

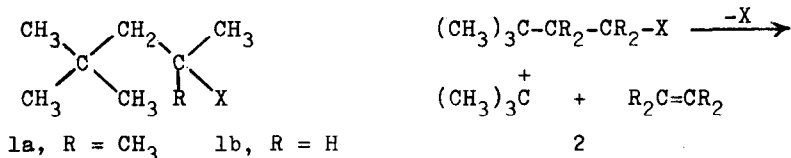
DIE SOLVOLYSE VON  $\gamma$ -VERZWEIGTEN ALKOHLIDERIVATEN

Hp.Fischer, C.A.Grob und W.Schwarz

Institut für organische Chemie der Universität Basel

(Received 1 January 1962)

Bekanntlich reagieren gewisse  $\gamma$ -verzweigte Alkylhalogenide und Alkylsulfonate erheblich rascher als die entsprechenden  $\gamma$ -unverzweigten Verbindungen.<sup>1,2,3</sup> So solvolysiert 2,4,4-Trimethyl-2-pentylchlorid (1a, X = Cl) in wässrigem Aethanol 13-mal rascher als die entsprechende  $\gamma$ -unsubstituierte Verbindung.<sup>1</sup> Im Falle des entsprechenden sekundären *p*-Brombenzolsulfonates (1b, X = OBs) hingegen wird praktisch keine Beschleunigung festgestellt.<sup>4</sup>



H.C. Brown führt die erhöhte Reaktivität des Chlorides (1a) auf die sterische Spannung zurück, welche durch die  $\gamma$ -Methylgruppen verursacht wird und welche bei Ionisierung zu einem trigonalen Carboniumion nachlässt.<sup>1,5</sup> Im Gegensatz dazu erklären E.D. Hughes und C.K. Ingold die beim Chlorid (1a) festgestellte Reaktionsbeschleunigung durch Hyperkonjugation der  $\text{C}_{\beta\gamma}$ -Bindungselektronen,<sup>2,6</sup> ein Effekt, welcher in extremen

1. H.C. Brown et al; J. Amer. chem. Soc. 75, 1,10 (1953).
2. E.D. Hughes, C.K. Ingold und V.J. Shiner, J. Chem. Soc. 3827 (1953).
3. E.N. McElrath et al; J. Org. Chem. 25, 2195 (1960).
4. H.C. Brown und M. Nakagawa, J. Amer. chem. Soc. 77, 3614 (1955).
5. H.C. Brown und I. Moritani, J. Amer. chem. Soc. 77, 3623 (1955).
6. D.V. Banthorpe, E.D. Hughes und C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 4054 (1960).

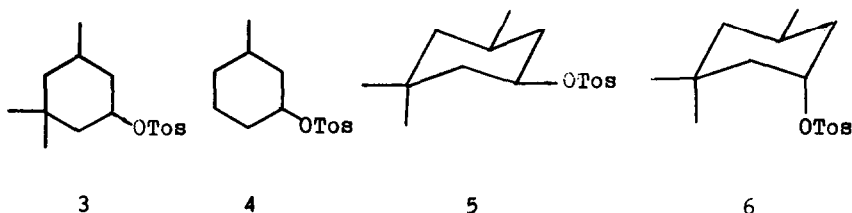
Fällen<sup>7</sup> sogar zu Fragmentierung<sup>8</sup> gemäss (2) führen kann.

Zur Klärung des Zusammenhanges zwischen Stereochemie und Reaktivität von  $\gamma$ -verzweigten Alkoholderivaten wurde die Aethanolyse von cis<sup>9</sup> und trans<sup>10</sup> 3,3,5-Trimethylcyclohexyltosylat (3) untersucht. In der Tabelle sind die konduktometrisch gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in absolutem Aethanol bei 75,0° in Gegenwart von zwei oder mehr Moläquivalenten Triäthylamin aufgeführt. Zum Vergleich wurden die bereits von W. Hückel bestimmten Konstanten von Cyclohexyltosylat, sowie von cis und trans 3-Methylcyclohexyltosylat<sup>11</sup> (4) unter den gleichen Bedingungen gemessen.

	$k \cdot 10^5$	$k_{rel}$	% Elim.	% Substit.
Cyclohexyltosylat	2,86	1	-	-
<u>cis</u> Tosylat (3)	0,95	0,33	58 <sup>9a)</sup>	42
<u>trans</u> Tosylat (3)	12,00	4,2	85	15
<u>cis</u> Tosylat (4)	1,49	0,52	-	-
<u>trans</u> Tosylat (4)	3,39	1,2	-	-

Wie die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches ergab, tritt bei der Aethanolyse keine Fragmentierung ein, sondern ausschliesslich 1,2-Eliminierung und Substitution zu Trimethylcyclohexen bzw. zu invertiertem 3,3,5-Trimethylcyclohexyl-äthyläther. Das Verhältnis von 1,2-Eliminierung zu Substitution ist in Abwesenheit von Triäthylamin praktisch gleich.

- 
7. F.C. Whitmore, E.E. Stahly, J.Amer.Chem.Soc. 67, 2158 (1945); F. Brown et al. Nature 167, 987 (1951)
  8. C.A. Grob, Experientia 13, 126 (1957)
  9. I. Alkonyi, Chem.Ber. 92, 1130 (1959); 9a) Dieser Autor erhielt bei der Aethanolyse 61 % Olefin.
  10. Aus Petroläther, Smp. 64°. Diese Verbindung ist ebenfalls von E.L. Eliel und R.P. Gerber, Tetrahedron Letters 14, 474 (1961) hergestellt worden, Smp. 67,5°
  11. W. Hückel et al., Liebigs Annalen 624, 142 (1959)



Das cis Tosylat (3), für welches nur die Konstellation (5) mit äquatorialer Tosylatgruppe in Frage kommt, reagiert mit normaler Geschwindigkeit und sogar etwas langsamer als die konstellativ einheitliche, diäquatoriale cis Form von (4),<sup>12</sup> Somit wird die Ionisierung dieser Verbindung trotz der antiparallelen Anordnung der  $C_{\alpha}$ -Tos und  $C_{\beta}C_{\gamma}$ -Bindungen weder durch Hyperkonjugation noch durch Beteiligung des  $\gamma$ -Kohlenstoffatoms<sup>3</sup> unterstützt.

Das trans Tosylat, welches vorwiegend in der Konstellation (6) mit axialer Tosylatgruppe bzw. in einer deformierten Form vorliegen dürfte, reagiert ca. 13-mal so rasch wie das entsprechende cis Tosylat (3). Eine Beschleunigung dieser Größenordnung wurde kürzlich bei der Acetolyse des  $2\beta$ -Cholestanyltosylats gegenüber der stereoisomeren  $2\alpha$ -Form festgestellt und auf die 1,3-Wechselwirkung der axialen Tosylat- und Methylgruppen in der  $\beta$ -Form zurückgeführt.<sup>13</sup> Eine solche Behinderung ist zweifellos im trans Tosylat (3) bzw. (6) vorhanden und erklärt dessen 3,5-mal raschere Reaktion im Vergleich zur trans Form von 3-Methylcyclohexyltosylat (4), in welcher diese axiale 1,3-Wechselwirkung fehlt.

Die Tatsache, dass nur die trans Form des 3,3,5-Trimethylcyclohexyltosylats (3) eine erhöhte Reaktivität zeigt und dass bei diesem Stereoisomeren die Ionisierung mit einer Abnahme der sterischen Spannung verbunden ist, spricht für eine sterische Ursache der beschleunigten Solvolyse von Verbindungen vom Typus (1a).

Das Studium der Solvolyse dieser Verbindungen in anderen Lösungsmitteln ist im Gange.

12. Vergl. E.L. Eliel und C.A. Lukach, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5986 (1957)

13. S. Nishida, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4290 (1960)