

Stereochemische Betrachtungen über Reaktionen alkaliorganischer Verbindungen

Von Dr. ROBERT L. LETSINGER¹⁾

Northwestern University, Evanston/ Illinois, USA

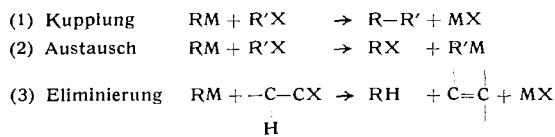
Es wurden die stereochemischen Daten von Reaktionen alkali-organischer Verbindungen mit Alkylhalogeniden und Äthern gesammelt, um aus ihnen Näheres über die Reaktionsabläufe zu erfahren. Die Bildung der recht verschiedenen Reaktionsprodukte lässt sich verstehen, wenn man die Umsetzungen in jeweils eine Kupplungs-, Austausch- und Eliminierungsreaktion aufteilt.

Reaktionen mit Basen, wie etwa Natriumhydroxyd und Natriummethylat in Lösung, sind kinetisch und stereochemisch gründlich untersucht worden. Ihr Mechanismus ist heute relativ klar. Im Gegensatz dazu wissen wir nur wenig über die formal ähnlichen Reaktionen der sehr starken Basen der Organoalkali-Verbindungen. Kinetische Messungen sind schwierig, da die Reaktionen meistens heterogen sind (Alkylnatrium-Verbindungen), oder, wenn sie homogen sind (Organolithium-Verbindungen in Äther oder Kohlenwasserstoffen), in Lösungsmitteln geringer Polarität verlaufen. Seit einiger Zeit haben wir stereochemische Daten von Reaktionen alkaliorganischer Verbindungen mit Alkylhalogeniden und Äthern gesammelt, um mehr über ihren Ablauf zu erfahren, und um zu sehen, inwieweit die Anschauungen, die man von den schwächeren Basen gewonnen hat, übernommen werden können.

In der Regel entstehen bei der Reaktion alkaliorganischer Verbindungen mit einem Alkylhalogenid mehrere Produkte. Zum Beispiel wurden bei der Umsetzung von Hexynatrium mit 1-Chloroktan²⁾ Hexan (24,5%), Hexen (7%), Oktan (9,5%), Okten (22,6%) und Tetradekan (25%) isoliert; Äthylnatrium und 2-Chloroktan³⁾ ergaben Oktan (8,5%), Okten (37%), 3-Methylnonan (6,4%) und 6,7-Dimethyl-tetradekan (3,7%). Die Bildung dieser Reaktionsprodukte und die einer großen Zahl ähnlicher Umsetzungen lassen sich zufriedenstellend erklären, wenn man drei konkurrierende Reaktionen annimmt:

1. eine Kupplungsreaktion.
2. eine Metall-Halogen Austauschreaktion und
3. eine Eliminierungsreaktion.

Alle drei Vorgänge findet man ebenso bei den Reaktionen mit Hydroxyl- und Alkoxy-Ionen, wo jedoch nur Kupplung und Eliminierung im allgemeinen hervortreten.



M = Alkalimetall; X = Halogen.

Reaktionsschema 3 veranschaulicht auch die Ätherspaltung (X = OR).

Die Kupplungsreaktionen

Ältere Arbeiten über die Kupplungsreaktionen alkaliorganischer Verbindungen mit optisch aktiven Halogeniden zeigt Tabelle 1.

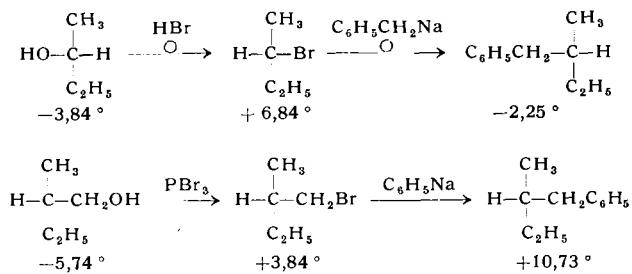
¹⁾ Nach einem Vortrag am 7. Mai 1957 in Heidelberg. Übersetzt von P. Ward.
²⁾ A. A. Morton, J. B. Davidson u. B. C. Hakan, J. Amer. chem. Soc. 64, 2242 [1942].
³⁾ E. Utrich, F. H. Gentes, J. F. Lane u. E. S. Wallis, ebenda 72, 5127 [1950].

Natrium-Verbindung	Halogenid	[α]	[α] des Kupplungsproduktes
C ₂ H ₅ Na ⁴⁾	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)Br	-30,7 °	- 0,2 °
(C ₆ H ₅) ₂ CHNa ⁵⁾	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃) ₃ Cl	- 5,4 °	0 °
(C ₆ H ₅) ₂ CHNa ⁵⁾	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)Cl	+19,5 °	- 6,67 °
Na ⁶⁾	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)Br	+10,7 °	0 °
Na ⁶⁾	C ₆ H ₅ -CHBrC ₆ H ₅	-27,1 °	0 °
Na ⁷⁾	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)Cl	-50,27 °	+20,24 °

Tabelle 1

Es sei bemerkt, daß die Alkylnatrium-Verbindungen racemisierte oder zum größten Teil racemisierte Produkte ergeben, während die Phenyl-methylnatrium-Verbindungen in einigen Fällen zu optisch aktiven Produkten führten. Leider waren die Ausbeuten bei den letzteren Reaktionen klein oder nicht angegeben und Aussagen über die Art der stereochemischen Umwandlung daher nicht zu machen.

Um mehr über die Bildung optisch aktiver Reaktionsprodukte zu erfahren, untersuchten wir ein strukturell einfacheres System: Benzylnatrium und (+)-2-Brombutan⁸⁾. Diese Substanzen reagierten glatt unter Bildung von (-)-1-Phenyl-2-methylbutan in 69% Ausbeute. 2-Bromoktan ergab in analoger Reaktion 81% Kupplungsprodukt.

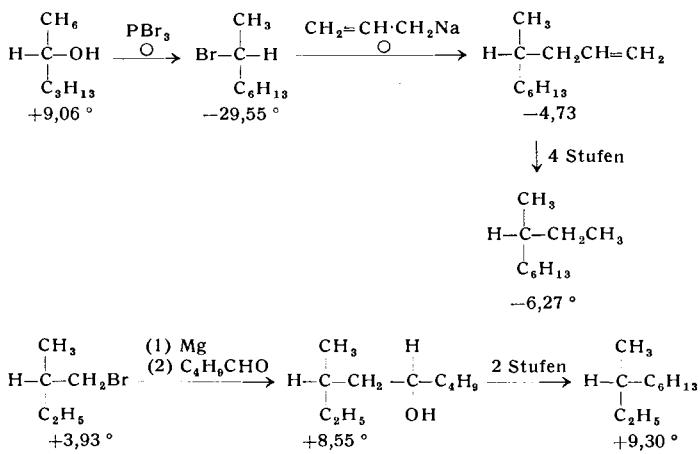


Als Nachweis des Konfigurationswechsels wurde zum Vergleich optisch aktives 1-Phenyl-2-methylbutan aus (-)-2-Methyl-1-butanol über mehrere Umsetzungen, die das asymmetrische Kohlenstoffatom nicht angriffen, hergestellt. Da erstens eine Umkehrung bei der Umwandlung (-)-2-Butanol in (+)-2-Brombutan eintrat⁹⁾, und zweitens (-)-2-Butanol und (-)-2-Methyl-1-butanol entgegengesetzte Konfigurationen besitzen¹⁰⁾, zeigen die Daten, daß Benzylnatrium mit 2-Brombutan unter Konfigurationsumkehrung kuppelte. Wenn man die Werte der optischen Drehung verfolgt, findet man außerdem, daß die Racemisierung in den beiden Stufen vom 2-Butanol zum Kohlen-

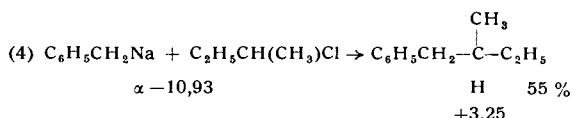
⁴⁾ N. G. Brink, J. F. Lane u. E. S. Wallis, ebenda 65, 943 [1943].
⁵⁾ E. Bergmann, Helv. chim. Acta 20, 590 [1937].
⁶⁾ E. S. Wallis u. F. H. Adams, J. Amer. chem. Soc. 55, 3938 [1933].
⁷⁾ E. Ott, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2124 [1928].
⁸⁾ R. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 70, 406 [1948].
⁹⁾ W. A. Cowdry, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman u. A. D. Scott, J. chem. Soc. [London] 1937, 1268.
¹⁰⁾ W. Klyne: Progress in Stereochemistry, Butterworths Sci. Publ. London 1954, S. 188.

wasserstoff 26% beträgt. Die wirkliche Racemisierung während der Kupplungsreaktion sollte etwas geringer sein, da ein Teil der Asymmetrie zweifellos bei der Herstellung des Bromids verloren ging.

Es wurde weiter gefunden, daß Allylnatrium in gleicher Weise wie Benzylnatrium reagiert. Aus (–)2-Bromoktan und Allylnatrium entstand in 83% Ausbeute (–)4-Methyl-1-decen, welches seinerseits mit (–)2-Methyl-1-butanol über 3-Methylnonan verglichen wurde¹¹⁾.



Die optischen Drehwerte dieser Substanzen zeigen, daß bei der Reaktion von Allylnatrium mit 2-Bromoktan Konfigurationsumkehr und zu 13 bis 21% Racemisierung eintrat. In Anbetracht der guten Ausbeuten und der hohen Drehwerte stellen diese Kupplungsreaktionen eine günstige Methode zur Darstellung bestimmter optisch aktiver Kohlenwasserstoffe dar. In diesem Zusammenhang sei außerdem erwähnt, daß die Grignard-Verbindung Allylmagnesiumbromid ebenfalls mit 2-Bromoktan kuppelt und Methyldecen in ebenso hoher Ausbeute und ebenso hohem Drehwert gibt wie Allylnatrium.



Reaktion 4 veranschaulicht eine andere Verwendungsmöglichkeit der Kupplungsreaktion¹²⁾.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten war es wünschenswert, einen verlässlichen Wert der Drehung eines reinen Enantiomeren von 2-Chlorbutan zu haben. Die untere Grenze für diesen Betrag ist der höchste Drehwert, den man bei der Umwandlung von optisch aktivem Butanol in Chlorbutan erhält, $\alpha = 29,2^\circ$. Die obere Grenze $\alpha = 33,2^\circ$ wurde aus den Daten der Reaktion 4 unter der Annahme erhalten, daß die Racemisierung bei der Bildung des 2-Methyl-1-phenylbutans aus Butanol während der Darstellung des Chlorids eintrat.

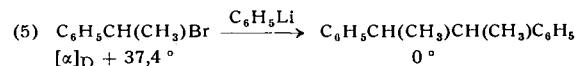
Aus diesen Kupplungsreaktionen des Benzyl- und Allylnatriums lassen sich daher ähnliche stereochemische Folgerungen wie bei den S_N2 -Austauschreaktionen der schwächeren Basen ziehen¹³⁾. Man wird dadurch zu der Annahme ermutigt, daß der Reaktionsweg bei der heterogenen Reaktion dieser sehr starken Basen von dem der homogenen der gewöhnlichen Basen nicht grundsätzlich verschieden ist.

¹¹⁾ R. L. Letsinger u. J. G. Traynham, J. Amer. chem. Soc. 72, 849 [1950].

¹²⁾ R. L. Letsinger, L. G. Maury u. R. L. Burwell, J. Amer. chem. Soc. 73, 2373 [1951].

¹³⁾ C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell and Sons, Ltd. 1953, S. 310, 420.

In anderen Fällen kann auch ein anderer Kupplungsmechanismus vorliegen. Brink, Lane und Wallis berichteten, daß Äthylnatrium und (–)2-Bromoktan 3-Methylnonan ergaben, das zu 97% racemisiert war⁴⁾. Ähnlich erhielten wir aus der Umsetzung von Butylnatrium mit (–)2-Bromoktan in 35% Ausbeute vollständig inaktives Methylundekan⁸⁾. Diese heterogenen Reaktionen, die zu racemisierten Produkten führen, werfen interessante Fragen zum Reaktionsmechanismus auf, die aber leider gegenwärtig nicht beantwortet werden können. Es wurde vorgeschlagen¹⁴⁾, anzunehmen, daß die Asymmetrie deshalb verloren ginge, weil das Alkylbromid unter der Einwirkung des elektrophilen Natrium-Ions ionisiert wird; es entsteht ein symmetrisches Carbenium-Ion, bevor es zur Kupplung mit dem Alkyl-Carbonium kommt. Damit wären diese Reaktionen Analoge der S_N1 -Reaktion¹⁵⁾. Ulrich unterstützt diese Ansicht durch die Beobachtung, daß Äthylnatrium mit (+)2-Chloroktan, welches weniger leicht als das Bromoktan ionisieren sollte, kuppelt und (+)3-Methylnonan (Ausbeute 6,4%) ohne weitgehende Racemisierung (20%) ergibt³⁾. Außerdem recht plausiblen Erklärung lassen sich aber auch andere Deutungen dieser Ergebnisse finden. Metall-Halogen-Austausch spielt sicher bei der Bildung des optisch inaktiven 2,3-Diphenylbutans in



Reaktion 5 eine Rolle¹⁶⁾ und kann ebenfalls zu der Bildung racemisierter Verbindungen beitragen, die bei den heterogenen Reaktionen mit Organonatrium-Verbindungen entstehen.

Metall-Halogen-Austausch-Reaktion

Es war von Interesse zu erfahren, ob ein Austausch zwischen einem optisch aktiven sekundären Halogenid und einer sekundären Alkylolithium-Verbindung zur Bildung einer optisch aktiven Organolithium-Verbindung führen würde. Frühere Versuche, solche Lithium- und Magnesium-Reagenzien, in denen das Metall am asymmetrischen Kohlenstoffatom gebunden ist, herzustellen, waren gescheitert. Darunter fielen auch die Umsetzungen von Magnesium mit 2-Brom-^{16, 17)} und 2-Jodoktan¹⁸⁾, von Lithium mit 2-Chloroktan¹⁹⁾, und die Metallierung des optisch aktiven 2-Dimethylamino-9-methylfluoren mit Phenyllithium¹⁵⁾ und Butyllithium²⁰⁾. Während diese Reaktionen bei 0°C oder höher ausgeführt wurden, sollte die Austauschreaktion durch die wesentlich tiefere Reaktionstemperatur eher zur Bildung der lithium-organischen Verbindung führen, da die Wahrscheinlichkeit der Racemisierung sinken würde. In Vorversuchen wurden Proben von 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodoktan zu Lösungen von s-Butyl-lithium in Pentan-Äther-Gemisch bei -70°C gegeben, um die lithium-organischen Verbindungen in die entsprechenden carbonsauren Salze überzuführen. In allen Fällen traten Reaktionen (Kupplung und Eliminierung) ein, sichtbar an der raschen Fällung von Lithiumhalogenid, jedoch nur beim Jodid war es möglich, 2-Methyl-caprylsäure zu isolieren (5,5% Ausbeute). Ähnliche Versuche mit (–)2-Jodoktan ergaben (–)2-Methyl-heptancarbonsäure, in der ungefähr 20% der Asymmetrie erhalten geblieben war²¹⁾. Da diese

¹⁴⁾ J. F. Lane u. S. E. Ulrich, J. Amer. chem. Soc. 72, 5132 [1950].

¹⁵⁾ G. Wittig, F. Vidal u. E. Bohnert, Chem. Ber. 83, 359 [1950].

¹⁶⁾ A. M. Schwartz u. J. R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 53, 1063 [1931].

¹⁷⁾ C. W. Porter, J. Amer. chem. Soc. 57, 1436 [1935].

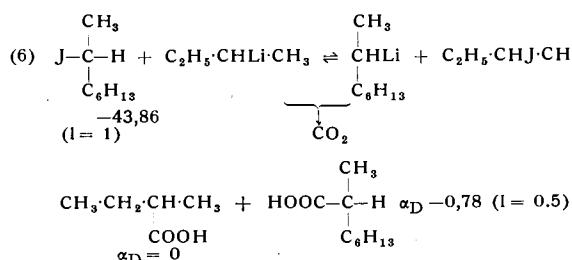
¹⁸⁾ R. H. Pichard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] 99, 65 [1911].

¹⁹⁾ D. S. Tarbell u. M. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 67, 1203 [1939].

²⁰⁾ K. Ziegler u. A. Wenz, Chem. Ber. 83, 354 [1950].

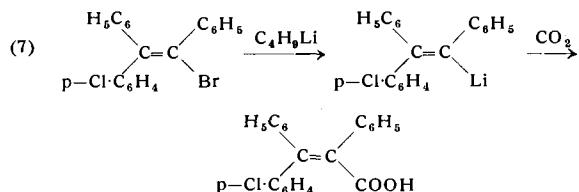
²¹⁾ R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 72, 4842 [1950].

Säure aus dem 1-Methyl-heptyl-lithium entstanden war, zeigt dieses Ergebnis, daß die Austausch- und die Carbonisierungsreaktion teilweise stereoselektiv verlaufen waren, und die Lithium-Verbindungen ihre Konfiguration unter

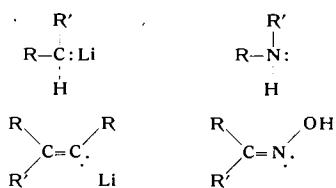


den Reaktionsbedingungen beibehalten hatten. In einem anderen Versuch wurde die Temperatur zuvor auf 0 °C erhöht. Die so gewonnene Säure war optisch vollständig inaktiv. Diese schnelle Racemisierung bei der höheren Temperatur würde also allein bereits das Fehlschlagen der Versuche¹⁵⁻²⁰, optisch aktive metallorganische Verbindungen darzustellen, erklären.

Curtin und Harris²²) fanden in größerem Ausmaß stereoselektive Austauschreaktionen bei cis- und trans-Vinylbromiden. Bei -35 °C war der Austausch stereospezifisch, während bei 0 °C und 25 °C geringfügige Umkehrung der cis- und trans-Vinylolithium-Verbindungen eintrat. Mit Methanol, Formaldehyd, Benzophenon, Kohlenstoffdioxid und Methyljodid reagierten die Lithium-Verbindungen stereospezifisch zu konfigurativ unveränderten Derivaten. Die größere Stabilität der Vinylolithium-Verbindung verglichen mit der der Alkyllithium-Verbindungen erinnert an die Stereoisomerie der Oxime und Amine.



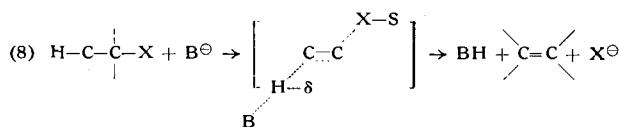
Während die cis- und trans-Oxime unter normalen Bedingungen stabil sind, tritt bei enantiomorphen Aminen so leicht Umkehrung ein, daß optische Isomerie in solchen



Verbindungen, in denen die Bewegung der drei Substituenten am Stickstoffatom unbehindert ist, bisher nicht nachgewiesen wurde. Die strukturelle Ähnlichkeit dieser Lithium- und Stickstoff-Verbindungen ist offensichtlich.

Eliminierungsreaktion

Der Verlauf der E2-Reaktion¹³) mit den gewöhnlichen Basen wird durch das Reaktionsschema (8) veranschaulicht.



²²) D. Y. Curtin u. E. E. Harris, ebenda 73, 2716, 4519 [1951]; s. a. D. Y. Curtin, H. W. Johnson u. E. G. Steiner, ebenda 77, 4566 [1955].

Wichtige Eigenarten sind:

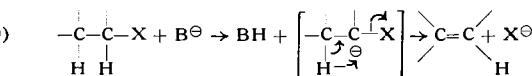
a) Bei ungeladenem X (z. B. Halogen) und unverzweigten Alkoholaten gilt die Regel von Saytzeff (d. h., das am meisten verzweigte Alken entsteht). „Onium“-Salze im allgemeinen oder Halogenide mit tert.-Butylat-Basen gehorchen der Hofmannschen Regel, d. h., das am wenigsten verzweigte Alken wird gebildet²³).

b) Ein β-Wasserstoff-Atom wird gleichzeitig mit der Dissoziation der elektronegativen Gruppe X abgespalten²⁴.

c) Stereoisomere spalten HX in der trans-Stellung rascher ab, als in der cis-Stellung²⁵). Um zu sehen, ob die durch sehr starke Basen hervorgerufene Eliminierung notwendigerweise denselben Regeln gehorcht, untersuchten wir verschiedene Umsetzungen von Äthern mit Organometall-Verbindungen. Zu diesem Zweck wurden Äther-Spaltungen, die im Typ der Halogenid-Eliminierung ähneln, ausgewählt, da auf diesem Wege die Allgemeinheit der β-trans-Eliminierung bewiesen werden sollte.

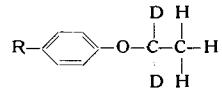
a) Verlauf der Reaktion. Aus 2-Methoxy-octan könnte durch Eliminierung der CH₃OH-Teile entweder 1-Octen (nach der Hofmannschen Regel) oder 2-Octen (nach der Saytzeffschen Regel) gebildet werden. In der Tat war das Alken, das bei der Reaktion dieses Äthers mit Amylnatrium oder Butyllithium entstand, im wesentlichen reines 1-Octen²⁶). Die Spaltung von Äthyl-methyläther mit Äthyl-natrium folgte auch der Hofmannschen Regel²⁷).

b) α- oder β-Eliminierung. Obschon β-Eliminierung ein festbegründeter Begriff ist, besteht auch die Möglichkeit, daß in besonderen Fällen ein anderer Mechanismus, die α-Eliminierung (Schema 9) eine beträchtliche Rolle spielen könnte.



Die Äther-Spaltungen bieten eine gute Gelegenheit, die Möglichkeit der α-Eliminierung zu prüfen, weil die Umstände hier besonders günstig zu ihrer Verwirklichung sind: Die Lockerung der β-Wasserstoff-Atome sollte durch die Ionisierung der C—O-Bindung minimal sein, ein stark basisches Anion ist anwesend, welches das sauerste Wasserstoff-Atom angreifen sollte, und das α-Wasserstoff-Atom ist durch die elektronegative Alkoxy-Gruppe aktiviert. Ziegler und Gellert²⁸) haben vorgeschlagen, daß bei der Reaktion von Alkyläthern mit Alkyl-lithium-Verbindungen das α-Wasserstoff-Atom im allgemeinen der erste Angriffspunkt sei.

Als unzweideutige Prüfung des Verlaufes einer Äther-Spaltung wurden die 1,1-Dideutero-äthyläther von Phenol und p-tert.-Butylphenol mit Propylnatrium umgesetzt. Die massenspektrographische Analyse der entstehenden Gase zeigte, daß Propan und Deuteroäthylen anwesend waren, aber von Deuteropropan²⁹) wurden höchstens Spuren gefunden. Das Propyl-Anion hatte demnach das Deuterium



²³) M. Dhan, E. Hughes, C. Ingold, A. Mandour, G. Mair u. L. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1948, 2093; H. C. Brown, I. Moritani u. Y. Okamoto, J. Amer. chem. Soc. 78, 2193 [1956].

²⁴) D. Hill, B. Stewart, S. Kantor, W. Judge u. C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 76, 5129 [1954].

²⁵) S. J. Cristol, H. L. Hause u. J. S. Meek, ebenda 73, 674 [1951].

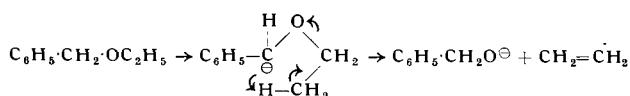
²⁶) R. L. Letsinger, A. W. Schnizer u. E. Bobko, ebenda 73, 5708 [1951].

²⁷) W. Hückel u. B. Bretschneider, J. prakt. Chem. 151, 61 [1938].

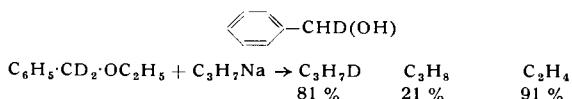
²⁸) K. Ziegler u. N. G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 185 [1950].

²⁹) R. L. Letsinger u. D. F. Pollart, J. Amer. chem. Soc. 78, 6179 [1956].

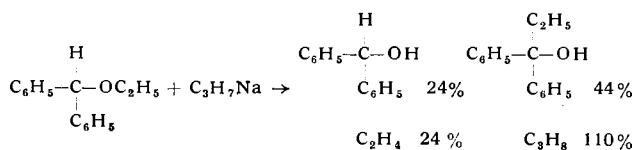
in α -Stellung nicht angegriffen, mit anderen Worten, die Spaltung war nicht über eine α -Eliminierung gegangen. Wittig und Polster haben vorgeschlagen, daß die Spaltung von Äthylbenzyläther mit Organoalkali-Verbindungen eine α -Metallierung zur Voraussetzung hat, und daß im zweiten Schritt eine intramolekulare β -Eliminierung folgt³⁰⁾.



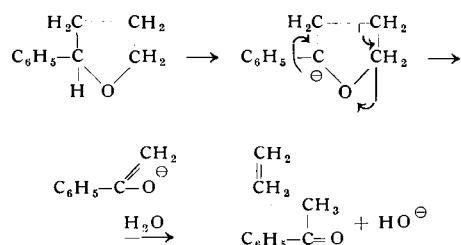
Versuche mit Propylnatrium und Äthyl- α,α -dideutero-benzyläther haben diese Ansicht bestätigt, soweit es die erste Stufe betrifft. Deuteropropan war ein Hauptprodukt der Reaktion. In diesem Fall hatte die Phenyl-Gruppe das α -Wasserstoff-Atom genügend gelockert, daß der Angriff des Carbanions an dieser Stelle stattfinden konnte.



Es ist von Interesse, daß bei Äthyl-benzhydryläther, in dem das α -Wasserstoff-Atom durch eine zweite Phenyl-Gruppe zunehmend aktiviert ist, die Hauptreaktion eine Wanderung der Äthyl-Gruppe vom O— zum C— (Wittigsche Umlagerung)³¹⁾ und nicht eine Eliminierung war. Die Einführung einer Phenyl-Gruppe hatte also die Fähigkeit des intermediär gebildeten Carbanions gesteigert, eine Umlagerung an ein Kohlenstoffatom auszuführen. Dieses Ergebnis stimmt damit überein, daß Benzylnatrium mit 2-Bromalkanen höhere Ausbeuten des Kupplungsprodukts als Äthyl- oder Butylnatrium ergab (siehe „Kupplungsreaktionen“).



Auf Grund der vorstehenden Versuche schien das α -Phenyl-tetrahydrofuran für α -Eliminierungen geeignet. In dieser Molekel ist das α -Wasserstoff-Atom durch die Phenyl-Gruppe aktiviert, so daß der erste Angriff des Carbanions hier zu erwarten ist. Außerdem ist eine Eliminierung wie beim Benzyl-äthyläther unwahrscheinlich, weil der Übergangszustand einen Vierring verlangen würde. Eine Wittigsche Umlagerung ist unwahrscheinlich, weil das Reaktionsprodukt ein gespanntes Cyclobutan-Derivat wäre. In Wirklichkeit aber ging die Reaktion von Phenyl-tetrahydrofuran mit Organoalkali-Verbindungen einen ganz anderen Weg. Mit Propylnatrium als Base waren die Produkte



³⁰⁾ G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 13 [1956].

³¹⁾ G. Wittig u. L. Lößmann, ebenda 550, 260 [1942].

Acetophenon (56%), Phenyläthan (3%), 2,3-Diphenyl-2,3-butandiol (26%), Äthylen (95%) und Propan (98%). Die Alkohole wurden wahrscheinlich durch die Reduktion von Acetophenon mit Natrium (das in der Propylnatrium-Suspension ist) während der Hydrolyse der Reaktionsprodukte gebildet. Propyl-lithium (frei von Metall) spaltete Phenyl-tetrahydrofuran und gab Acetophenon in hoher Ausbeute (85–92%) ohne alkoholische Produkte. Diese Ergebnisse sind befriedigend zu erklären durch das Reaktionsschema, in dem 1,4-Eliminierung und Spaltung der C—C-Bindung vorgeschlagen wird. Ähnliche Reaktionen sind neuerdings von Grob beschrieben worden³²⁾.

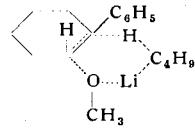
Aus diesen Versuchen wird klar, daß die α -Eliminierung im Sinn des Schemas 9, wenn möglich, so im Vergleich mit anderen möglichen Reaktionsverläufen ein ungünstiger ist. Die Äther-Spaltungen müssen also wie die E2-Reaktionen der schwächeren Basen betrachtet werden.

c) Cis- oder trans-Eliminierung. Die Frage, ob entweder cis- oder trans-Eliminierung bei einer Äther-Spaltung vorliegt, wurde durch Umsetzung der cis- und trans-Isomeren von Methyl-2-phenyl-cyclohexyläther mit Butyl-lithium in Diäthyläther und in Diäthyläther-Pentan-Gemisch untersucht. Die Ergebnisse gibt Tabelle 2 wieder³³⁾. 1-Phenyl-cyclohexen war das Spaltprodukt beider Isomere. Methyl-cyclohexyläther, in dem die β -Wasserstoff-Atome nicht durch eine Phenyl-Gruppe aktiviert sind, reagierte unter den gleichen Bedingungen nicht.

Äther	Lösungsmittel	% Ausbeute	
	Pentan Pentan-Äther	16 61	
	Pentan Pentan-Äther	0 8	

Tabelle 2

In beiden Lösungsmitteln verlief die cis-Eliminierung (Entfernung des cis-Wasserstoff-Atoms und der Methoxyl-Gruppe von der trans-Phenyl-methoxyl-Verbindung) schneller als die trans-Eliminierung. Dieses Ergebnis zeigt einen größeren Unterschied zwischen dem Mechanismus der Äther-Spaltung durch Butyl-lithium und den E2-Reaktionen der Hydroxyl- und Alkoxy-Basen. Es mag sein, daß die Äther-Spaltung einen cyclischen Übergangszustand (A) ähnlich dem, der für die Pyrolyse der Ester vorgeschlagen worden ist, durchläuft, in dem auch die cis-Eliminierung die trans-Eliminierung überwiegt³⁴⁾.



Eingegangen am 18. Oktober 1957

[A 842]

³²⁾ C. A. Grob u. W. Baumann, Helv. chim. Acta 38, 594 [1955].

³³⁾ R. L. Letsinger u. E. Bobko, J. Amer. chem. Soc. 75, 2649 [1953].

³⁴⁾ E. R. Alexander u. A. Mudrak, J. Amer. chem. Soc. [London] 72, 1810, 3194 [1950]; D. H. R. Barton u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1949, 2174, 2459; 1951, 1048; 1952, 453; W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. 543, 191 [1940].