

**121. Eine ungewöhnliche Chlorwasserstoff-Abspaltung:  
syn-Eliminierung aus einem sterisch behinderten, aber frei drehbaren  
Halogenkohlenwasserstoff<sup>1)</sup>**

von Manfred Schlosser und Tran Dinh An

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

(5.III.79)

**An Unusual Dehydrochlorination: *syn*-Elimination from a Sterically Hindered,  
but Free Rotating Halogenated Hydrocarbon**

*Summary*

Depending on the solvent, the *meso*-3,4-dichloro-2,2,5,5-tetramethylhexane undergoes base-promoted dehydrochlorination in a *syn*- or *anti*-periplanar manner, thus affording (*Z*)-3-chloro-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene and the thermodynamically less stable (*E*)-isomer, respectively. Alcoholate aggregates of different size (presumably, dimers and trimers or tetramers) are alternatively involved in these stereochemically distinct conversions, at least when potassium *t*-butoxide in *t*-butyl alcohol or tetrahydrofuran serves as a base/solvent system.

Die *syn*-periplanare Abspaltung [2] von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff nach dem *E2*-Mechanismus, im Bereich gespannter [3] und mittlerer [4] Ringe häufig zu beobachten, kommt bei offenkettigen Substraten [5] nur ausnahmsweise zum Zuge<sup>2)</sup>. Sie liess sich bislang in der acyclischen Reihe weder ausgehend von vicinalen Dihalogeniden [10]<sup>3)</sup> noch in einem ätherischen Lösungsmittel verwirklichen. Wir beobachteten nun erstmals eine solche ungewöhnliche *syn*-Eliminierung, als wir die Einwirkung verschiedener Basen auf *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan [12] (*meso*-1) untersuchten. In allen Fällen entstand in nahezu quantitativer Ausbeute ein Gemisch (*Z*)- und (*E*)-isomerer 3-Chlor-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene (2). Das (*Z*/*E*)-Verhältnis, entsprechend den Anteilen von *syn*- und *anti*-periplanarem Reaktionsablauf, schwankte - je nach Base und Lösungsmittel - zwischen 93:7 und 7:93 (s. *Tab.*).

<sup>1)</sup> Teil IX der Reihe «Base-bewirkte Eliminierungen»; VIII. Mitt.: s. [1].

<sup>2)</sup> Die Meldung über hochgradige *syn*-Eliminierungen aus 2-Phenyl-äthylchlorid [6] entbehrt bislang leider noch der wünschenswerten Ergänzung durch experimentelle Einzelheiten. - Häufiger wird *syn*-Abspaltung von Fluorwasserstoff beobachtet, und zwar nicht nur bei *E1cb*-verdächtigem Reaktionsablauf (etwa [7]), sondern auch in Fällen eindeutiger *E2*-Mechanismen [8] [9].

<sup>3)</sup> Auch 1,2-Dihalogen-1-phenylpropane reagieren mit Basen ausschliesslich im Sinne einer *anti*-periplanaren Eliminierung [11].

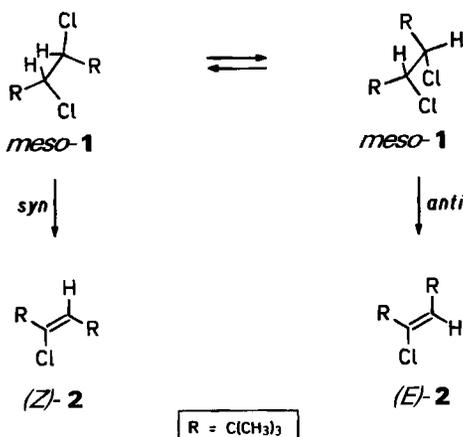


Tabelle. *HCl*-Abspaltung aus *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan (*meso*-1): Verhältnis von *syn*- zu *anti*-periplanarer Eliminierung sowie Reaktionsordnung der Base

Base	Lösungsmittel <sup>a)</sup>	Temp. [°C]	Verhältnis <sup>b)</sup> <i>syn/anti</i>	Reaktionsordnung <sup>c)</sup>	
				<i>syn</i>	<i>anti</i>
CH <sub>3</sub> OK	CH <sub>3</sub> OH	60	40:60	1,1	1,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	THF	60	92: 8	0,5	0,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	80	86:14	0,7 <sup>d)</sup>	1,2 <sup>d)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	DMSO	20	7:93 <sup>e)</sup>	-	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COK	DMSO/«18-crown-6»	20	13:87 <sup>f)</sup>	-	-

a) THF = Tetrahydrofuran, DMSO = Dimethylsulfoxid, «18-crown-6» = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan.

b) Entsprechend dem Verhältnis (*Z*)- zu (*E*)-3-Chlor-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexen ((*Z/E*)-2), wobei auf eine formale (= titrierbare) Base-Konzentration von 1,0 mol/l umgerechnet wurde. Beispielsweise betrug das (*Z/E*)-Verhältnis nach Einwirkung von Kalium-*t*-butoxid in THF bei einer formalen Konzentration von 0,83 mol/l 93:7 und bei 1,51 mol/l 90:10.

c) Ermittelt aufgrund von jeweils wenigstens vier Kinetikläufen mit verschiedenen Base-Konzentrationen. Die Base wurde meist im 10- bis 20fachen Überschuss (bezogen auf das Dichlorid) eingesetzt. Bei doppelt logarithmischem Auftragen der so gefundenen Geschwindigkeitspseudokonstanten  $k^{\psi}$  gegen die verwendete formale (= titrierbare) Base-Konzentration wurden (wenigstens) vier Punkte erhalten. Die Neigung der dadurch gelegten Geraden entspricht der Reaktionsordnung. - Auf Messungen in DMSO musste wegen zu raschen Reaktionsablaufs verzichtet werden.

d) Dies im Base-Konzentrationsbereich 1,10-1,51 mol/l; die Reaktionsordnungen betragen 0,6 bzw. 1,0 im Bereich 0,37-0,93 mol/l und 0,5 bzw. 0,9 im Bereich 0,060-0,25 mol/l.

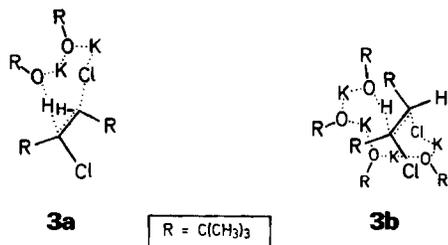
e) Bei 0,1 mol/l formaler Base-Konzentration beträgt das Verhältnis 13:87(!), bei 1,5 mol/l 8:92.

f) Unveränderlich im Base-Konzentrationsbereich 0,1-1,5 mol/l.

Aufschlussreich sind die Reaktionsordnungen, die in Abhängigkeit von der Base-Konzentration gemessen wurden. Für Kalium-methoxid wurde für die *syn*- und für die *anti*-Eliminierung der gleiche Wert erhalten, nämlich 1,1. Da unter den waltenden Bedingungen die Base nahezu vollständig dissoziiert vorliegt, spricht somit alles für eine Beteiligung freier Methoxid-Ionen als *HCl*-abspaltende Teilchen. Die geringe Abweichung der Reaktionsordnung von eins (1,1 statt 1,0) deuten

wir als Salzeffekt<sup>4</sup>). Leider war in Dimethylsulfoxid die Eliminierungsgeschwindigkeit zu gross, um gemessen zu werden. Aber schon alleine die *syn/anti*-Verhältnisse sagen etwas aus: Der Übergangszustand scheint jetzt reaktand-nahe zu liegen, denn der *anti*-Prozess (zwar stereoelektronisch bevorrechtigt, aber hier zum thermodynamisch ungünstigen Produkt führend) ist deutlich bevorzugt. Die höchsten Anteile an *anti*-Eliminierung kommen bei hoher Konzentration von Kalium-*t*-butoxid und bei Abwesenheit von Komplexbildnern wie makrocyclischen Polyäthern zustande. Erneut (vgl. [14]) drängt sich der Verdacht auf, Wechselwirkungen zwischen Metall-Ionen und der nucleofugen Abgangsgruppe (also «pull-Effekte») könnten den konzentrierten Charakter einer Eliminierung verstärken.

In Tetrahydrofuran und *t*-Butylalkohol weichen die Reaktionsordnungen für die *syn*- und die *anti*-periplanare Abspaltung deutlich voneinander ab. Die in *t*-Butylalkohol gemessenen Werte sind auffallend gross (vgl. [14]). Möglicherweise sind sie jedoch mit einem unerwartet starken Salzeffekt behaftet, weil der gewählte Base-Konzentrationsbereich viel höher als üblich war. Ferner darf vermutet werden, das Kalium-*t*-butoxid läge in Tetrahydrofuran und in *t*-Butylalkohol ähnlich wie in Toluol [15] [16] hauptsächlich als Tetramer vor. Wenn beide Annahmen stimmen, wären hauptsächlich Alkoholat-Dimere für die *syn*-Eliminierung in Tetrahydrofuran und *t*-Butylalkohol verantwortlich (Übergangszustand **3a**), während die *anti*-Eliminierung von Trimeren oder Tetrameren (Übergangszustand **3b**) ausgelöst würde.



Allgemein scheint die schon früher gemachte Feststellung [10] [14] bestätigt, wonach in wenig polaren Medien Alkoholat-Aggregate als reaktionsauslösende Teilchen eingreifen und Eliminierungen unter Bindungsverschiebung auf der Stufe eines cyclischen Übergangszustandes bewerkstelligen können. Der *syn*-Mechanismus vermag dabei - dank des kurzen Abstandes zwischen elektrofuger und nucleofuger Abgangsgruppe - mit einer geringeren Zahl von Alkoholat-Molekeln auszukommen als sein *anti*-periplanares Gegenstück. Die bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan durchweg beobachtete Bevorzugung des *syn*-Prozesses erklärt sich wohl als Folge der viel grösseren thermodynamischen Stabilität des entsprechenden Reaktionsproduktes ((*Z*)-3-Chlor-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexen) und verrät somit einen produkt-nahen Übergangszustand.

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung half mit der notwendigen materiellen Unterstützung (Forschungsvorhaben 2.693-0.76).

<sup>4</sup>) *Bacocchi et al.* [13] berichteten neulich kommentarlos über eine Reaktionsordnung von 1,2 bezüglich Natrium-äthoxid bei einer in Äthanol durchgeführten HBr-Abspaltung.

## Experimenteller Teil

**1. Produkte.** - a) *3-Chlor-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexen (2)*. Eine Lösung aus 14,8 g (70,0 mmol) *meso-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan (meso-1)* [12] und 8,56 g (70,0 mmol) Kalium-*t*-butoxid in 100 ml Tetrahydrofuran siedete 5 Std. unter Rückfluss, ehe in Wasser (100 ml) gegossen, mit Äther (3mal 60 ml) ausgeschüttelt und mit Calciumsulfat getrocknet wurde. Die Destillation durch eine 20 cm lange *Widmer*-Kolonne lieferte 8,7 g (71%) (*Z*)-**2**, Sdp. 47–48°/8 Torr, und 0,5 g (4%) (*E*)-**2**, Sdp. 60–63°/8 Torr.

Erneut je 70 mmol *meso-1* und Kalium-*t*-butoxid wurden unter Kühlen in 70 ml Dimethylsulfoxid gelöst und 2 Std. bei 25° gelassen. Nach Versetzen mit Wasser (100 ml), Ausschütteln mit Pentan (3mal 60 ml), Waschen (10mal 10 ml Wasser) und Trocknen gingen bei der Destillation 0,7 g (6%) (*Z*)-**2** über sowie 9,9 g (81%) (*E*)-**2**.

(*Z*)-**2**: Smp. –6 bis –5°. - IR. (Film): 1640<sub>w</sub>, 960<sub>w</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>; 80 MHz): 5,48 (s, 1H); 1,18 (s, 9H); 1,15 (s, 9H). - MS. (160°, 70 eV): 174 (M<sup>+</sup>[<sup>35</sup>Cl]), 15), 160 (22), 123 (100).

(*E*)-**2**: Smp. –130 bis –125°. - IR. (Film): 1600<sub>w</sub>, 745<sub>w</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>; 80 MHz): 5,91 (s, 1H); 1,30 (s, 9H); 1,20 (s, 9H). - MS. (150°, 70 eV): 174 (M<sup>+</sup>[<sup>35</sup>Cl]), 67), 160 (33), 123 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>Cl (174,7) Ber. C 68,78 H 10,96% Gef. C 68,78 H 11,03%

Die Konfigurationszuordnung stützt sich hauptsächlich auf den Vergleich der NMR.-Spektren mit denjenigen von (*Z*)- und (*E*)-1-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten [17], auf den Vergleich der Schmelz-<sup>5</sup>) und Siedepunkte von (*Z*)- und (*E*)-**2** mit denjenigen von (*E*)- bzw. (*Z*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen [18] sowie auf ausführliche Versuche zur *Overhauser*-Übertragung von Kernspin-Polarisation («NO-Effekt»).

b) *2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen*. In einer Mischung aus 150 ml Ammoniak, 11,4 ml (200 mmol) Äthanol und 30 ml Hexan, der 7,0 g (40 mmol) (*Z*)-**2** beigefügt waren, wurden bei –80° 4,60 g (200 mmol) Natrium aufgelöst. Nach 3 Std. Rühren bei –50° wurde das Ammoniak über ein Quecksilber-Ventil entweichen gelassen, der Rückstand mit Äther (4mal 50 ml) mehrmals aufgeschlämmt und filtriert, und der vereinigte organische Auszug durch Abdampfen des Lösungsmittels durch eine *Widmer*-Kolonne (20 cm) eingengt. Bei der Destillation fielen 4,3 g (77%) (*E*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen an, Sdp. 124–126°. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>; 80 MHz): 5,33 (s, 2H); 1,01 (s, 18H).

Ausgehend von 40 mmol (*E*)-**2** entstanden 4,8 g (86%) ebenfalls reines (*E*)-Isomer.

**2. Kinetikläufe.** - a) *Typischer Ansatz und Auswertung*. Ein *Schlenk*-Rohr (mit Hahn versehen) wurde mit 10 ml einer 0,83M Lösung von 2mal sublimiertem Kalium-*t*-butoxid (0,93 g; 8,3 mmol) in Tetrahydrofuran beschickt, mit einem Gummi-Septum verschlossen und in das auf 60° (±0,1°) geregelte Bad eines Thermostaten getaucht. Nach 2 Std. Warten zwecks Temperatúrausgleich wurden 0,17 g (0,80 mmol) *meso-1* sowie 0,079 g Tetradecan (als «innerer Standard» für die GC.) in eine Spritze aufgezogen und durch das Septum in die Alkoholat-Lösung gespritzt. Ebenfalls mit einer Spritze wurden anfänglich alle 5 Min., später in grösseren Zeitabständen 1-ml-Proben entnommen, in 2N HCl (3 ml) gegossen, mit Pentan (2 ml) ausgeschüttelt, mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 ml) und Wasser (2 ml) gewaschen und getrocknet. Im GC. (2 m, 15% Apiezon L, 8 Min. bei 100°, dann mit 8°/Min. bis 200° aufgeheizt) wurden die relativen Mengen an *meso-1* sowie (*Z*)- und (*E*)-**2** bestimmt. Die Konzentrationen an *meso-1*, durch die Anfangskonzentration geteilt, dann logarithmiert und so gegen die jeweilige Reaktionsdauer (in [s]) aufgetragen, gaben Punkte, die sich mit guter Genauigkeit durch eine Gerade verbinden liessen. Deren Steilheit entsprach der Reaktionsgeschwindigkeitsgrösse  $k^{\psi}$  (in [s<sup>-1</sup>]) bei einer bestimmten, quasi-konstanten Base-Konzentration. Durch Multiplikation mit dem (über die gesamte Reaktionsdauer gemittelten, aber nahezu gleichbleibenden) Anteil an (*Z*)- und (*E*)-**2** im Produktgemisch wurden die Geschwindigkeitsparameter  $k^{\psi}_Z$  bzw.  $k^{\psi}_E$  erhalten.

Gleichartige Ansätze wurden mit je 10 ml 1,10M und 1,51M Kalium-*t*-butoxid in Tetrahydrofuran ausgeführt. Die Menge des eingesetzten *meso-1* (0,80 mmol) blieb dabei unverändert. Die Logarithmen aller so erhaltenen  $k^{\psi}_Z$  und  $k^{\psi}_E$ -Werte (insgesamt jeweils drei Werte) wurden auf der Abszisse eines Diagramms gegen die Logarithmen der zugehörigen Base-Konzentrationen aufgetragen und zwei

<sup>5</sup>) Der Literatur [18] zufolge gelang es nicht, *cis*-Di-*t*-butyl-äthylen (= (*Z*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen) zum Erstarren zu bringen, während das *trans*-Isomere bei –5 bis –4°C schmelzen soll. Wir haben anhand einer analysenreinen Probe stattdessen einen Schmelzpunkt von –21 bis –20°C (= –5 bis –4°F!) ermittelt.

Geraden (je eine für die (Z)- und die (E)-Reihe) durch die so gewonnenen Punkte gelegt. Deren Steilheit entsprechen der Reaktionsordnung, mit der die Alkoholat-Konzentration die Geschwindigkeit der zu (Z)-2 oder (E)-2 führenden Eliminierung beeinflusst.

Ebenfalls 0,80 mmol *meso*-1 gelangten bei einer Reihe weiterer Kinetikläufe zur Anwendung: in Methanol (durch Behandeln mit etwas Magnesium getrocknet und destilliert) bei Methoxid-Konzentrationen (durch Auflösen entsprechender Mengen Kalium erzeugt) von 1,27, 1,58, 1,97 und 2,45 mol/l sowie in *t*-Butylalkohol (durch Zugabe von etwas Calciumhydrid getrocknet und fraktioniert) bei *t*-Butoxid-Konzentrationen (durch Auflösen von Kalium-*t*-butoxid eingestellt) von 1,10, 1,29 und 1,51 mol/l. Demgegenüber wurden nur 0,068 g (0,32 mmol) oder gar 0,013 g (0,060 mmol) *meso*-1 eingesetzt, wenn die *t*-Butoxid-Konzentrationen 0,37, 0,59 und 0,93 bzw. 0,060, 0,11 und 0,25 mol/l betragen. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung in *t*-Butylalkohol (bei  $80 \pm 0,2^\circ$ ) und Methanol (bei  $60 \pm 0,1^\circ$ ) ging langsam vonstatten. Die Gesamtreaktionsdauer erreichte meistens 250 Std.; die kürzesten Abstände bei Probeentnahmen betragen 10 Std.

Ansätze in Dimethylsulfoxid (1 ml) liefen im 1-mmol-Maßstab und bei  $20^\circ$  ab. Nach 1 Std. wurde hydrolysiert, ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und im GC. das (Z/E)-Verhältnis bestimmt.

b) *Kontrollen*. Bei Wiederholung einiger Kinetikläufe unter genau gleichen Verhältnissen erwiesen sich die Ergebnisse als gut reproduzierbar. - Die reinen Isomeren (Z)-2 und (E)-2 wurden in Methanol, *t*-Butylalkohol, Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid mit einer zur vollständigen Eliminierung nicht ausreichenden Menge Alkoholat erhitzt. In keinem Fall wurden im Gemisch neben unverändertem (Z)- oder (E)-2 auch nur Spuren des anderen Isomeren entdeckt, d.h. die Produkte sind unter den Reaktionsbedingungen hinsichtlich ihrer Konfiguration stabil.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Tarchini, Tran Dinh An, G. Jan & M. Schlosser, *Helv.* 62, 635 (1979).
- [2] Übersicht: M. Schlosser, in Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Hrsg. E. Müller, Band 5/1b, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, S. 9, 134; J. Sicher, *Angew. Chem.* 84, 177 (1972); *ibid.* Int. Ed. 11, 200 (1972); W. H. Saunders & A. F. Cockerill, 'Mechanisms of Elimination Reactions', J. Wiley and Sons, New York 1973, S. 124-163.
- [3] S. J. Cristol & E. F. Hoegger, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3438 (1957); N. A. LeBel, P. D. Beirne, E. R. Karger, J. C. Powers & P. M. Subramanian, *ibid.* 85, 3199 (1963); H. Kwart, T. Takeshita & J. L. Nyce, *ibid.* 86, 2606 (1964); J. K. Stille, F. M. Sonnenberg & T. H. Kinstle, *ibid.* 88, 4922 (1966).
- [4] M. Svoboda, J. Závada & J. Sicher, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 33, 1415 (1968); J. Sicher, G. Jan & M. Schlosser, *Angew. Chem.* 83, 1012 (1971); *ibid.* Int. Ed. 10, 926 (1971).
- [5] J. Sicher, J. Závada & M. Pánkova, *Chem. Commun.* 1968, 1147; M. Pánkova, M. Svoboda & J. Závada, *Tetrahedron Letters* 1972, 2465; V. Fiandanese, C. V. Maffeo, G. Marchese & F. Naso, *J. chem. Soc. Perkin II* 1975, 221; J. Závada, M. Pánkova & M. Svoboda, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 41, 3778 (1976).
- [6] W. F. Bayne & E. I. Snyder, *Tetrahedron Letters* 1971, 571.
- [7] V. Fiandanese, G. Marchese & F. Naso, *Chem. Commun.* 1972, 250; V. Fiandanese, G. Marchese, F. Naso & O. Sciacovelli, *J. chem. Soc. Perkin II* 1973, 1336.
- [8] M. Pánkova, M. Svoboda & J. Závada, *Tetrahedron Letters* 1972, 2465.
- [9] J. K. Borchardt, J. C. Swanson & W. H. Saunders, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 3918 (1974); vgl. Wen-Bin Chiao & W. H. Saunders, *ibid.* 99, 6699 (1977).
- [10] M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne & J. Sicher, *Helv.* 56, 1630 (1973).
- [11] E. Byrne, Dissertation, Université de Lausanne 1974.
- [12] R. C. Fahey, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4681 (1966).
- [13] E. Baciocchi, G. V. Sebastiani & R. Ruzziconi, *J. org. Chemistry* 44, 28 (1979).
- [14] M. Schlosser & C. Tarchini, in Vorbereitung; vgl. auch C. Tarchini, Dissertation, ETH Lausanne 1978, S. 55-57.
- [15] V. A. Bessonov, P. P. Alikhanov, E. N. Guryanova, A. P. Simonov, I. O. Schapiro, E. A. Yakovleva & A. I. Schatenstein, *Ž. obšč. Chim* 37, 109 (1967); *Chem. Abstr.* 66, 115 041u (1967).
- [16] V. Halaška, L. Lochmann & D. Lim, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 33, 3245 (1968).
- [17] Tran Dinh An & M. Schlosser, unveröffentlicht (1978); vgl. R. B. Miller & G. McGarvey, *J. org. Chemistry* 43, 4424 (1978).
- [18] A. R. Bader, R. P. Buckley, F. Leavitt & M. Szwarc, *J. Am. chem. Soc.* 79, 5621 (1957); W. H. Puterbaugh & M. S. Newman, *ibid.* 81, 1611 (1959).