

65. Hydroxid-bewirkte Halogenwasserstoff-Abspaltungen aus *vic*-Dihalogeniden unter heterogenen Bedingungen: Reaktionssteuerung dank überraschender Solvens- und Metall-Einflüsse¹⁾

von Claudio Tarchini, Tran Dinh An, Gérald Jan und Manfred Schlosser

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

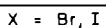
(27.XI.78)

Hydroxide-Promoted Dehydrohalogenation of *vic*-Dihalides under Heterogeneous Conditions: Control Over the Reaction Outcome Due to Surprising Solvent and Metal Effects

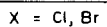
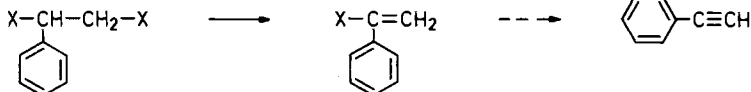
Summary

Selective elimination of either one or two molecules of hydrogen halide from *vic*-dihalides can be conveniently achieved by employing solid sodium or potassium hydroxide in the presence of solvents such as glycol dimethylether or tetraethyl-*ene*glycol dimethylether.

Pulverisiertes oder schuppenförmiges Kaliumhydroxid bewirkt, vor allem in Gegenwart von Tetraäthylenglykoldimethyläther («Tetraglyme»), hochgradig typoselektive Eliminierungen aus primären, sekundären und tertiären Halogeniden [1]. Die Methode lässt sich sehr vorteilhaft auch auf *vic*-Dihalogenide anwenden. So erhält man aus 1,2-Dibromäthan und 1,2-Dijodäthan in guter Ausbeute Vinylbromid bzw. Vinyljodid, während die gleichen Reaktionen, mit Alkoholaten in homogener Lösung ausgeführt, meist uneinheitlich verlaufen.

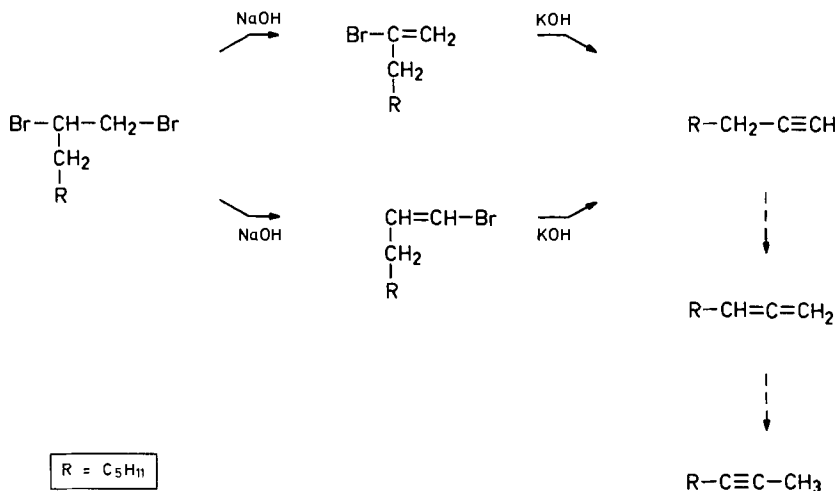


Da das flüchtige Vinylhalogenid sogleich abdestilliert werden kann, lässt sich die Folgereaktion zum Acetylen weitgehend unterdrücken. Ebenso sind bei sorgfältiger Wahl der Reaktionsbedingungen 1,2-Dichlor- und 1,2-Dibrom-1-phenyläthan glatt in 1-Chlor- bzw. 1-Brom-styrol überzuführen, weil dank der besonderen Acidität der Benzylwasserstoffatome die erste Halogenwasserstoff-Abspaltung leichter gelingt als die zweite, die zum Phenylacetylen führt.

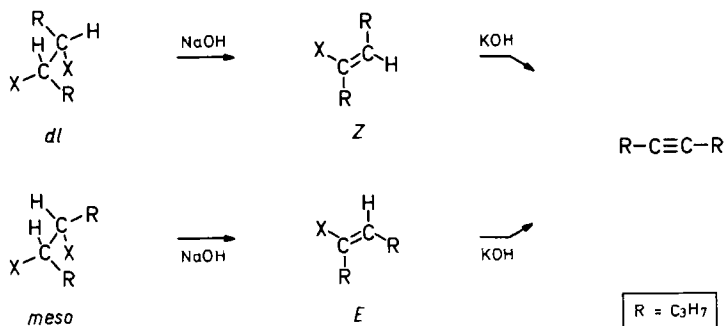


¹⁾ Teil VIII der Reihe «Base-bewirkte Eliminierungsreaktionen»; vorangehende Mitteilung: s. [1].

Weniger einfach lassen sich die Umsetzungen aliphatischer *vic*-Dihalogenide beherrschen. Die gängigen Verfahren, einschliesslich der Einwirkung von Natriumhydroxid im Flüssig/flüssig-Zweiphasensystem [2], erlauben es nicht, auf der Stufe des Halogen-alkens anzuhalten, sondern liefern unweigerlich das Acetylen. Darüberhinaus erleiden Acetylene mit endständiger Dreifachbindung, von günstigen Ausnahmefällen abgesehen, eine base-katalysierte Isomerisierung, die sie zumindest teilweise in das 1,2-Alkadien (Allen) und das 2-Alkin umwandelt. Nur unter heterogenen Bedingungen kann man gezielt das eine oder das andere Produkt ansteuern: mit gepulvertem *Natriumhydroxid* in Glykoldimethyläther («Glyme») erhält man ein Gemisch aus 52% 2-Brom-1-octen und 42% 1-Brom-1-octen (*Z/E* 63:47), während man mit *Kaliumhydroxid*-Pulver im gleichen Lösungsmittel zum 1-Octin (82%) gelangt.



Ganz ähnlich entsteht, je nach Wahl des Hydroxids, aus *meso*-4,5-Dichloroctan das (*E*)-4-Chlor-4-octen oder das 4-Octin, aus (\pm)-4,5-Dichlor-octan das (*Z*)-4-Chlor-4-octen oder erneut das 4-Octin.



Wie schon früher erkannt [1], bewirken Hydroxide unter heterogenen Bedingungen streng *anti*-stereoselektive Eliminierungen, sofern offenkettige Halogenide

als Substrate dienen. Umgekehrt kommen bei *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorcyclodecan, die der Klasse der mittleren Ringe angehören und daher besonders zu *syn*-Eliminierungen neigen [3], nebeneinander beide stereoelektronischen Möglichkeiten zum Zuge.

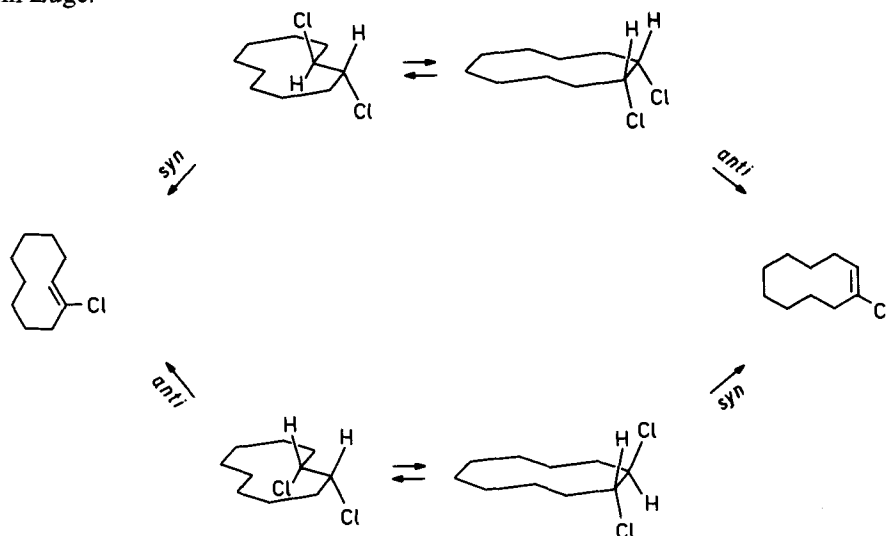


Tabelle. Verhältnis von *syn*- zu *anti*-Eliminierung bei der base-bewirkten Chlorwasserstoff-Abspaltung aus *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-cyclodecan^{a)}

Base	Lösungsmittel ^{b)}	Temperatur [°C]	Erhaltenes <i>syn/anti</i> -Verhältnis ausgehend von	
			<i>cis</i> - Dichlorcyclodecan	<i>trans</i> - Dichlorcyclodecan
LiO(CH ₂) ₃ CH ₃	Hexan	20	-	24
KOC(CH ₃) ₃	Toluol	100	0,35	18
KOC(CH ₃) ₃	HOCH(CH ₃) ₃	100	0,14	11
NaOH	PPG-400/Hexan	40	-	11
HN(CH ₂) ₅	HN(CH ₂) ₅	135	13	7,7
KOH ^{c)}	HOH/Toluol	100	-	4,7
KOCH(CH ₃) ₂	HOCH(CH ₃) ₂	100	-	4,0
KOH	TGME	100	-	3,6
NaOH	PPG-400	100	-	3,5
KOH ^{c)}	Toluol	100	-	2,5
KOH	Toluol	100	-	2,5
KOC(CH ₃) ₃ ^{c)}	Toluol	100	0,01	2,5
NaOCH ₂ CH ₃	HOCH ₂ CH ₃	100	0,01	2,5
KOC(CH ₃) ₃	DMF	20	<0,01	1,2

^{a)} Gesamtausbeuten an (*Z*)- und (*E*)-1-Chlor-cyclodecen 72-100%; Nebenprodukte: (*Z*)- und (*E*)-3-Chlor-cyclodecen sowie (*Z*)- und (*E*)-3-Alkoxy-cyclodecene; wegen Einzelheiten s. [4] [5].

^{b)} Abkürzungen: PPG-400 = Polypropylenglykol (durchschnittliches Molekulargewicht um 400); TGME = Tetraäthylenglykoldimethyläther (2,5,8,11,14-Pentaoxa-pentadecan); DMF = Dimethylformamid.

^{c)} Unter Zusatz geringer Mengen 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan («18-crown-6»).

Die *syn/anti*-Verhältnisse der heterogenen Reaktionen liegen dabei in der Nähe der Werte, wie sie auch sekundäre Alkoholate, in dem entsprechenden sekundären Alkohol gelöst, erzielen (s. *Tab.*). Eine solche Übereinstimmung, wie jetzt für die Stereoselektivität festgestellt, war früher bereits für die Regioselektivität beobachtet worden [1].

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, hat diese Untersuchungen in dankenswerter Weise unterstützt (Gesuche Nr. 2.053-0.73, 2.293-0.74 und 2.467-0.75).

Experimenteller Teil

1. Ausgangsstoffe. - 1.1. *1,2-Dibrom-äthan* und *1,2-Dijod-äthan* konnten vom Handel bezogen werden; *1,2-Dibrom-1-phenyläthan* [6] und *1,2-Dibrom-octan* [7] sowie *meso-* und (\pm) -*4,5-Dichlor-octan* [8] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

1.2. *1,2-Dichlor-1-phenyl-äthan*. In 500 ml Chloroform wurde bei 0° solange Chlor eingeleitet, bis das Gewicht um 20 g (0,28 mol) zugenommen hatte. Die Lösung wurde auf -50° gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 30 g (0,29 mol) Styrol versetzt. Nach 30 Min. war die Zugabe beendet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch eine *Widmer*-Kolonnen (30 cm) fraktioniert; 10,0 g (20%), Sdp. 84-87°/3 Torr (Lit. Sdp. 93°/5 Torr [9]). Die übrigen flüchtigen Anteile enthielten nur ein Chloratom oder drei Chloratome je Molekel. - ¹H-NMR. (CDCl₃ + CCl₄, 80 MHz): 7,37 (s, 5 H); 4,96 (*d* × *d*, *J* = 9 und 7, 1 H); 3,92 und 3,91 (2 *d* × *d*, *J* = 9 und 7, zus. 2 H, diastereotop!). - MS. (180°): 174 (16%, *M*⁺[³⁵Cl₂]); 125 (100%).

1.3. *trans-1,2-Dichlor-cyclododecan*. Unter kräftigem Rühren wurden innerhalb 1 Std. 15 g (0,11 mol) *cis*-Cyclododecan, in 100 ml Dichlormethan gelöst, zu einer eisgekühlten Lösung von 9,6 g (0,080 mol) Stickstofftrichlorid [10] in 1 l Dichlormethan getropft. Nach 3 Std. Stehen wurde mit 10proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung (2 × 150 ml) und Wasser (3 × 200 ml) gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde auf Kieselgel (200 g) aufgezogen und dann wieder mit Petroläther (500 ml) eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels gingen i. V. 17 g (74%) Produkt über; Sdp. 77-79°/1 Torr. - ¹H-NMR. (CCl₄, 60 MHz): 4,3 (*m*, unstrukturiert, 2 H); 2,0 (*m*, 4 H); 1,6 (*m*, 12 H). - MS. (180°): 208 (0,8%; *M*⁺[³⁵Cl₂]); 55 (100%).

C₁₀H₁₈Cl₂ (209,2) Ber. C 57,42 H 8,67% Gef. C 57,77 H 8,58%

2. Eliminierungsprodukte. - 2.1. *Vinylbromid*. Innerhalb 30 Min. wurden 9,4 g (50 mmol) *1,2-Dibrom-äthan* in 20 ml Glykoldimethyläther auf 8 g (0,2 mol) gepulvertes Natriumhydroxid getropft. Das in exothermer Reaktion entstehende gasförmige Produkt wurde von einem schwachen N₂-Strom (Kapillare als Zuführung) durch einen seitlichen Ansatz des Reaktionsgefäßes in eine auf -30° gekühlte Falle getrieben. Nach Abflauen der Reaktion wurde noch 30 Min. bei 50° gerührt. Bei der Destillation durch einen wasserdurchströmten *Dimroth*-Kühler (anstelle einer Kolonne) gingen 4,2 g (80%) *Vinylbromid* im ungefähren Siedebereich 17-18° über (Lit. 16-17° [11]). - ¹H-NMR. (80 MHz, CCl₄ + CDCl₃): 6,34 (*d* × *d*, *J* = 15 und 7, 1 H); 5,89 (*d* × *d*, *J* = 7 und 1,5, 1 H); 5,75 (*d* × *d*, *J* = 15 und 1,5, 1 H).

2.2. *Vinyljodid*. Eine Mischung aus 11,3 g (40 mmol) *1,2-Dijod-äthan*, 1,6 g (40 mmol) Natriumhydroxid und 20 ml Glykoldimethyläther wurde 1 Std. bei 30° gerührt, wobei sich eine lebhaft Gasentwicklung (Äthylen?, Acetylen?) bemerkbar machte. Das Produkt wurde unmittelbar aus dem Ansatz abdestilliert (Sdp. < 65°). Eine zweite Destillation lieferte - laut GC. (2 m 15% SE-30, 70°; 2 m 15% C-20-M, 70°) - reines *Vinyljodid*, Sdp. 54-55° (Lit. 56,0-56,5° [12]); 0,80 g (13%). - ¹H-NMR. (80 MHz, CCl₄ + CDCl₃): 6,3 (*m*). - MS. (150°): 154 (100%, *M*⁺); 127 (10%).

2,22 g (36%) *Vinyljodid* wurden erhalten, als man die Umsetzung in 20 ml *t*-Butylalkohol (statt in Glykoldimethyläther) ablaufen liess und die Reaktionsdauer auf 3 Std. ausdehnte.

2.3. *1-Chlor-1-phenyl-äthylen* (*α-Chlor-styrol*). Die Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens auf *1,2-Dichlor-1-phenyl-äthan* (1,75 g; 10,0 mmol) lieferte 1,05 g (76%) *α-Chlor-styrol*, Sdp. 59-60°/11 Torr (Lit. 80-83°/21 Torr [9]). - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,7 + 7,3 (*m*, 5 H); 5,73 (*d*, *J* = 2, 1 H); 5,48 (*d*, *J* = 2, 1 H).

Die Ausbeute betrug 71%, wenn die gleiche Menge 1,2-Dichlor-1-phenyl-äthan mit einem Gemisch aus 11 g (0,20 mol) Kaliumhydroxid, in 10 ml Wasser gelöst, 1,0 g (13 mmol) 2-Butanol und 0,027 g (0,10 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan behandelt und 40 Min. bei 80° gerührt sowie der Ansatz gleichartig aufgearbeitet wurde.

2.4. *1-Brom-1-phenyl-äthylen* (*a*-Brom-styrol). Wie beim Vinyljodid beschrieben (s. Kap. 2.2), wurden 13,2 g (50 mmol) 1,2-Dibrom-1-phenyl-äthan mit gepulvertem Natriumhydroxid in 14,9 g (82%) *a*-Brom-styrol übergeführt; Sdp. 78–80°/10 Torr (Lit. 105–110°/37 Torr [13]). - ¹H-NMR. (80 MHz, CCl₄+CDCl₃): 7,5 und 7,3 (*m*, 5 H); 6,08 (*d*, *J*=2, 1 H); 5,75 (*d*, *J*=2, 1 H).

Eine Ausbeute von 76% wurde erzielt, als 4,4 g (0,11 mol) gepulvertes Natriumhydroxid mit 6,6 g (17 mmol) Polypropylenglykol, 100 ml Petroläther (Sdp. 40–60°) sowie 26,4 g (100 mmol) 1,2-Dibrom-1-phenyl-äthan versetzt und 90 Min. bei 25° gerührt wurden. Anfänglich verlief die Umsetzung merklich exotherm.

2.5. *1-Brom- und 2-Brom-1-octen* sowie *1-Octin*. Es wurden 1,6 g (40 mmol) gepulvertes Natriumhydroxid, 2,7 g (10 mmol) 1,2-Dibrom-octan und 10 ml Glykoldimethyläther 20 Std. bei 20° gerührt. Gas-chromatographisch (2 m, 15% Ap-L, 80→220°) liessen sich im Reaktionsgemisch nachweisen: 55% 2-Brom-1-octen, 23% (*Z*)-1-Brom-1-octen, 20% (*E*)-1-Brom-1-octen sowie Spuren (<2% 1-Octin). Durch Destillation wurden 1,67 g (88%) dieses Produktgemisches isoliert; Sdp. 80–82°/20 Torr. (Ein zweiter Ansatz, gleichartig, aber in 10 ml *t*-Butylalkohol durchgeführt, gab eine praktisch quantitative Ausbeute.)

C₈H₁₅Br (191,1) Ber. C 50,28 H 7,91% Gef. H 50,36 H 7,79%

Dank präparativer GC. (6 m, 10% Ap-L, 180°) gelang es, die drei Bestandteile zu trennen und zu identifizieren. Die Zuordnung der beiden Stereoisomeren stützt sich vor allem auch auf die IR.-Spektren sowie das Verhalten gegenüber Natriummethoxid in Methanol: bei Rückflusstemperaturen setzt sich das (*Z*)-, nicht jedoch das (*E*)-Isomer rasch um.

2-Brom-1-octen. - IR.: 888s. - ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): 5,54 (*s*, 1 H); 5,37 (*s*, 1 H); 2,42 (*t*, *J*=7, 2 H); 1,4 (*m*, 8 H); 0,90 (*t*, verzerrt, *J*=7, 3 H).

(*Z*)-1-Brom-1-octen. - IR.: 695s, 670s. - ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): 6,1 (*m*, 2 H); 2,2 (*m*, 2 H); 1,33 (*m*, *s*-artig, 8 H); 0,9 (*m*, *t*-artig).

(*E*)-1-Brom-1-octen. - IR.: 700m, 937s. - ¹H-NMR. (80 MHz, CDCl₃): 6,1 (*m*, 2 H); 2,0 (*m*, *q*-ähnlich, 2 H); 1,30 (*m*, *s*-artig, 8 H); 0,9 (*m*, *t*-artig).

Bei 20° (Kühlwasser!) wurden 5,6 g (0,10 mol) gepulvertes Kaliumhydroxid, 2,7 g (10 mmol) 1,2-Dibrom-octan und 10 ml Glykoldimethyläther 90 Min. gerührt. Laut GC. (2 m, 15% SE-30, 80→200°) lagen danach neben 10% (*E*)-1-Brom-1-octen sowie Spuren 1,2-Octadien und 2-Octin 82% 1-Octin vor, das durch Destillation isoliert wurde; 0,81 g (74%); Sdp. 124–127°.

2.6. (*Z*)- und (*E*)-4-Chlor-4-octen sowie 4-Octin. - Es wurden 1,5 g (5,5 mmol) (±)-4,5-Dichlor-octan, 2,8 g (50 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxid und 10 ml Glykoldimethyläther 1 Std. bei 20° gerührt, wobei die Umsetzung anfänglich exotherm verlief. Nach Zugabe von 15 ml Wasser liessen sich mit Äther (3×10 ml) 0,73 g (90%) (*Z*)-4-Chlor-4-octen ausschütteln, die nach Waschen, Trocknen und Einengen destilliert wurden; Sdp. 63–66°/20 Torr (Lit. 75,5–76,0° [14]). - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 5,35 (*t*, *J*=7, 1 H); 2,2 (*m*, 4 H); 1,5 (*m*, 4 H); 0,92 und 0,88 (2 *t*, *J*=7, je 3 H).

Analog lieferten 1,5 g (5,5 mmol) *meso*-4,5-Dichlor-octan 0,71 g (88%) (*E*)-4-Chlor-4-octen; Sdp. 62–64°/20 Torr (Lit. 165° [8]; 74°/50 Torr [14]). - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 5,62 (*t*, *J*=7, 1 H); 2,29 (*t*, *J*=7, 2 H); 2,02 (*qa*, *J*=7, 2 H); 1,5 (*m*, 4 H); 0,9 (*m*, 6 H). - MS. (160°): 148/146 (19 bzw. 59%; *M*⁺); 81 (100%).

Es wurden 3,7 g (20 mmol) *meso*-4,5-Dichlor-octan im Gegenwart von 2,0 g (27 mmol) 2-Butanol, 0,05 g (0,2 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan, 22 g (0,39 mol) Kaliumhydroxid und 20 ml Wasser 15 h im siedenden Wasserbad erhitzt; es resultierten 2,2 g (75%) (*E*)-4-Chlor-4-octen.

Eine Mischung aus 0,92 g (5,0 mmol) 4,5-Dichlor-octan, 2,8 g (50 mmol) Kaliumhydroxid in Plätzchen-Form und 5 ml Tetraäthylenglykol-dimethyläther wurden hergestellt. Das Racemat wurde 10 Std., die *meso*-Verbindung 50 Std. auf 100° erhitzt. Die Ausbeute an 4-Octin betrug jeweils 95%.

2.7. *1-Chlor-cyclodecen*. Die Reihenversuche wurden durchweg mit 0,21 g (1,0 mmol) *cis*-[15] oder *trans*-1,2-Dichlor-cyclodecan durchgeführt. Gewöhnlich gelangte die Base in 4,5fachem Überschuß in 10 ml Lösungsmittel zur Anwendung, ausgenommen das Piperidin, von dem 10 ml unverdünnt, und Kalium-*t*-butoxid, von dem in Dimethylformamid nur stöchiometrische Mengen eingesetzt wurden. Lithium-butoxid wurde aus Butanol und Butyllithium hergestellt. Nach dem Erhitzen der Proben, die in *Schlenk*-Rohren eingeschlossen oder meist in Ampullen eingeschmolzen waren, wurde hydrolysiert (5 ml Wasser) und ausgeschüttelt (2×5 ml Diäthyläther oder 3×3 ml Petroläther). Authentische Vergleichssubstanzen [4] [15] ermöglichten die gas-chromatographische Ermittlung der Produktzusammensetzung (2 m, 15% SE-30, 160°, Pentadecan als innerer Standard). Die Versuchsbedingungen für zweiphasige oder heterogene Reaktionsmischungen sind an anderer Stelle [1] genau beschrieben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Schlosser & C. Tarchini*, *Helv.* 60, 3060 (1977).
- [2] *A. Gorgues & A. Le Coq*, *Tetrahedron Letters* 1976, 4723.
- [3] *J. Sicher, G. Jan & M. Schlosser*, *Angew. Chem.* 83, 1012 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 926 (1971).
- [4] *G. Jan*, Dissertation Univ. Lausanne 1973, Seiten 55-63, 162, 165-174.
- [5] *C. Tarchini*, Dissertation EPF Lausanne 1978, Seiten 21-25, 80-81.
- [6] *T. Zincke*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 216, 288 (1883); vgl. auch *C. Glaser*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 154, 137, bes. 154 (1870).
- [7] *R. Wilkinson*, *J. chem. Soc.* 1931, 3057.
- [8] *M. C. Hoff, K. W. Greenlee & C. E. Boord*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 3329 (1951).
- [9] *W. S. Emerson & E. P. Agnew*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 518 (1945).
- [10] *K. W. Field & P. Kovacic*, *Synthesis* 1969, 135; *J. Org. Chemistry* 36, 3566 (1971).
- [11] *P. N. Kogerman*, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 5060 (1930).
- [12] *J. Spence*, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 1290 (1933).
- [13] *W. Taylor*, *J. chem. Soc.* 1937, 343.
- [14] *J. T. Maynard & W. E. Mochel*, *J. Polymer Sci.* 13, 251 (1954).
- [15] *M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne & J. Sicher*, *Helv.* 56, 1630 (1973).