2 mmol) *cis*-1,2-Dichlorcyclodecan zusammen mit 30 ml (350 mmol) Piperidin 24 Std. lang auf 135°. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und 2mal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Nach dem Waschen (3 × verd. Salzsäure, dann Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser) und Trocknen des organischen Auszuges wurde das Lösungsmittel abgedampft. Eine Vakuumdestillation des Rückstandes im *Hickmann*-Kolben lieferte 0,5 g (40%) *Z*-1-Chlor-cyclodecan, das laut Gas-Chromatographie (2,5 m 5% Silikongummi SE 30, 120°; 2,5 m 10% Carbowax 1540, 160°) mit 7% seines *E*-Isomers verunreinigt war; Sdp. ca. 90°/12 Torr (*Hickmann*-Kolben). NMR. (CCl_4): $\delta = 1,4$ (12 Methylen-H, m); 2,3 (4 Allyl-H, m) und 5,62 ppm (1 olefin. H, t , $J = 7,5$ Hz).

$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. C 69,55 H 9,92% Gef. C 69,57 H 9,86%

Auf die gleiche Weise gelangte man ausgehend von *trans*-1,2-Dichlorcyclodecan zu einem Gemisch von *Z*- und *E*-1-Chlor-cyclodecan (47%; 15:85), aus dem sich präparativ gas-chromatographisch (2 m 7,5% Silikongummi SE 30, 120°) reines *E*-Isomer abtrennen liess. NMR. (CCl_4): $\delta = 1,4$ (12 Methylen-H, m); 2,3 (4 Allyl-H, m) und 5,64 ppm (1 olefin. H, t , $J = 8,5$ Hz).

$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. C 69,55 H 9,92 Cl 20,53% Gef. C 69,51 H 9,87 Cl 20,69%

Zwecks Konfigurationszuordnung wurden 0,3 g (1,7 mmol) *E*-1-Chlor-cyclodecan in 50 ml flüssigem Ammoniak mit 0,3 g (13 mmol) Natrium behandelt [17]. Wie der gas-chromatographische Vergleich (2,5 m 5% Silbernitrat + 10% Triäthylenglykol, 70°) bestätigte, war als einziges Reduktionsprodukt *cis*-Cyclodecan entstanden.

3. *Kinetische Messungen.* Die Messungen verliefen, wie für die Dehydrobromierung des meso-3,4-Dibrom-2,5-dimethyl-hexans beschrieben (s. S. 1634), nur dass die Reaktionstemperatur auf 100° erhöht werden musste. Als Lösungsmittel diente wieder Toluol. Die gas-chromatographische Analyse (2,5 m 5% Silikongummi SE 30, 120°) stützte sich auf Diphenyläther als «inneren Standard» (molare Eichfaktoren [18]: 1,2 für das cis-Dichlorcyclodecan, die beiden isomeren 3-Chlor-cyclodecene [Nebenprodukte!] sowie die beiden isomeren 1-Chlor-cyclodecene).

Die Tab. 3 unterrichtet über die ermittelten Ergebnisse.

Tabelle 3. *Umsatzgeschwindigkeitsfaktoren k^{ψ} ($= d \log[\text{cis-4}]/dt^*$) der Dehydrochlorierung von cis-1,2-Dichlorcyclodecan (cis-4) mit toluol-gelöstem Kalium-t-butanolat in Abhängigkeit von der – titrierbaren – Basenformalkonzentration $[\text{KOC}(\text{CH}_3)_3]_{\text{titr}}$*

Startkonzentrationen Substrat [M]	$[\text{KOC}(\text{CH}_3)_3]_{\text{titr}}$ b)	Umsatzgeschwindigkeiten	
		$k^{\psi} \times 10^4$ [s ⁻¹]	k^{ψ} $[\text{KOC}(\text{CH}_3)_3]_{\text{titr}}$
0,003125	0,025	8,6	$34,4 \cdot 10^{-3}$
0,00625	0,050	15,9	$31,8 \cdot 10^{-3}$
0,01250	0,100	23,6	$23,6 \cdot 10^{-3}$

a) Siehe a) in Tab. 1.

b) Siehe b) in Tab. 1.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer Verlag, Heidelberg 1973, S. 4–16, 129–138.
- [2] M. Schlosser, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Herausgeber E. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, Band V/1b, S. 40.
- [3] J. Sicher, G. Jan & M. Schlosser, Angew. Chem. 83, 1012 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 926 (1971).
- [4] M. J. Maskornick, Tetrahedron Letters 1972, 1797.
- [5] V. A. Bessonov, P. P. Alikhanov, E. N. Guryanova, A. P. Simonov, I. O. Schapiro, E. A. Yakovleva & A. I. Schatenstein, Zhur. Obshch. Khim. 37, 109 (1967); C.A. 66, 115041u (1967).
- [6] V. Halaška, L. Lochmann & D. Lím, Collect. czech. chem. Commun. 33, 3245 (1968).
- [7] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr & H. F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 3777 (1968).
- [8] M. L. Dhar, E. D. Hughes & C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1948, 2065.
- [9] T. Yoshida, Y. Yano & S. Oae, Tetrahedron 27, 5343 (1971).
- [10] D. J. Cram, F. D. Greene & C. H. DePuy, J. Amer. chem. Soc. 78, 790 (1956).
- [11] S. J. Cristol & W. P. Norris, J. Amer. chem. Soc. 76, 3005 (1954).
- [12] S. J. Cristol & C. A. Whittemore, J. org. Chemistry 34, 705 (1969).
- [13] M. Svoboda, J. Hapala & J. Závada, Tetrahedron Letters 1972, 265.
- [14] J. Závada, M. Svoboda & M. Pánková, Tetrahedron Letters 1972, 711.
- [15] R. A. Bartsch, Tetrahedron Letters 1972, 2621.
- [16] J. Závada, M. Pánková, M. Svoboda & M. Schlosser, Chem. Commun. 1973, 168.
- [17] M. C. Hoff, K. W. Greenlee & C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 73, 3329 (1951).
- [18] M. Schlosser & M. Zimmermann, Chem. Ber. 104, 2892 (1971).
- [19] D. J. Cram, C. A. Kingsbury & B. Rickborn, J. Amer. chem. Soc. 83, 3688 (1961), insbesondere S. 3691 und 3692.