

VON DOZ. DR. G. KÖBRICH

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Eliminierungen an Olefinen sind sehr oft basen-initiiert und führen in der Regel zu Acetylen-Derivaten. Die Natur der verwendeten Base ist insbesondere im Hinblick auf häufig zu beobachtende Nebenreaktionen und nachgelagerte Additionen oder Umlagerungen von erheblichem Einfluß. Metallorganische Basen sind am vielseitigsten anwendbar. Außer Dehydrohalogenierungen werden Dehalogenierungen durch Metalle sowie thermolytische und photolytische Eliminierungen (z. B. die Retrodien-Reaktion unter Substituentenaustausch) besprochen. – Die Eliminierung aus cyclischen Olefinen mit wenigen Gliedern liefert sterisch gespannte Cycloalkine, die sich durch Abfangreaktionen nachweisen lassen. – Die bekannten Mechanismen der β -Eliminierung (E2, E1 und E1cB) finden sich auch bei den Olefinen, werden jedoch – bedingt durch die sp^2 -Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffe – anders als an gesättigten Verbindungen verwirklicht. – α -Eliminierungen an Olefinen mit β -ständigen Arylresten führen unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes zu Arylacetylenen. Der Mechanismus dieser als Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung bekannten Reaktion wird unter Einbeziehung einiger Varianten ausführlich diskutiert. Carbene treten bei α -Eliminierungen nach heutiger Kenntnis nur dann auf, wenn beide β -Stellungen des Olefins mit aliphatischen Substituenten oder solchen aromatischen Resten besetzt sind, bei denen sich (wie z. B. bei 9-Chlormethylen-fluoren) die Umlagerung zum Acetylen aus sterischen Gründen verbietet. – Formal als β -Eliminierung verlaufende Dehydrohalogenierungen durch lithiumorganische Verbindungen vollziehen sich über eine Deprotonierung am halogentragenden Kohlenstoff (α -Metallierung). Diese ist in Diäthyläther der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, verläuft aber in Tetrahydrofuran auch bei tiefer Temperatur rasch. Verbindungen des Typs $\text{C}=\text{C}^{\text{Li}}_{\text{Cl}}$ lassen sich so herstellen und als Zwischenprodukte der α -Eliminierung kennzeichnen.

I. Einleitung

II. Klassifizierung der Eliminierungsreaktionen

- A. Eliminierungen von Wasserstoff und einer Heteroatome enthaltenden Gruppe
 - 1. durch Sauerstoffbasen
 - 2. durch Alkaliamide
 - 3. durch alkalimetallorganische Verbindungen
- B. Eliminierungen durch Metalle
 - 1. Abspaltung von Halogenen
 - 2. Ätherspaltungen
- C. Fragmentierungen
 - 1. Fragmentierungen an Acrylsäure-Derivaten
 - 2. Andere Fragmentierungen
- D. Thermolysen und Photolysen
 - 1. Retrodien-Reaktionen
 - 2. Spaltung acylierter Methylen-phosphorane

- 3. Abspaltung von CO , CO_2 und N_2 aus ungesättigten cyclischen Verbindungen
- 4. Ringschluß unter 1,4-Eliminierung
- 5. Spaltung von Cyclooctatetraen

E. Reaktionen gespannter Cycloalkine

III. Zu den Reaktionsmechanismen

- A. β -Eliminierungen
 - 1. E1-Mechanismus
 - 2. E1cB- und E2-Mechanismus
- B. Metallierte Halogenolefine als Zwischenprodukte
- C. α -Eliminierungen
 - 1. Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung
 - a) Prinzip und Anwendungsbereich
 - b) Mechanismus
 - c) Varianten
 - 2. α -Eliminierungen über Carbene

I. Einleitung

Eliminierungen an Olefinen führen meist zu Acetylenen und sind zugleich die wichtigste Methode zur Synthese dieser Substanzklasse. Solche Eliminierungen sind bereits seit mehr als hundert Jahren bekannt und waren seitdem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Aus neuerer Zeit liegen einige Übersichtsartikel vor, welche Teile dieser Forschungsergebnisse, vornehmlich unter dem Blickwinkel der Gewinnung und Eigenschaften der

Acetylene, zusammenfassen [1–4]. Die vorliegende Arbeit soll einen Überblick über die in den letzten Jahren erweiterten methodischen Möglichkeiten der Eliminierungsreaktionen an Äthylenen geben und – mit dem Akzent auf basen-initiierten Reaktionen – unsere derzeitigen Kenntnisse der Reaktionsmechanismen mitteilen.

[1] T. L. Jacobs, Org. Reactions 5, 1 (1949).

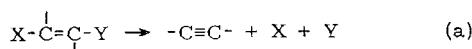
[2] F. Bohlmann, Angew. Chem. 69, 82 (1957).

[3] W. Franke, W. Ziegenbein u. H. Meister, Angew. Chem. 72, 391 (1960).

[4] J. F. Arens in: Advances in Organic Chemistry. Interscience Publishers, New York 1960, Bd. II, S. 121.

II. Klassifizierung der Eliminierungsreaktionen

Die Möglichkeiten, nach denen Substituenten von Olefin-Kohlenstoffen abgespalten werden können, lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen: Die eine umfaßt Spaltungen durch Basen oder Metalle und schließt als wichtigsten Typ Dehydrohalogenierungen ein. Die andere enthält endotherm ablaufende Eliminierungen, z. B. Retrodien-Reaktionen. Bei der Klassifizierung, die im hier gesteckten Rahmen die Literatur nicht vollständig erfassen kann, seien zunächst β -Eliminierungen erörtert, bei denen gemäß Gleichung (a)



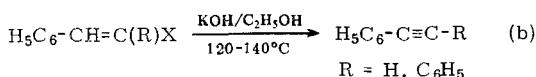
die abzuspaltenden Reste X und Y von verschiedenen Kohlenstoffen stammen. Die mit gleichen Methoden ausgelösten α -Eliminierungen, bei denen sich X und Y am gleichen Kohlenstoffatom befinden, werden im Abschnitt III.C. zusammengefaßt [*].

A. Eliminierungen von Wasserstoff und einer Heteroatome enthaltenden Gruppe

In zahlreichen Reaktionen wird durch eine Base vom Olefin ein Proton [Gl. (a), Y=H] zusammen mit einem Heteroatom (z. B. Halogen) oder einer ein Heteroatom enthaltenden Gruppe eliminiert. Da der Natur der Base entscheidende Bedeutung zukommt, sei dieser Abschnitt nach den verwendeten Basen aufgeschlüsselt.

1. Eliminierung durch Sauerstoffbasen

Die Reaktion halogenierter Olefine mit Sauerstoffbasen wie Alkalihydroxyden oder -alkoholaten stellt eine allgemeine Acetylen-Synthese dar. Das erste substituierte Acetylen, Methylacetylen, wurde so aus Brompropen erhalten [5]. Für präparative Zwecke dienen häufig die leichter zugänglichen Dihalogenalkane, wobei Halogenäthylen als Zwischenstufe auftreten. Nach weiteren Studien [6, 7] hat Glaser die Methode auf Halogenstyrole und Zimtsäuren übertragen [8]. Zur Abspaltung von Halogen-



[*] Anmerkung: In dieser Übersicht werden die Indizierungen „ α “ und „ β “ zur Kennzeichnung von Olefinkohlenstoffen entsprechend der in der Literatur üblichen Nomenklatur verwendet. Diese ist für die Kennzeichnung von Reaktionsmechanismen anders als zur Bezeichnung chemischer Verbindungen. So ist das α -Kohlenstoffatom in Styrolen dasjenige, welches die Phenylgruppe, bei Acrylsäuren (auch Zimtsäuren!) stets dasjenige, welches die Carboxylgruppe trägt. Unter reaktionsmechanistischem Aspekt versteht man als α -Kohlenstoff denjenigen, von dem ein Kation (insbesondere ein Proton) abgelöst wird; das ebenfalls austretende Anion kann dann entweder vom Nachbar- („ β -“)C-Atom („ β -Eliminierung“) oder vom gleichen („ α -“)C-Atom abgelöst werden („ α -Eliminierung“).

[5] V. Sawitsch, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 52, 399 (1861).
[6] O. Overbeck, Liebigs Ann. Chem. 140, 39 (1866).

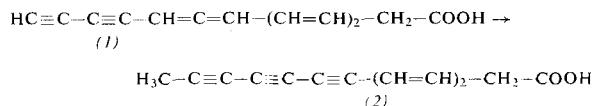
[7] Vgl. die bei M. Kutscheroff, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1532 (1881), angegebene Literatur.

[8] C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. 154, 137 (1870).

wasserstoff bewährte sich KOH/Äthanol [siehe Gl. (b)], welches z. B. β -Chlor- oder β -Bromstyrol glatt in Phenylacetylen [8, 9], cis- oder trans-Chlor- [10, 11] und -Bromstilben [12] in Diphenylacetylen (Tolan) überführt. Vinylbromid [13] und dessen Alkylhomonologe [14] liefern mit Natriumäthanolat im siedenden Wasserbad die entsprechenden Alkine, wobei die Ausbeuten mit wachsender Kettenlänge abnehmen. Auch Monohalogen-acetylene lassen sich so gewinnen, beispielsweise Brom-(Chlor-)phenylacetylen aus α , β - oder β , β -Dibrom-(Chlor-)styrol [9] sowie Chloracetylen aus 1,2-Dichloräthylen, dessen cis-Isomeres ca. zwanzigmal schneller reagiert als die trans-Form [15].

Die interessanten Dihalogen-acetylene können mit Alkalien auf diesem Wege nicht gewonnen werden. Aus Trichloräthylen erhält man beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge neben Dichlorvinyl-äthyläther nicht das erwartete Dichloracetylen, sondern ausschließlich Monochloracetylen [16]. Analog reagiert Tribromäthylen.

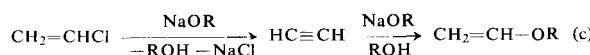
Dem „nassen“ Verfahren sind weiter dadurch Grenzen gesetzt, daß monosubstituierte Acetylene unter dem Einfluß der Base unter Wandern der Dreifachbindung in die Kette hinein zu den thermodynamisch stabileren disubstituierten Acetylenen isomerisieren [1, 17]. Ein Beispiel ist die sich bei Raumtemperatur mit 0,1 N Kalilauge vollziehende Umlagerung des empfindlichen Mycomycins (1) in die stabile Verbindung (2) mit endständiger Methylgruppe [18].



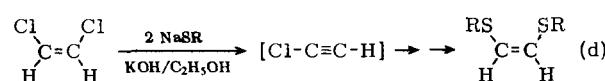
Ferner können konkurrierende Substitutionen wie auch Folgereaktionen – bewirkt durch die nucleophile Additionsbereitschaft der primär gebildeten Acetylene (2) – eintreten. So liefert β -Chlorstyrol nach Gleichung (b) nicht nur Phenylacetylen, sondern auch β -Styryl-äthyläther [9], unter schärferen Bedingungen auch Phenylacetaldehyd [19]. Bei der Umsetzung von Vinylchlorid mit Alkalikoholaten und den entsprechenden Alkoholen im Autoklaven bei 80 bis 100 °C entstehen Vinyläther als Hauptprodukt. Die Beobachtung, daß hierbei Acetylen gebildet wird, dessen Menge mit wachsender Reaktionszeit abnimmt – ohne daß andere Produkte

- [9] J. V. Nef, Liebigs Ann. Chem. 308, 264 (1899).
[10] N. Zinin, Liebigs Ann. Chem. 149, 374 (1869).
[11] J. J. Sudborough, J. chem. Soc. (London) 71, 218 (1897).
[12] J. Wislicenus u. F. Seeler, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2693 (1895).
[13] M. Miasnikoff, Liebigs Ann. Chem. 118, 330 (1861).
[14] J. Loevenich, J. Losen u. A. Dierichs, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 950 (1927).
[15] G. Chavanne, Bull. Soc. chim. Belgique 28, 234 (1914); Chem. Zbl. 1914 II, 1144.
[16] K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 314 (1908).
[17] A. E. Favorsky, J. russ. physik.-chem. Ges. 19, 414 (1887); Chem. Zbl. 1887, 1539.
[18] W. D. Celmer u. I. A. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 74, 1870 (1952).
[19] C. Forrer, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 982 (1884).

als Vinyläther auftreten – ließen Acetylen als Zwischenprodukt vermuten und führten zur Entdeckung der basenkatalysierten „Vinylierungsreaktion“ von Alkoholen [20] [siehe Gl. (c)].



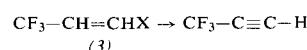
Auch die Substitution mancher Halogenolefine mit Aryl- oder Alkylthiocloraten verläuft nur in Anwesenheit katalytischer Mengen Alkalihydroxyd oder -alkoholat. Eine formal zweifache Substitution führt *cis*-Dichloräthylen in ausgezeichneter Ausbeute nach Gleichung (d) in *cis*-1,2-Di-arylthio-äthylene [21–23] über.



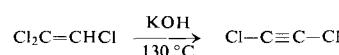
Da Alkali für die Reaktion entscheidend ist, Chloracetylen sich mit Thiolaten zum gleichen Produkt umsetzt und die Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkali-, nicht aber der Thiolat-Konzentration abhängt [24], handelt es sich um einen mehrstufigen Eliminierungs-Additionsprozeß, dessen geschwindigkeitsbestimmender erster Schritt in einer Dehydrohalogenierung des Substrats zum Chloracetylen besteht. Bezeichnenderweise ist *trans*-Dichloräthylen, welches die sterischen Voraussetzungen für die energetisch günstige *trans*-HCl-Eliminierung nicht besitzt, unter diesen Bedingungen inert.

Der Halogenwasserstoff-Abspaltung kommt somit präparatives und theoretisches Interesse als erster Stufe im Eliminierungs-Additionsmechanismus zu – einem von mindestens drei bisher bekannten S_{N} -Mechanismen an Olefinen.

Additionen an primär gebildete Acetylene lassen sich vielfach dadurch umgehen, daß man das gasförmige halogenierte Olefin über festes erhitztes Kaliumhydroxyd leitet. Auf diese Weise entsteht aus Chlorstyrol ausschließlich Phenylacetylen [9] und 3,3,3-Trifluorpropin aus (3) [25].



Auch Dichloracetylen wurde auf diesem Weg aus Trichloräthylen erstmals dargestellt [26]:



[20] W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 601, 81 (1956).

[21] E. Fromm, H. Benzinger u. F. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 394, 325 (1912); E. Fromm u. E. Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1014 (1922).

[22] W. E. Truce u. R. J. McManimie, J. Amer. chem. Soc. 76, 5745 (1954); W. E. Parham u. J. Heberling, ibid. 77, 1175 (1955).

[23] H. J. Backer u. J. Strating, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 565 (1954).

[24] W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine u. R. J. McManimie, J. Amer. chem. Soc. 78, 2743 (1956); J. Flynn, V. V. Badiger u. W. E. Truce, J. org. Chemistry 28, 2298 (1963).

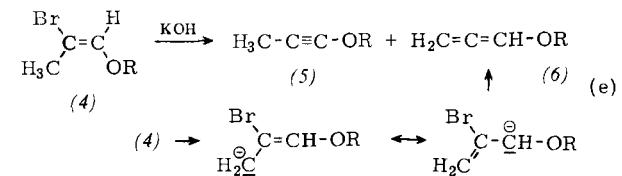
[25] R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1951, 2495.

[26] E. Ott, W. Ottmeyer u. K. Packendorff, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1941 (1930); E. Ott u. K. Packendorff, ibid. 64, 1324 (1931); E. Ott, ibid. 75, 1517 (1942).

Das „trockene“ Verfahren erwies sich als erste brauchbare Methode zur Gewinnung der gegenüber nucleophilen Agentien außerordentlich reaktiven Alkinyläther aus β -Halogen-vinyläthern [4, 27], wenn auch in mäßigen Ausbeuten [28]:



Präparative Varianten sind die Destillation des Halogenäthylens mit KOH unter verminderterem Druck oder das Auftröpfen auf geschmolzenes Alkali bei 200 °C [29]. Ein grundsätzlicher Nachteil aller Sauerstoffbasen bleibt auch hier: Die Eliminierungen verlaufen im allgemeinen nur dann glatt, wenn die Abspaltung des Halogenwasserstoffs aus trans-ständigen Positionen möglich ist. So reagiert (4) mit Kaliumhydroxyd sehr viel weniger glatt als das Stereoisomere; es entsteht ein Gemisch des Allens (6) und des Alkinyläthers (5) [30]. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese sich formal als β -Eliminierung am Olefin darstellende Reaktion durch Deprotonierung in der Allyl-Position zustande kommt [siehe Gl. (e)].



Andererseits vollzieht sich die *cis*-Eliminierung von Chlorwasserstoff aus *trans*-Chlorstilben bei hoher Temperatur an Oxydoberflächen offenbar aus sterischen Gründen leichter als die *trans*-Eliminierung aus dem *cis*-Isomeren [31]. Es ist ungeklärt, ob es sich um radikalische oder ionische Reaktionen handelt.

2. Eliminierung durch Alkaliamide

Die Verwendung der reaktiveren Alkaliamide anstelle von Alkoholaten ist im Prinzip ebenfalls lange bekannt. Z. B. lassen sich verschiedene arylierte oder alkylierte Chlor- und Bromolefine mit Natriumamid in gereinigtem Mineralöl zwischen 110 und 180 °C in die Acetylene überführen [32]. Obwohl auch bei Natriumamid grundsätzlich die Möglichkeit zur Addition an primär gebildetes Alkin besteht [33] – ein Sachverhalt, den man sich zur Vinylierung von Aminen zunutze macht [20] – hat dieses Reagens, in flüssigem Ammoniak angewendet, zunehmend präparativ an Bedeutung vor allem deswegen gewonnen, weil sich Halogenwasserstoff auch

[27] M. Slimmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 289 (1903).

[28] T. L. Jacobs u. W. R. Scott jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 5497 (1953).

[29] F. Krafft u. L. Reuter, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2243 (1892).

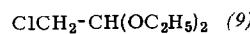
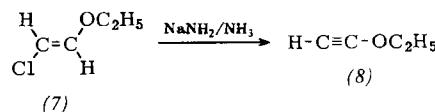
[30] J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 271 (1955); J. R. Nooi u. J. F. Arens, ibid. 78, 284 (1959).

[31] P. Andréu, E. Schmitz u. H. Noller, Angew. Chem. 76, 184 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964).

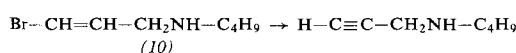
[32] M. Bourguel, Ann. Chimie (10) 3, 191, 325 (1925); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 751 (1923); L. Meunier u. E. Desparmet, Bull. Soc. chim. France (4) 1, 342 (1907); A. Willemart, ibid. (4) 45, 644 (1929).

[33] E. Ott u. G. Dittus, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 80 (1943); H.-G. Viehe, Angew. Chem. 75, 638 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 447 (1963).

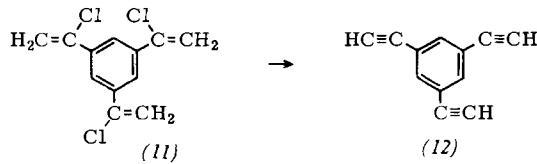
aus cis-ständigen Positionen der Äthylene leicht abspaltet. So wird außer der cis-Verbindung auch das trans-Isomere (7) in den Äthinal-äthyläther (8) übergeführt



[33]. Die gleiche Verbindung resultiert aus (9), wobei der Vinyläther (7) als Zwischenstufe fungiert; (8) ist damit bequem zugänglich [34]. Flüssiges Ammoniak ist als Solvens für cis-Eliminierungen besser als aprotische Medien geeignet. Aus der trans-Form von (10) wird nämlich mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak – nicht aber in Dioxan bei 77 °C – HBr abgespalten. Das cis-Isomere reagiert in beiden Lösungsmitteln [35].



In flüssigem Ammoniak lassen sich auch im trans-Dichloräthylen beide Halogenatome gegen Mercapto-gruppen austauschen [36], weil die vorausgehende HCl-Eliminierung zum Chloracetylen leicht vorstatten geht [37]. Auch die Darstellung verschiedener Äthinal-thiophene ist nach dieser Methode unter milden Bedingungen möglich [38]. Ähnlich dem α -Chlorstyrol, welches Phenylacetylen bildet [39], kann aus (11), das mit siedender methanolischer Kalilauge nicht reagiert, in 60-proz. Ausbeute symmetrisches Trisäthinalbenzol (12) gewonnen werden [40].



3. Eliminierung durch alkalimetallorganische Verbindungen

Am vielseitigsten für Eliminierungsreaktionen der betrachteten Art sind metallorganische Verbindungen verwendbar, insbesondere die der Alkalimetalle. Diese sehr starken Basen erlauben HX-Abspaltungen bei Substanzen, welche mit schwächeren Basen nur unbefriedigend

[34] G. Eglinton, E. R. H. Jones, B. L. Shaw u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1954, 1860; E. R. H. Jones, G. Eglinton, M. C. Whiting u. B. L. Shaw, Org. Syntheses 34, 46 (1954).

[35] A. T. Bottini, B. J. King u. J. M. Lucas, J. org. Chemistry 27, 3688 (1962).

[36] H. J. Boonstra u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 866 (1960).

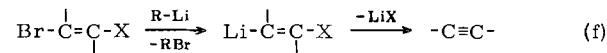
[37] H.-G. Viehe, Chem. Ber. 92, 1270 (1959).

[38] A. Vaitiekunas u. F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 75, 1764 (1953); J. org. Chemistry 19, 902 (1954).

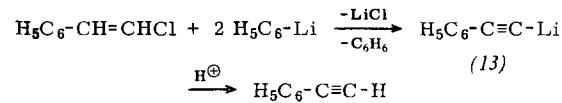
[39] T. H. Vaughn, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 56, 2120 (1934).

[40] W. Hübel u. R. Merényi, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 42 (1963). M. S. Švarcberg, I. L. Kotljarevskij u. A. A. Vereščagina, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 1836.

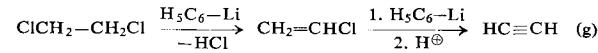
oder gar nicht reagieren. Gleichzeitig besitzen sie eine vergleichsweise geringe Nucleophilie; eine nachträgliche Addition an das gebildete Alkin ist daher – obschon in einigen Fällen erzwingbar [41] – im allgemeinen nur bei Halogenacetylen möglich. Schließlich sind speziell bei Lithiumorganiken wegen ihrer Fähigkeit zu Halogen-Metall-Austauschreaktionen [42] außer Dehydrohalogenierungen auch Dehalogenierungen gemäß Gleichung (f) unter sehr milden Bedingungen zu erzielen.



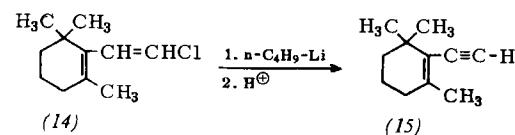
β -Chlorstyrol reagiert mit 2 Mol Phenyllithium [43] oder n-Butyllithium [44] in Äther bei Raumtemperatur stark exotherm und liefert praktisch quantitativ Phenylacetylen, welches durch Hydrolyse aus dem zunächst vorliegenden Lithiumsalz (13) freigesetzt wird [43].



Analog entsteht Acetylen aus Vinylbromid oder Vinylchlorid. Vinylchlorid bildet sich intermediär bei der Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Phenyllithium [45] [siehe Gl. (g)].



Dagegen bedarf es zur glatten Dehydrochlorierung des chlor-substituierten Diens (14) des reaktiveren n-Butyllithiums, wobei das polymerisationsfreudige Trimethylcyclohexenyl-äthin (15) entsteht [46].



Für den Reaktionsmechanismus ist bedeutsam, daß β -Chlor- β -methylstyrol im Gegensatz zu β -Chlorstyrol auch bei tagelangem Einwirken von Phenyllithium nur unvollständig und unter Bildung harziger Nebenprodukte umgesetzt wird [47] (vgl. Abschn. III. B.).

Auch Vinyläther lassen sich bei Raumtemperatur mit Phenyllithium spalten [45]. Die zu Acetylen und Lithiumalkoholat führenden Eliminierungen verlaufen weniger rasch als Dehydrohalogenierungen: Vinyl-

[41] K. Ziegler u. H. Dislich, Chem. Ber. 90, 1107 (1957); J. E. Mulvaney, Z. G. Gardlund u. S. L. Gardlund, J. Amer. chem. Soc. 85, 3897 (1963).

[42] G. Wittig, Naturwissenschaften 30, 696 (1942); R. G. Jones u. H. Gilman, Org. Reactions 6, 339 (1951).

[43] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941).

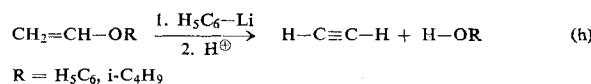
[44] H. Gilman, W. Langham u. F. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. 62, 2327 (1940); H. Gilman u. A. H. Haubein, ibid. 67, 1420 (1945).

[45] G. Wittig u. G. Harborth, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 306 (1944); G. Wittig, W. Böll u. K.-H. Krück, Chem. Ber. 95, 2514 (1962).

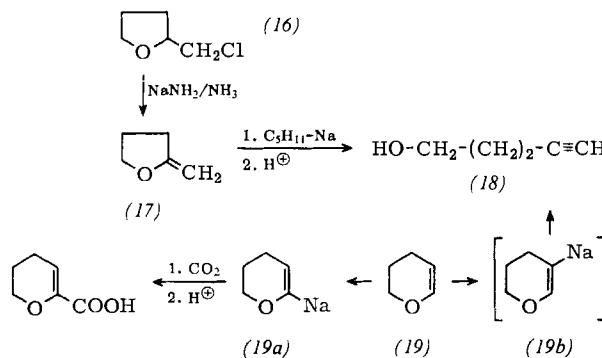
[46] G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 33 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 51 (1962).

[47] G. Wittig u. G. Harborth, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 315 (1944).

phenyläther ist nach einigen Stunden, der stärker basische Vinyl-isobutyläther erst nach einigen Tagen gemäß Gleichung (h) vollständig umgesetzt.

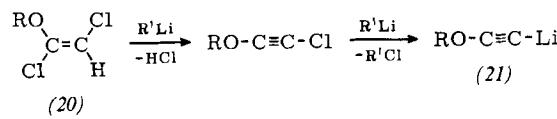


Ganz entsprechend zerfällt α -Methylen-tetrahydrofuran (17) mit Amylnatrium unter Ringsprengung in 1-Pentin-5-ol (18) [48]. Amylnatrium ist auch zur Metallierung beider Olefin-Wasserstoffe im Dihydropyran (19) brauchbar. Während die α -Metall-Verbindung (19a) unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und z. B. durch ein Carboxylierungsprodukt nachgewiesen werden kann, bildet die β -Metall-Verbindung (19b) ebenfalls das offenkettige (18), welches auch aus 3-Brom-dihydropyran beim Halogen-Metall-Austausch mit n-Butyllithium beobachtet wird [48].



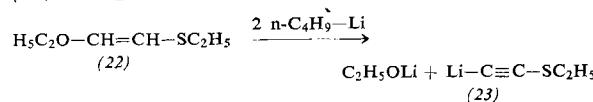
2-Methylen-tetrahydrofuran (17) bildet sich aus (16) beim Behandeln mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak und wird unter diesen Bedingungen gleichfalls in (18) übergeführt [49].

Bei einer Konkurrenz zwischen Halogen- und Ätherfunktion wird erwartungsgemäß Halogen bevorzugt eliminiert, und zwar auch dann, wenn zur Alkoholat-Abspaltung der Weg über die energetisch besonders günstige trans- β -Eliminierung offensteht. Deshalb werden 1,2-Dichlorvinyläther (20) beim Behandeln mit Lithiumorganen in Chloräthinylläther übergeführt, welche durch folgenden Halogen-Metall-Austausch die Lithiumacetylide (21) bilden [50].



R = C₆H₅, C₂H₅

Mit 2 Mol n-Butyllithium wird 1-Äthoxy-2-thioäthoxyäthylen (22) in Lithiumäthanolat und den Thioäther (23) zerlegt [51].



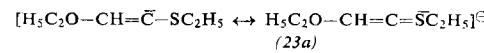
[48] R. Paul u. S. Tschelitcheff, Bull. Soc. chim. France 1952, 808; vgl. die Übersicht von M. Schlosser, Angew. Chem. 76, 124 (1964).

[49] G. Eglinton, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1952, 2873.

[50] J. Normant, Bull. Soc. chim. France 1963, 1876.

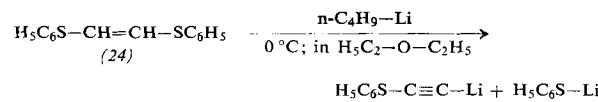
[51] W. E. Parham, R. F. Motter u. G. L. O. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 81, 3386 (1959).

Die als Konkurrenzreaktion denkbare Eliminierung von Lithiumthiolat ist nicht zu beobachten; Diäthoxy-äthylen reagiert unter gleichen Bedingungen nicht. Die Thioäther-Gruppe verleiht dem am gleichen Kohlenstoffatom stehenden Wasserstoff eine größere Beweglichkeit, als sie das andere H-Atom durch den Äthoxyrest erfährt, weil das Carbanion (23a) durch das d-Orbital des Schwefels mesomeriestabilisiert wird.



Da in Äther die Deprotonierung der langsamste Reaktionsschritt ist (vgl. Abschn. III. B.), läßt sich die Abspaltung der Äthoxygruppe befriedigend als β -Eliminierung deuten. Die ebenfalls denkbare α -Eliminierung müßte zur Abspaltung von Thiolat führen und tritt demnach nicht ein [51].

Doch sind auch Vinyl-thioäther mit Lithiumorganen spaltbar. So eliminiert (24) mit n-Butyllithium in Äther bereits bei 0 °C Lithium-thiophenolat [51, 52]. Die rückläufige Reaktion wird unterdrückt, weil die Bruchstücke in der Salzform vorliegen, von denen das Thiolat

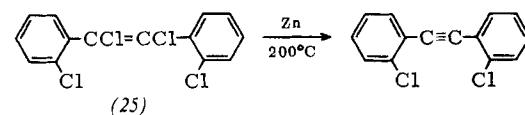


unlöslich und das Acetylid wegen der Anionisierung stark negativiert und folglich einem nucleophilen Angriff nur schwer zugänglich ist. Um eine Rekombination bei der Aufarbeitung zu verhindern, muß man den unlöslichen Anteil filtrieren oder alklyieren [52].

B. Eliminierungen durch Metalle

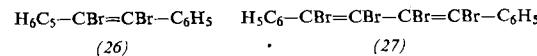
1. Abspaltung von Halogen

Die Abspaltung zweier an Olefin-Kohlenstoffen haftender Halogenatome durch Metall ohne Lösungsmittel ist ein klassischer, wenn auch nur selten präparativ wertvoller Weg zu Acetylenen. Immerhin liefert α,β -Dibromstyrol beim Erhitzen mit Zinkstaub in ca. 50-proz. Ausbeute Phenylacetylen [9]; ebenso geht (25) bei 200 °C in



Bis-(o-chlorphenyl)-acetylen über [53], während die in den aromatischen Kernen nicht halogenierte Verbindung durch Natrium ohne Solvens selbst bei 190 °C nicht verändert werden soll [54].

In geeigneten Lösungsmitteln vollziehen sich Dehalogenierungen – insbesondere durch elektropositive Metalle – mit Leichtigkeit. Tolan-dibromid (26) und die vinyloge Verbindung (27) werden durch Zinkstaub in Aceton glatt debromiert [55]. Acetylen-dicarbonsäure-



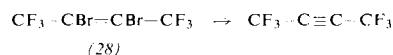
[52] W. E. Parham u. P. L. Straight, J. Amer. chem. Soc. 78, 4783 (1956).

[53] F. Fox, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 653 (1893).

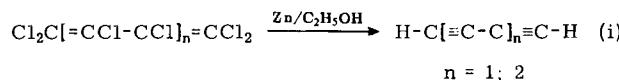
[54] A. H. Gill, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 649 (1893).

[55] F. Straus, Liebigs Ann. Chem. 342, 190 (1905).

ester bildet sich in guter Ausbeute aus Dibromfumarsäureester wie auch aus dem langsamer reagierenden Dibrommaleinsäureester beim Erwärmen mit Zink in feuchtem Äther auf 60 bis 70 °C [56]. Besonders wirksam ist Zinkstaub in Äthanol; (28) geht z. B. in 90-proz. Ausbeute in Perfluor-2-butin über [57, 58].



Mit Zinkstaub/Äthanol werden reduktive Enthalogenierungen immer dann beobachtet, wenn ein Acetylen mit einem Halogen an der Dreifachbindung zu erwarten wäre. Tetrabromäthylen liefert statt Dibromäthin ein Gemisch von Acetylen und Monobromacetylen [9]. Aus Perchlorbutadien [59] und -hexatrien [60] lassen sich daher Di- bzw. Tri-acetylen gewinnen, falls die Produkte laufend abdestilliert werden, um einer weiteren

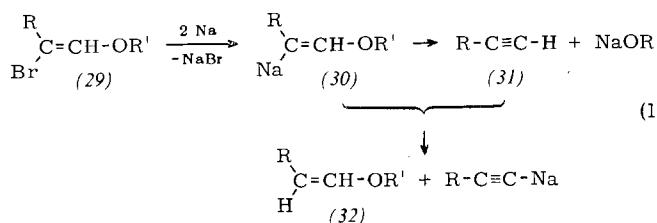


Reduktion zum Olefin vorzubeugen [siehe Reaktion (i)]. Sehr glatt vollziehen sich Dehalogenierungen mit Natrium in Äther. Ein altbekanntes Beispiel ist die Überführung verschiedener kernsubstituierter α, β -Dichlorstyrole in die entsprechenden Arylacetylene [61]. Mit dem weniger reaktiven Magnesium führt man die dem Eliminierungsschritt vorausgehende Grignardierung zweckmäßig in Tetrahydrofuran aus [62]. Aus 1-Fluor-1,2-dibromäthylen erhält man so 82 % Monofluoracetylen [63], gemäß Gleichung (k).



2. Ätherspaltungen

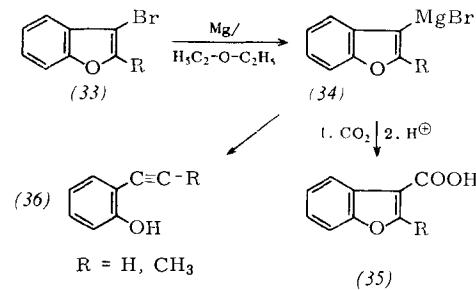
Dem Gl. (k) gleichen Reaktionsschema fügen sich β -halogenierte Vinyläther ein. So erhält man aus substituierten β -Bromvinyläthern (29) mit Natrium-Pulver in protonenfreien Solventien und folgender Hydrolyse die gemäß Gleichung (l) zu erwarten Acetylene (31), daneben aber auch die enthalogenierten Äther (32), weil das intermediäre (30) offenbar in der Lage ist, be-



- [56] A. Michael, J. prakt. Chem. (2) 46, 209 (1892); 52, 344 (1895).
- [57] A. L. Henne u. W. G. Finnegan, J. Amer. chem. Soc. 71, 298 (1949).
- [58] R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1952, 2504.
- [59] A. Roedig u. A. Kling, Liebigs Ann. Chem. 580, 20 (1953).
- [60] A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. 580, 24 (1953).
- [61] F. Kunckell u. K. Eras, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 915 (1903).
- [62] Vgl. H. Normant in Advances in Org. Chemistry Interscience Publishers, New York 1960, Bd. II, S. 1 ff.
- [63] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

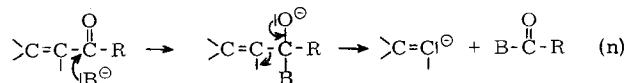
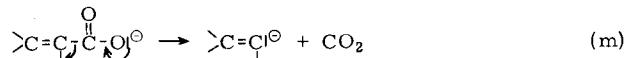
reits gebildetes Acetylen (31) durch Metallierung in die Acetylenalsalte überzuführen [64].

4.5-Benzo-3-bromfuran (33) [65] und dessen 2-Methyl-derivat [66] reagieren bereits mit Magnesium in Äther und liefern nach der Carboxylierung nur Spuren der aus der Grignard-Verbindung (34) zu erwarten Carbonäure (35), sondern hauptsächlich Phenole (36).



C. Fragmentierungen

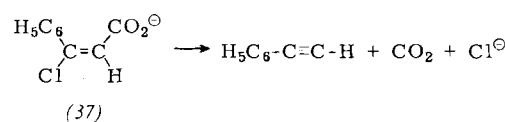
Bekanntlich treten Carbanionen außer bei Deprotinierungs- und Halogen-Metall-Austauschreaktionen auch bei Decarboxylierungen in alkalischerem Milieu [Gl. (m)] und basenkatalysierten Spaltungen von Estern und Ketonen nach Gleichung (n) intermediär auf [67].



Befindet sich am Nachbarkohlenstoff eine Austrittsgruppe (leaving group), so kommt es zur Eliminierung, die man in diesen Fällen als Fragmentierung bezeichnet.

1. Fragmentierungen an Acrylsäure-Derivaten

Beispiele für die Fragmentierung von Olefincarbonsäuren finden sich schon in der älteren Literatur. So wird das Kaliumsalz der β -Chlor-cis-zimtsäure (37) bei fünfständigem Erhitzen auf 120 °C in konzentrierter wässriger Lösung vollständig in Phenylacetylen umgewandelt [68], ebenso die freie Säure bei der Wasserdampfdestillation aus schwach alkalischer Lösung [69]. Bei



[64] J. Ficini u. H. Normant, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 731 (1953).

[65] T. Reichstein u. J. Baud, Helv. chim. Acta 20, 892 (1937).

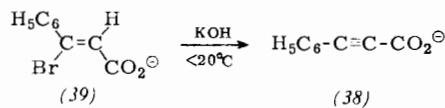
[66] A. Gabert u. H. Normant, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 235, 1407 (1952); J. C. Montaigne u. H. Normant, ibid. 235, 1656 (1952).

[67] Übersicht bei G. Köbrich, Angew. Chem. 74, 453 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 382 (1962); D. J. Cram, Chem. Engng. News 41, Nr. 33, S. 92 (1963).

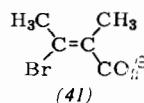
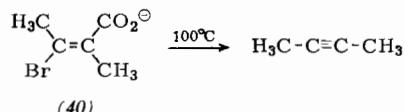
[68] Mulliken, Dissertation, Universität Leipzig, 1890 (vgl. Beilsteins Handb. org.-Chem., Bd. IX, S. 595).

[69] Stockmeier, Dissertation, Universität Erlangen, 1893 (vgl. Beilsteins Handb. org. Chem., Bd. IX, S. 598).

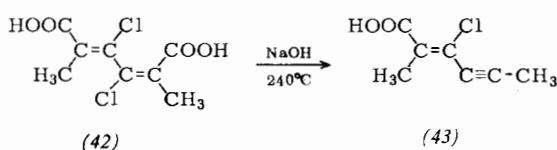
der Umsetzung der β -Chlor-trans-zimtsäure in alkalischem Medium kann nicht ohne weiteres auf eine Fragmentierung geschlossen werden. Eine Alternative ist die Abspaltung von Halogenwasserstoff zur Phenylpropiol-säure (38), welche ihrerseits außerordentlich leicht decarboxyliert [9]. Tatsächlich tritt die Dehydrobromierung von β -Brom-trans-zimtsäure (39) mit wäßrigem Alkali schon unterhalb 20 °C ein [70].



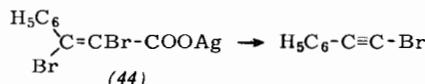
Eindeutige Verhältnisse liegen daher nur beim Fehlen von α -Wasserstoffatomen an der Acrylsäuregruppierung oder dann vor, wenn die Umsetzungen in neutralem Medium stattfinden. Das ist bei den isomeren 2-Brom-3-carboxy-2-butenen der Fall. Von diesen wird das Salz der Angelicasäure (40) bereits beim Erhitzen in Wasser auf 100 °C zerlegt, während das der Tiglinsäure (41) unter diesen Bedingungen nicht reagiert [71].



Die bevorzugte trans-Eliminierung tut sich hier wie auch bei der Zersetzung von Alkalosalzen der isomeren β -Brom-zimtsäuren kund. Die β -Brom-cis-zimtsäure fragmentiert ca. 100-mal rascher und vermutlich nach einem anderen Chemismus (vgl. Abschn. III.A.1) als das stereoisomere (39) [72]. Die Konfiguration von (42) wurde auf Grund dessen angenommen, daß diese Verbindung beim Erhitzen mit Natronlauge auf 240 °C in das Acetylen (43) übergeht [73].



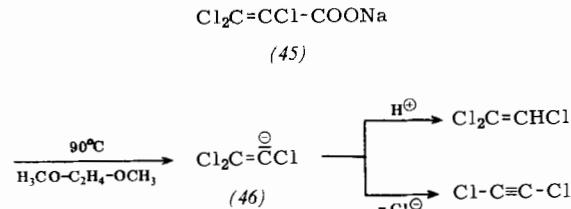
Das Silbersalz (44) der α,β -Dibromzimtsäure zerfällt bereits beim Erhitzen auf 120 bis 140 °C in Bromphenylacetylenen [9].



Ebenso spaltet Natrium-perchloracrylat (45) bei langerem Erhitzen auf 90 °C in Glykoldimethyläther CO_2 ab

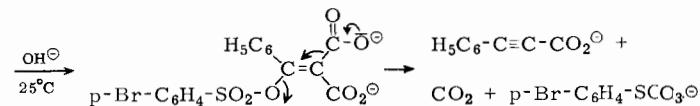
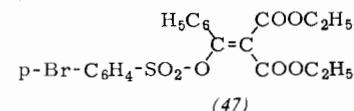
- [70] A. Michael, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 4215 (1901).
 [71] J. Wislicenus u. M. Henze, Liebigs Ann. Chem. 313, 243 (1900).
 [72] C. A. Grob, Bull. Soc. chim. France 1960, 1360; Angew. Chem. 73, 758 (1961); Gazz. chim. ital. 92, 902 (1962).
 [73] G. O. Schenck, W. Hartmann u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 498 (1963).

zu Dichloracetylen und Trichloräthylen, weil dem intermediären Carbanion (46) zur Stabilisierung der Einfang eines Protons und die Eliminierung von Chlorid offensteht [74].



Das Carbanion (46) kann durch Perchlorpropen chloriert und mit Acetanhydrid als Acetylverbindung abgefangen werden [74].

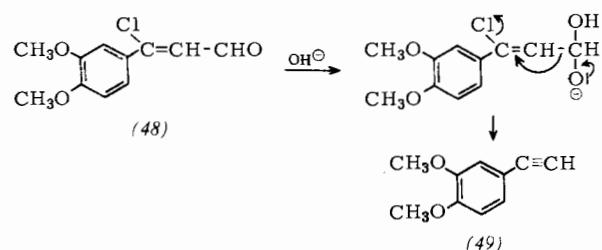
Besonders wirkungsvoll unterstützen sehr leicht abspaltbare Gruppen die Fragmentierung. So zerfällt das aus Benzoylmaleinsäure-diäthylester und p-Brombenzolsulfonsäurechlorid erhältliche (47) bereits bei zwölfstündigem Stehen bei Raumtemperatur mit 0,2 N NaOH in wäßrigem Dioxan in Propiolsäure, CO_2 und p-Brombenzolsulfonsäure [75].



Die Fragmentierung ist als Modellreaktion für den postulierten [76] Chemismus der bislang ungeklärten Biosynthese von Acetylenderivaten interessant. *In vitro* gelingt die Spaltung freilich nur dann, wenn zur Enol-Doppelbindung eine weitere ungesättigte Gruppe konjugiert ist, während Acetylen-Synthesen *in vivo* keine derartige Beschränkung auferlegt ist.

2. Andere Fragmentierungen

Fragmentierungen, die durch Basen gemäß Gleichung (n) initiiert werden, finden sich bei Olefinen bislang nur vereinzelt. β -Chlor-3,4-dimethoxy-zimtaldehyd (48) liefert mit Alkali in ca. 80-proz. Ausbeute 3,4-Dimethoxyphenyl-acetylen (49); analog reagieren ein Monometh-



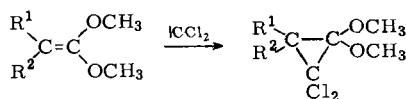
[74] W. M. Wagner, L. Vriesman, H. Klosterziel u. A. F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 517 (1963).

[75] J. Fleming u. J. Harley-Mason, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 245; J. chem. Soc. (London) 1963, 4771; J. C. Craig u. M. Moyle, ibid. 1963, 5356.

[76] E. R. H. Jones, Chem. Engng. News 39, Nr. 12, S. 46 (1961); F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 14, 1 (1957).

oxy-Derivat und die im Kern unsubstituierte Verbindung [77].

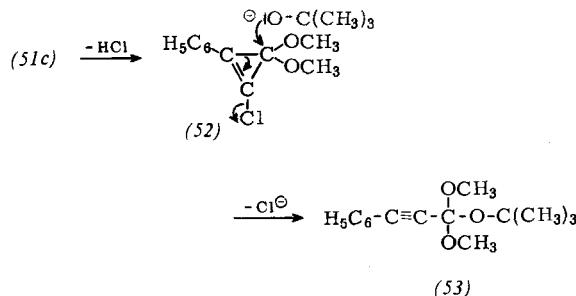
Hierher gehört auch eine interessante Reaktion, die bei der „Cyclopropanisierung“ von Ketenacetalen mit dem aus Chloroform und Kalium-tert.butanolat *in situ* erzeugten Dichlorcarben beobachtet wurde [78]. Während (50a) und (50b) die erwarteten Cyclopropanon-acetale (51a) und (51b) in guter Ausbeute liefern, entsteht aus (50c) unter gleichen Bedingungen neben anderen Produkten zu ca. 20 % der gemischte Orthoester (53). Der zunächst gebildete Dreiring (51c) besitzt einen benzyl-ständigen, daher aciden Wasserstoff und reagiert mit überschüssigem Butanolat unter HCl-Abspaltung zum Cyclopropen (52). Dieses hochgespannte System zerfällt mit weiterer Base unter Chlorid-Eliminierung



(50a) : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

(50b) : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

(50c) : $\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$



zum Endprodukt (53). Als Hinweis für das Zutreffen dieses Reaktionsablaufs darf angesehen werden, daß auch aus (51a), nicht aber (51b) (welches ohne Umlagerung kein Cyclopropen bilden kann), ein zu (53) analoges Acetylenderivat entsteht [78].

D. Thermolysen und Photolysen

Endotherme Spaltungen sind besonders bei cyclischen, aber auch bei anderen Olefinen zu beobachten und erweisen sich in manchen Fällen als präparativ wertvoll. Treibende Kraft der Eliminierung ist meist eine Ringspannung (wie in bicyclischen Verbindungen), die Möglichkeit zur Bildung eines aromatischen Systems oder das Entstehen energieärmer Gase (wie Stickstoff oder Kohlendioxid).

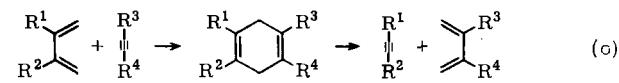
1. Retrodien-Reaktionen

Die Umkehrung der grundsätzlich reversiblen Dien-Synthese kann außer dem Trivialfall – der Rückbildung der Ausgangsprodukte – zu einem Zerfall führen, bei dem C–C-Bindungen innerhalb der vormaligen Dien-

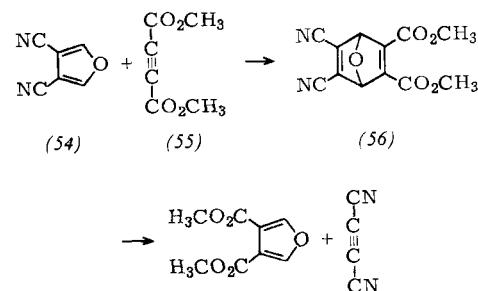
[77] K. Bodendorf u. P. Kloss, Angew. Chem. 75, 139 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 98 (1963).

[78] S. M. McElvain u. P. L. Weyna, J. Amer. chem. Soc. 81, 2579 (1959).

Komponente des Addukts gelöst werden [79]. Ist das Dienophil ein Acetylenderivat, so werden dessen Substituenten im Endeffekt gegen diejenigen in 2- und 3-Stellung des Dienls ausgetauscht [vgl. Gl. (o)].

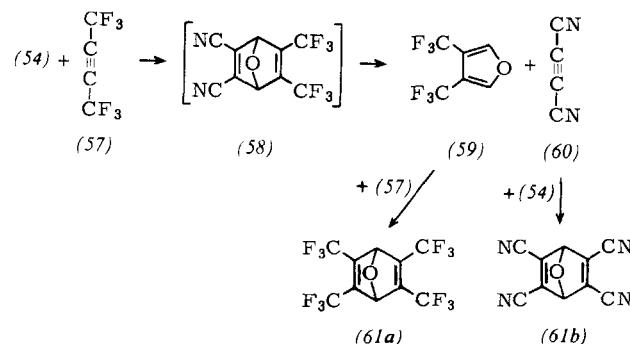


So erhält man aus (56), welches aus 3,4-Dicyanfuran (54) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (55) hergestellt werden kann, beim Erhitzen auf 175–180 °C ausschließlich Furan-3,4-dicarbonsäureester und Dicyan-äthin. Noch einfacher gelingt die Reaktion durch



Umsetzung von (54) mit (55) in siedendem Xylool oder Mesitylen ohne Isolierung des intermediären Adduktes (56) [80].

Verwickelter verläuft die Diels-Alder-Reaktion von (54) und Perfluor-2-butin (57) [81]. Die Reaktion kommt erst bei 160 °C in Gang und liefert lediglich die symmetrischen Produkte (61a) und (61b) in 30- bzw. 35-proz. Ausbeute. Anscheinend ist das Primäraddukt (58) nicht stabil, sondern bildet bei einem Retrodien-Zerfall die Verbindungen (59) und (60) mit „vertauschten“ Substituenten, welche ihrerseits mit dem noch vorhandenen Ausgangsmaterial selektiv die offenbar energetisch begünstigten symmetrischen Produkte liefern.



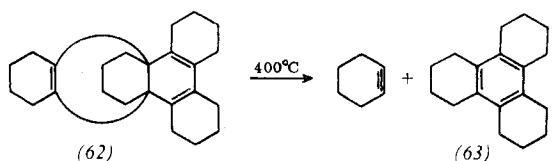
Besteht die Möglichkeit zur Bildung eines aromatischen Systems, so kann unter energischen Bedingungen selbst ein hochgespanntes und daher energiereiches Cycloalkin abgespalten werden. So zerfällt nach Wittig der Polycyclus (62) bei 400 °C unter Sprengen des Cyclobutengrings in Cyclohexin und Dodekahydro-triphenylen (Ausb.: 28 %) [82]:

[79] O. Diels u. K. Alder, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2337 (1929).

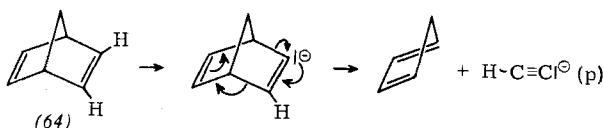
[80] C. D. Weis, J. org. Chemistry 27, 3520 (1962).

[81] C. D. Weis, J. org. Chemistry 27, 3693 (1962).

[82] G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963); G. Wittig u. J. Weinlich, unveröffentlicht; G. Wittig, Pure appl. Chem. 7, 173 (1963).

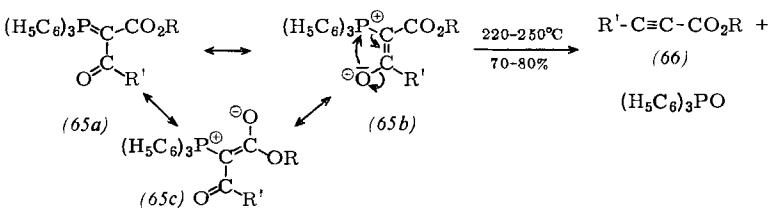


Die aus Amylnatrium und [2.2.1]Bicycloheptadien (64) [83] nach Carboxylieren entstehenden Verbindungen → Acetylen und (dimere) Cyclopentadien-carbonsäure – kann man formal ebenfalls als Produkte einer Retrodien-Reaktion betrachten. Da beim Metallieren des Substrats mit *n*-Butyllithium nur Vinyl-Wasserstoff substituiert wird [84], darf man annehmen, daß auch mit Amylnatrium zunächst ein Vinyl-Kohlenstoff metalliert wird, woran sich die Spaltung anschließt, etwa gemäß Gleichung (p).

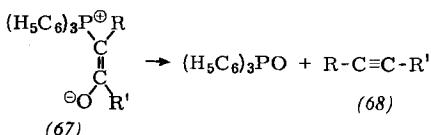


2. Spaltung acylierter Methylen-phosphorane

Die durch Acylieren von Alkoxy carbonyl-methylen-phosphorane erhältlichen, durch Mesomerie stabilisierten Acyl-alkoxycarbonyl-methylenphosphorane (65a) zerlegen [85] bis (65c) werden bei 220 bis 250 °C in guter Ausbeute in Triphenylphosphinoxyd und Propiolsäureester (66) zerlegt [85].



Die Umsetzung kann man gemäß den Grenzformen (65a) und (65b) als intramolekulare Wittig-Synthese auffassen. Sie ist wie diese verallgemeinerungsfähig, denn offenbar liefern alle Betaine (67), bei denen keiner der beiden Substituenten R und R' Wasserstoff, vielmehr einer oder beide Phenyl oder einen anderen elektronen-anziehenden Rest bedeuten, gute bis sehr gute



Ausbeuten an disubstituierten Acetylenen (68) [86]. Mit R = -C≡C-R'' lassen sich so auch Diacetylene gewinnen [87].

[83] R. A. Finnegan u. R. S. McNees, *Tetrahedron Letters* 1962, 755.

[84] G. Wittig u. E. Hahn, *Angew. Chem.* 72, 781 (1960); G. Wittig u. J. Otten, *Tetrahedron Letters* 1963, 601; A. Streitwieser u. R. A. Caldwell, *J. org. Chemistry* 27, 3360 (1962).

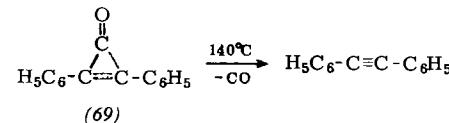
[85] G. Märkl, *Chem. Ber.* 94, 3005 (1961).

[86] S. T. D. Gough u. S. Trippett, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 2333; S. Trippett u. D. M. Walker, *ibid.* 1959, 3874.

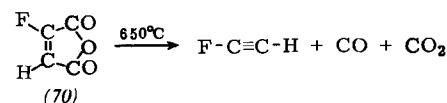
[87] S. T. D. Gough u. S. Trippett, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 543.

3. Abspaltung von CO, CO₂ und N₂ aus ungesättigten cyclischen Verbindungen

Entsprechend der von bicyclischen Verbindungen mit einer Oxofunktion als Brücke her bekannten Neigung zur CO-Abspaltung vermag auch das stark gespannte Diphenyl-cyclopropenon (69) bereits bei 140 °C Kohlenoxyd abzuspalten und bildet in bescheidener Ausbeute Tolan [88].

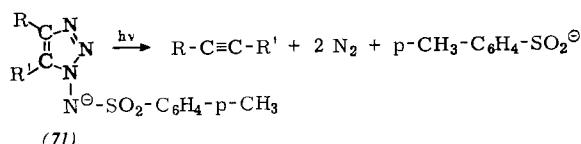


Bei der Pyrolyse von Fluor-maleinsäureanhydrid (70) im Vakuum (5–7 Torr) läßt sich das auf diesem Wege erstmals dargestellte trimerisierungsreudige Fluoracetylen in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen [89].



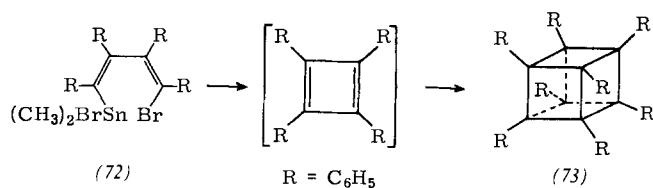
Alkalimetallsalze von N-Tosylamino-triazolen (71) zerfallen photolytisch unter Abspaltung von Sulfinat und Stickstoff in Acetylene (für R = R' = C₆H₅: 85-proz.

Ausb.) [90]. Die Methode ist vor allem wegen der Freisetzung niedergliedriger Cycloalkine unter milden Bedingungen interessant.



4. Ringschluß unter 1,4-Eliminierung

Eine interessante 1,4-Eliminierung beobachtete man an dem *cis*-Dien (72). (72) verliert bei der Thermolyse Dimethyl-zinndibromid und geht, vermutlich über Tetraphenyl-cyclobutadien, in Octaphenyl-cuban (73) über [91]. Es wird vermutet, daß die sonst bei Cyclobutadien-



[88] R. Breslow, R. Haynie u. J. Mirra, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 247 (1959).

[89] W. J. Middleton u. W. H. Sharkey, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 803 (1959).

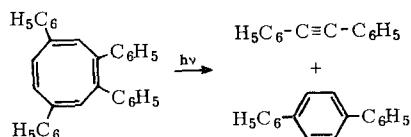
[90] F. G. Willey, *Angew. Chem.* 76, 144 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 138 (1964).

[91] H. H. Freedman, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2195 (1961).

Dimerisierungen beobachtete Bildung von Tricyclooctadien-Abkömmlingen [82, 92] hier wegen der Raumersättigung der Phenylgruppen zugunsten von (73) unterbleibt. Inzwischen hat sich erwiesen, daß das Produkt dieser Reaktion nicht Octaphenylcuban ist, sondern Octaphenylcyclooctatetraen [91a].

5. Spaltung von Cyclooctatetraen

Cyclooctatetraen läßt sich durch normale oder quecksilber-sensibilisierte Photolyse in Acetylen und Benzol zerlegen [92a]. Das 1,2,4,7-Tetraphenyl-Derivat geht unter gleichen Bedingungen in Heptan-Lösung über ein Zwischenprodukt unbekannter Konstitution in Tolan und *p*-Terphenyl über [92b].



E. Reaktionen gespannter Cycloalkine

Die aus β -Eliminierungen an Olefinen hervorgehenden Acetylene besitzen vielfach – hervorgerufen durch die Substituenten – eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit, die sich in darauf folgenden Additionsreaktionen kundtut (Abschn. II.A). Dies ist insbesondere der Fall, wenn das Alkin in ein niedergliedriges Ringsystem eingebettet ist. Betrachtungen am Atommodell zeigen, daß erst im Cyclononin die vier an den sp-hybridisierten Valenzen beteiligten Atome spannungsfrei eingebaut werden können; alle kleineren Ringe sind durch Valenzdeformationen energiereicher und damit reaktiver [93].

Zur Darstellung und zum Nachweis der Cycloalkine lassen sich außer der Oxydation von Dihydrazenen der entsprechenden Cycloalkan-dione vor allem die in Abschnitt II.A und II.B besprochenen Eliminierungsreaktionen auf entsprechende Cycloalkene übertragen. Den bereits um die Jahrhundertwende einsetzenden Bemühungen blieb zunächst der Erfolg versagt [94], doch schlossen Favorsky und Mitarbeiter [95] aus dem bei der Behandlung von Dihalogen-cycloalkenen mit Natrium/Äther resultierenden cyclischen Trimeren (75) auf die intermediären monomeren Verbindungen (74) ($n = 5, 6, 7$), welche sich freilich nicht isolieren ließen.

[91a] H. P. Thronsdene, P. J. Wheatley u. H. Zeiss, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 357; G. S. Pawley, W. N. Lipscomb u. H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 86, 4725 (1964).

[92] Übersicht bei R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962).

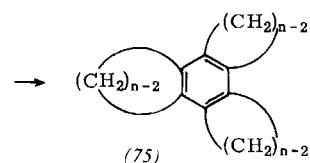
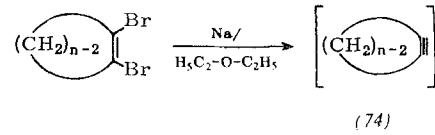
[92a] I. Tanaka u. M. Akuda, J. chem. Physics 22, 1780 (1954); H. Yamazaki u. S. Shida, ibid. 24, 1278 (1956).

[92b] R. L. Stern u. E. H. White, 141. Meeting Amer. chem. Soc., 1962; vgl. L. O. Chapman in: Advances in Photochemistry. Interscience Publishers, Inc., New York 1962, Bd. I, S. 394.

[93] Übersicht und weitere Literatur bei G. Wittig, Angew. Chem. 74, 479 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 415 (1962); G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).

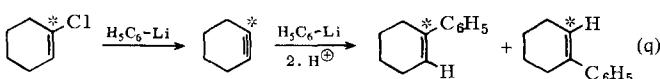
[94] W. Markownikoff, J. prakt. Chem. (2) 49, 430 (1894); Liebigs Ann. Chem. 327, 67 (1903).

[95] A. Favorsky u. W. Boshowsky, Liebigs Ann. Chem. 390, 122 (1912); A. Favorsky, M. F. Chestakowsky u. N. A. Domnine, Bull. Soc. chim. France 1936, 1727.



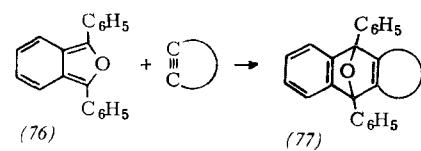
So wurden die ersten Cycloalkine – mit 15 und 17 Kohlenstoffen im Ring – erst 1933 durch Dehydrobromierung der zugehörigen Bromolefine mit alkoholischer Kalilauge bei 180 °C synthetisiert und chemisch als den offenkettigen Acetylenen gleichend befunden [96]. Cyclo-nonin läßt sich durch Erhitzen von 1-Chlor-cyclononen mit KOH [97] oder durch Oxydation des Dihydratons [98], Cyclooctin ebenso nach der letzten Methode [99] oder aus 1-Chlor-cycloocten mit Alkaliamiden in flüssigem Ammoniak in Substanz gewinnen [100].

Das bei der Umsetzung von 1-Chlorcyclohexen mit Phenyllithium in Äther resultierende 1-Phenylcyclohexen [45] geht ebenso wie das entsprechend erhaltene 1-Phenylcyclopenten [101] aus einer symmetrischen Zwischenstufe – vermutlich Cyclohexin (bzw. Cyclopentin) – hervor, da sich der Substituent bei ¹⁴C-Markierung der Ausgangsverbindungen in annähernd gleichem Verhältnis auf beide Olefin-Kohlenstoffe verteilt [102] [siehe Gl. (q)].



Weitere Bildungsweisen von Cyclohexin wurden durch die Reaktion von 1-Fluor-cyclohexen mit n-Butyllithium und die Grignardierung von 1,2-Dibromcyclohexen erarbeitet [103]; diese Reaktionen lassen sich auf Sieben- und Fünfring-Verbindungen übertragen [100, 103].

Durch Abfangen mit 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (76) zu (77) und anderen Dienen [82, 93, 100, 103] läßt sich ein eleganter Nachweis für intermediäre Cycloalkine erbringen und zugleich eine qualitative Aussage über deren Lebensdauer herbeiführen. Diese sinkt mit ab-



[96] L. Ruzicka, M. Hürbin u. H. A. Boeckenoogen, Helv. chim. Acta 16, 498 (1933).

[97] A. T. Blomquist, L. H. Liu u. J. C. Bohrer, J. Amer. chem. Soc. 74, 3643 (1952).

[98] V. Prelog, K. Schenker u. W. Küng, Helv. chim. Acta 36, 471 (1953).

[99] A. T. Blomquist u. L. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 75, 2153 (1953).

[100] G. Wittig u. R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961).

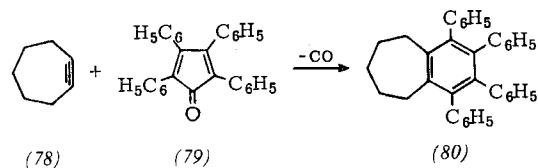
[101] J. D. Roberts u. F. Scardiglia, Tetrahedron 1, 343 (1957).

[102] L. K. Montgomery u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 4750 (1960).

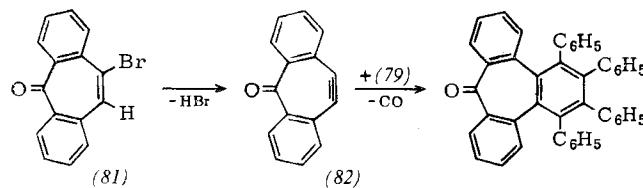
[103] G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 329 (1963).

nehmender Ringgliederzahl rasch, wie sich aus den abnehmenden Addukt-Ausbeuten ergibt.

Durch Afbangen mit Dienen wurde kürzlich gezeigt, daß Cycloheptin (78) bei Raumtemperatur während einiger Minuten beständig ist. Die aus dem Triazolderivat (77) [$R+R'=(CH_2)_5$] (Abschn. II.D.3) erzeugte Verbindung läßt sich nämlich auch nach Beendigung der Photolyse mit Tetracyclon (79) in bescheidener Ausbeute zu dem Benzocyclohepten-Derivat (80) umsetzen [90].



Aus dem Brom-dibenzotropon (81) erhält man durch HBr-Abspaltung mit Kalium-tert.butanolat in Äther das Cycloheptin-Derivat (82), welches sich durch Addition an Furane oder Tetracyclon zu erkennen gibt [104].



Die Geschwindigkeit der Bromwasserstoff-Eliminierung wird stark von der kationischen Lockerung des Olefin-Wasserstoffs durch die Carbonylgruppe beeinflußt. Bei einem Vergleich von (81) mit dessen Dimethylacetal und dem analogen Sulfon (SO_2 statt CO) ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Acetal um den Faktor 150 niedriger, beim Sulfon dagegen um mindestens drei Zehnerpotenzen höher [104].

Hier, wie auch bei ähnlichen Eliminierungen an Furan- und Thiophen-Abkömmlingen, finden sich Parallelen zur Chemie des Dehydrobenzols, auf dessen Reaktionen verwiesen sei [105].

III. Zu den Reaktionsmechanismen

A. β -Eliminierungen

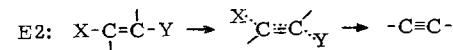
Nach Ingold [106] können sich β -Eliminierungen entweder in einem Schritt (E2) oder zweistufig (E1) vollziehen. Der E2-Mechanismus ist ein Synchronprozeß, bei dem sich die Abspaltung der Substituenten X und Y und die Knüpfung der π -Bindung zwischen den mittleren C-Atomen gleichzeitig vollzieht; alle beteiligten Atome befinden sich dabei in einer Ebene und

[104] W. Tochtermann, Angew. Chem. 74, 432 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 403 (1962); W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1318 (1964); Angew. Chem. 76, 612 (1964); W. Tochtermann, persönliche Mitteilung.

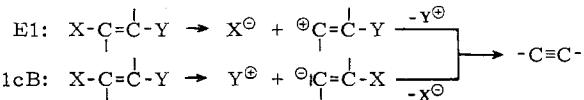
[105] Übersichten bei G. Wittig, [93]; Angew. Chem. 69, 245 (1957); R. Huisgen u. J. Sauer, ibid. 72, 91 (1960); R. Huisgen in H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publ. Corp., New York 1960, S. 36; H. Heaney, Chem. Reviews 62, 81 (1962).

[106] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. G. Bell and Sons Ltd., London 1953, S. 420.

aus Gründen, die sich bisher nicht befriedigend deuten lassen [*], in trans-Anordnung.



Die zweistufigen Eliminierungen sind durch primäres Ablösen des Anions X^\ominus und Bilden eines Carbonium-Ions (E1-Mechanismus) oder aber durch primäre Abspaltung eines Kations Y^\oplus unter Zurücklassen eines Carbanions (E1cB-Mechanismus) gekennzeichnet.



Die drei Mechanismen E2, E1 und E1cB repräsentieren Extreme einer in Wirklichkeit lückenlosen Folge von Reaktionsmöglichkeiten, deren bestimmende Faktoren bei gesättigten Verbindungen, für die eine Fülle experimentellen Materials vorliegt, kürzlich ausführlich diskutiert wurden [107].

Mechanistische Untersuchungen über β -Eliminierungen an Olefinen sind vergleichsweise selten. Grundsätzlich darf man wegen der größeren Elektronegativität von sp^2 - gegenüber sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen [108] erwarten, daß Olefin-Kohlenstoffe eher als aliphatische Kohlenstoffatome eine negative Ladung aufnehmen können und viel weniger als jene in der Lage sind, eine positive Ladung zu tragen. E1- (wie auch S_N1 -) Reaktionen über Carbonium-Ionen, wie sie sich bei gesättigten Verbindungen zahlreich finden, sind daher bei Olefinen erschwert. Umgekehrt verlaufen z. B. baseninitiierte Eliminierungen, die bei gesättigten Verbindungen dem E2-Typ und nur ausnahmsweise dem E1cB-Mechanismus folgen [109], bei Olefinen offenbar leichter und gelegentlich selbst dann über Carbanionen, wenn die sterischen Voraussetzungen für den E2-Typ gegeben sind.

1. E1-Mechanismus

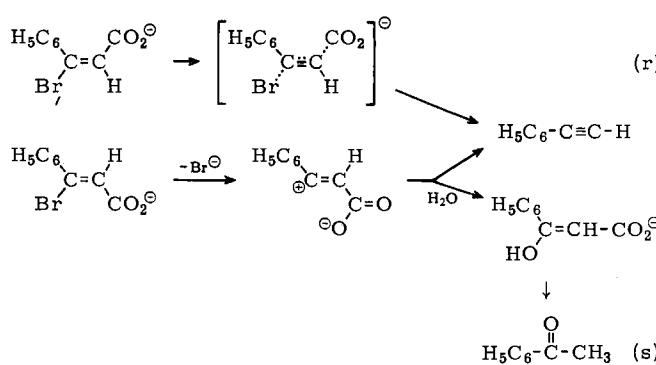
Die leichte Fragmentierung halogenierter Acrylate, bei denen sich das Halogen in trans-Stellung zur Carboxylatgruppe befindet (Abschn. II.C.1), legt nahe, daß sich die Spaltung im Sinn einer E2-Reaktion nach Gleichung (r) vollzieht. Bei der schwerer zerlegbaren β -Brom-trans-Zimtsäure findet sich als Nebenprodukt der Decarboxylierung Acetophenon [72]. Dies ist mit der Annahme einer unimolekularen Reaktion unter primärer Bildung eines Carbonium-Ions vereinbar, welches in einer schnellen Folgereaktion (s) die isolierbaren Produkte bildet [72].

[*] Vgl. aber J. Csapilla, Chimia 18, 37 (1964).

[107] J. F. Bennett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962).

[108] C. A. Coulson: Valence. Clarendon Press, Oxford 1958, S. 206.

[109] E. S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 568; J. Hine: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960, S. 168.



Dieser Reaktionsverlauf dürfte durch das gut solvatisierende Medium, außerdem durch die negative Ladung der Carboxylatgruppe mit ihrer Fähigkeit zur innermolekularen Stabilisierung des Carbonium-Ions ermöglicht werden. Daß der letztgenannte Effekt nicht der entscheidende ist, erkennt man daran, daß auch α -Bromstyrol in Äthanol/Wasser bei 100°C solvolysiert [110]. Neben Acetophenon entsteht zu ca. 20 % Phenylacetylen, für dessen Bildung eine basenkatalysierte Dehydrobromierung ausgeschlossen werden kann. Daher ist

die sich mit NaOH in Athanol aus dem trans-Stilben ca. 400-mal rascher vollzieht als aus dem cis-Isomeren [111].

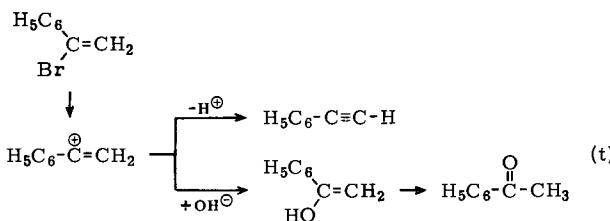
Der Bevorzugung der trans-Eliminierung entspricht *vice versa*, daß insbesondere basenkatalysierte Additionen an Acetylene stets trans-ständig verlaufen [112], wie grundsätzlich bereits Michael erkannte [113].

2. Falls in den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt das Lösen der C-Halogenbindung ein geht, ist unter sonst gleichen Bedingungen eine zunehmende Eliminierungsgeschwindigkeit in der Reihe $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, entsprechend der zunehmenden Bindungsenergie, zu erwarten. Daher ist die trans-Eliminierung von Halogenwasserstoff aus cis-1,2-Dijodäthylen mit Natrium-methanolat bei 60°C gegenüber der Dibrom- und Dichlor-Verbindung um den Faktor 10^2 bzw. 10^5 beschleunigt (vgl. Tabelle 1) [114].

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_2 und Aktivierungsparameter (Aktivierungsenergie E_a und -entropie ΔS^{\ddagger}) der Dehydrohalogenierung von Dihalogen-äthylenen mit Natriummethanolat in Methanol [114].

	cis-Isomeres			trans-Isomeres		
	k_2 [l/Mol·sec]	E_a [kcal/Mol]	ΔS^{\ddagger} [Clausius]	k_2 [l/Mol·sec]	E_a [kcal/Mol]	ΔS^{\ddagger} [Clausius]
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	35,1	+ 22	$4,2 \cdot 10^{-9}$	29,0	- 12
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	28,1	+ 16	$3,3 \cdot 10^{-8}$	33,4	+ 5
$\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2$	1,6	24,7	+ 14	$1,2 \cdot 10^{-5}$	35,8	+ 24

auch hier eine Verzweigung der Reaktion nach Gleichung (t) aus dem primär gebildeten Carbonium-Ion wahrscheinlich.



Dessen Bildung wird, wie erwartet, durch elektronenspendende Substituenten in para-Position der Phenylgruppe (Stabilisierung der positiven Ladung) erleichtert; die Aminogruppe bewirkt gegenüber dem Grundkörper eine Reaktionsbeschleunigung um den Faktor 10^8 . Umgekehrt wird die Solvolyse durch die elektronen-anziehende Nitrogruppe unterbunden [110].

2. E1cB- und E2-Mechanismus

Um die bestimmenden Faktoren dieser Eliminierungen kennenzulernen, betrachten wir die durch Basen bewirkte Dehydrohalogenierung von Olefinen als einfachsten und wichtigsten Reaktionstyp. Es handelt sich bei beiden Mechanismen um bimolekulare Reaktionen, je erster Ordnung in Bezug auf Substrat und Base. Folgende Feststellungen lassen sich treffen:

1. Bei Verwendung einer Sauerstoffbase verlaufen trans-Eliminierungen stets wesentlich rascher als cis-Eliminierungen. Außer den früheren Beispielen (Abschn. II.A.1) sei die HCl-Abspaltung aus Chlorstilbenen angeführt,

3. Das Proton wird von einer Base um so leichter abgelöst, je stärker es durch elektronen-anziehende Liganden des Olefins acidifiziert wird, wobei ein Substituent am gleichen Kohlenstoffatom den größten Beitrag leistet. So verläuft die Dehydrobromierung von cis- β -Bromstyrol sehr viel langsamer als die des p-Nitro-cis- β -bromstyrols [115], und zwar mit NaOH/Isopropanol bei 43°C um den Faktor 1200 [116].

4. Befindet sich am Kohlenstoff, der die eliminierbare Gruppe X trägt, ein elektronen-anziehender Substituent, so verzögert er die Eliminierung, da er das Kohlenstoffatom positiviert und damit der Ablösung des bindenden Doublets entgegenwirkt.

Wann wird die E2-Reaktion, wann ein E1cB-Mechanismus verwirklicht? Bei der Vorzugsstellung, die dem Synchronprozeß offenbar allgemein zukommt, ist man geneigt, alle bimolekularen Eliminierungen *a priori* als E2-Reaktionen einzustufen, solange es nicht gelingt, ein Carbanion als Zwischenprodukt nachzuweisen. Das ist streng genommen nur dann möglich, wenn die entsprechende metallorganische Verbindung isoliert und ihre Zerfallsgeschwindigkeit gemessen werden kann.

[111] S. J. Cristol u. R. S. Bly, J. Amer. chem. Soc. 83, 4027 (1961).

[112] S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 78, 6091 (1956); W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine u. R. J. McManimie, ibid. 78, 2743 (1956) und dort folgende Arbeiten.

[113] A. Michael, J. prakt. Chem. (2) 52, 344 (1895).

[114] S. I. Miller u. W. P. Noyes, J. Amer. chem. Soc. 74, 629 (1952).

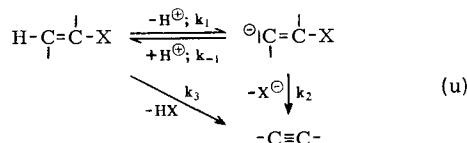
[115] A. T. Dann, A. Howard u. W. Davies, J. chem. Soc. (London) 1928, 605.

[116] S. J. Cristol u. W. P. Norris, J. Amer. chem. Soc. 76, 3005 (1954).

[110] C. A. Grob u. G. Cseh, Helv. chim. Acta 47, 194 (1964).

Grundsätzlich sollte bei Variation der unter den Punkten 1. bis 4. genannten Faktoren ein E1cB-Mechanismus dann begünstigt sein, wenn das Halogen fest an den Kohlenstoff gebunden ist und sich am α - und β -Kohlenstoffatom elektronen-anziehende Substituenten befinden. Diese Bedingungen sind in idealer Weise beim Trifluoräthylen erfüllt, dessen Lithium-Derivat (als potentielles Carbanion) sich in Lösung darstellen lässt [117] und in Äther bei -70°C eine beträchtliche Stabilität aufweist [118] (weitere Beispiele vgl. Abschn. III.B). Ist das intermediäre Carbanion nicht isolierbar, so muß es indirekt nachgewiesen werden, indem man Reaktionspartner zusetzt, die mit dem Eliminierungsschritt um das Carbanion konkurrieren können. Im einfachsten Fall überprüft man die Reversibilität der Deprotonierungsreaktion, indem man in Gegenwart eines Deuterium-Donators arbeitet und das Substrat nach vorzeitig abgebrochener Eliminierung auf inkorporiertes Deuterium untersucht (äquivalent ist die Verwendung von deuteriertem Substrat in Gegenwart eines Protonen-Donators).

Der Nachweis, daß intermediär ein Carbanion auftritt, macht einen E1cB-Mechanismus wahrscheinlich, reicht aber als Beweis nicht aus. Es ist nämlich denkbar, daß sich die Eliminierung dennoch als Synchronprozeß vollzieht, und das Säuren-Basen-Gleichgewicht ($k_1 \rightleftharpoons k_{-1}$) nach Gleichung (u) lediglich eine reversible Nebenreaktion darstellt.



Die Möglichkeit, daß die Energie des Übergangszustandes der E2-Eliminierung in solchen Fällen niedriger sein kann als die des Eliminierungsschrittes aus dem Carbanion, ($k_3 > k_2$), wurde kürzlich erörtert [119].

Als zusätzliches Kriterium für den Zweitstufenprozeß dienen kinetische Messungen: Die deuterierte Verbindung sollte in deuterium-aktiven Medien annähernd gleich schnell eliminieren wie das nicht-deuterierte Substrat im entsprechenden protonenhaltigen Solvens, da sich ein Isotopieeffekt lediglich durch eine geringfügige Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts $k_1 \rightleftharpoons k_{-1}$ in der Stationärkonzentration des Carbanions, jedoch nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Eliminierungsschritt, bemerkbar machen kann.

Die Konkurrenzversuche geben ferner Aufschluß über die konfigurative Stabilität des intermediären Carbanions, da im Falle einer Inversion der Konfiguration das zurückgewonnene Ausgangsmaterial ein *cis-trans*-Isomerengemisch darstellt, falls an einem der beiden Olefin-Kohlenstoffe ungleiche Liganden haften [*] [120].

[117] *D. Seyferth, D. E. Welch u. G. Raab, J. Amer. chem. Soc.* 84, 4266 (1962).

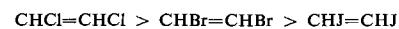
[118] P. Tarrant, P. Johncock u. J. Savory, J. org. Chemistry 28, 839 (1963).

[119] R. Breslow, Tetrahedron Letters 1964, 399.

[*] Dieser Nachweis versagt, wenn für das invertierte Carbanion $k_2 \gg k_{-1}$ nach Gleichung (u) gilt. Eine Diskussion dieser Möglichkeit und der Konsequenzen geben *Miller* und *Noyes* [114].

[120] Die konfigurative Stabilität von Alkenyl-Anionen ist im Vergleich zu der von Alkyl-Anionen außerordentlich groß. Vgl. D. Y. Curtin u. W. J. Koehl, J. Amer. chem. Soc. 84, 1967 (1962), und dort zitierte frühere Arbeiten; R. L. Letsinger, Angew. Chem. 70, 151 (1958); ferner die Übersichten von D. Seydel, Progr.

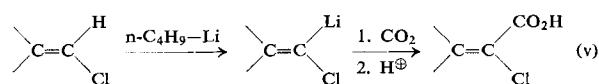
Anscheinend sind alle Olefin-Wasserstoffe, deren Kohlenstoff einen Halogensubstituenten trägt, zum basenkatalysierten H-D-Austausch fähig, wie Versuche an Bromstyrol, 1,2-Dihalogen-äthylenen [121] und 1,1-Diphenyl-2-chloräthylen [122] nahelegen. Während *cis*-Dichlor- und *cis*-Dibromäthylen mit Natriummethanolat in D₂O etwa gleich schnell austauschen, sinkt die Deuterierungsgeschwindigkeit bei den *trans*-Verbindungen in der Reihe



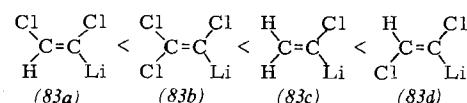
entsprechend der sinkenden Acidifizierung der H-Atome ab. Die Bromolefine werden dabei isomerisiert, die Chlorolefine nicht. Der an der cis-Dibrom-Verbindung gemessene Isotopieeffekt bei der Eliminierung beträgt bei $35,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ $k_h/k_d = 1,03$, ist also sehr gering [121]. Alle Indizien sprechen somit für einen E1cB-Mechanismus der trans-Eliminierung. Dieser Mechanismus ist auch für die HCl-Abspaltung aus Trichloräthylen anzunehmen, das im alkalischen Medium Deuterium austauscht [123]. Das intermediäre Trichlorvinyl-Anion wird durch alkalische Quecksilbercyanid-Lösung als Hg-Salz abgefangen [16] (ein Verfahren, welches sich auf trans-Dichloräthylen, jedoch nicht auf das cis-Isomere, übertragen lässt [124]). Das intermediäre Trichlorvinyl-Anion erhält man ferner auch bei der Decarboxylierung von Salzen der Perchloracrylsäure [74] (vgl. Abschn. II.C.1).

B. Metallierte Halogenolefine als Zwischenprodukte

Einige der bislang nur als Zwischenprodukte formulierten Chloräthylen-Carbanionen lassen sich als Lithium-Derivate in Lösung herstellen, indem man die Chloräthylen bei hinreichend tiefer Temperatur mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran metalliert. Eine folgende Carboxylierung liefert die aus (83b) bis (83d) zu erwartenden Chloracrylsäuren in Ausbeuten zwischen 80 und 100 % [125] [siehe Gl. (v)].



Ihre relative Stabilität wird durch die Reihe



wiedergegeben. Es fällt auf, daß sich bei den instabilsten Vertretern das Metallatom in trans-Stellung zu

Inorg. Chem. 3, 129 (1962) sowie H. D. Kaesz u. F. G. A. Stone in H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publ. Corp., New York 1960, S. 88.

[121] *S. I. Miller u. W. G. Lee, J. Amer. chem. Soc. 81, 6313 (1959).*

[122] J. G. Pritchard u. A. A. Bothner-By, J. physic. Chem. 64, 1271 (1960).

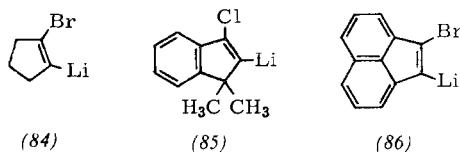
[123] *T. J. Houser, R. B. Bernstein, R. G. Miekka u. J. C. Angus, J. Amer. chem. Soc. 77, 6201 (1955).*

[124] *M. FitzGibbon*, J. chem. Soc. (London) 1938, 1218.

[125] G. Köbrich u. K. Flory, Tetrahedron Letters 1964, 1137.

einem Halogen befindet. Offenbar genießt die trans- β -Eliminierung den Vorzug vor der ebenfalls möglichen cis- β - oder α -Eliminierung [125].

Einige fünfgliedrige cyclische Olefine, (84), (85) und (86), mit benachbarten Lithium- und Halogen-Substituenten sind selbst bei Raumtemperatur einige Zeit



haltbar, weil der Lithiumhalogenid-Eliminierung die außerordentlich große Ringspannung der als Folgeprodukte zu erwartenden Cyclopentin-Derivate entgegensteht (vgl. Abschn. II.E) [125a].

Der Nachweis, daß z. B. Vinylchlorid durch n-Butyl-lithium in Tetrahydrofuran am halogen-substituierten Kohlenstoff deprotoniert wird [125], macht wahrscheinlich, daß sich auch andere, formal als β -Eliminierung erscheinende Dehydrohalogenierungen mit starken Basen in ätherischen Solventien über eine α -Metallierung vollziehen. Dieses Postulat hat *Cristol* 1955 auf Grund seiner Versuche am β -Bromstyrol und der Tatsache aufgestellt, daß etliche der in der Literatur bekannten Dehydrohalogenierungen mit lithium-organischen Verbindungen oder Alkalihamiden dann besonders leicht ablaufen, wenn das halogen-tragende C-Atom auch Wasserstoff gebunden hat [126]. Ein eindrucksvolles Beispiel [47] begegnet uns im β -Methyl- β -chlorstyrol, welches durch Phenyllithium in Äther auch nach tagelanger Reaktion nur unvollständig umgesetzt wird, während β -Chlorstyrol unter diesen Bedingungen momentan reagiert (vgl. Abschn. II.A.3). Auch 1,1-Diphenyl-chloräthylen setzt sich – offenbar wegen des stärker aciden Wasserstoffs – mit Phenyllithium rascher um als jedes der beiden isomeren Chlorstilbene [111]. Die α -Metall-Verbindungen lassen sich in dem nur wenig polaren Diäthyläther nicht nachweisen, weil hier die Deprotonierung zum langsamten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt wird, an den sich der eigentliche Eliminierungsvorgang rasch anschließt. In dem stärker polaren Tetrahydrofuran kann dagegen die (irreversible) Protonen-Abstraktion durch die metall-organische Base so beschleunigt werden, daß ihre Geschwindigkeit die des Eliminierungsschrittes übertrifft.

Tabelle 2. Relative Geschwindigkeiten der Dehydrohalogenierung stereoisomerer Olefine mit starken Basen.

Substrat	Base/Solvans	k_{cis}/k_{trans} [*]	Lit.
$H_5C_6-CH=CB-CH_2-C_6H_5$	Lithiumpiperidid/Diäthyläther	1,7	[129]
$H_5C_6-CH=CCl-CH_2-C_6H_5$	Phenyllithium/Diäthyläther	23	[111]
$H_5C_6-CH=CHBr$	Phenyllithium/Di-n-butyläther Phenyllithium/Diäthyläther Lithiumpiperidid/Diäthyläther	6 2 1,3	[126] [126] [129]
$H_5C_6-CH=CHCl$	Phenyllithium/Diäthyläther	9,9	[127]
$ClCH=CHCl$	Methylolithium/Diäthyläther	0,8	[130]

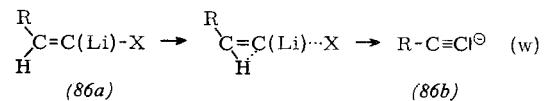
[*] cis und trans bezeichnen die Stellung von H und Halogen im Substrat

[125a] *G. Wittig u. H. Heyn, Chem. Ber. 97, 1609 (1964); J. Weinlich, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964; K. Rasheed, Dissertation, Universität Heidelberg, 1964.*

Es gibt Untersuchungen, nach denen die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus trans-ständiger Position mit starken Basen gegenüber der cis-Eliminierung keinen Vorzug genießt, sondern in manchen Fällen sogar langsamer abläuft. Diese Beispiele sind in Tabelle 2 zusammengefaßt (vgl. Abschn. III.B und II.A.3). Eine der Eliminierung vorgelagerte Isomerisierung, welche die annähernd gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten vortäuschen könnte, läßt sich mit Sicherheit ausschließen [120]. Auf Grund der Stabilitätsreihe (83a) bis (83d) besteht kein Grund zu der Annahme, daß in diesen Fällen die Gültigkeit der Regel durchbrochen wird, nach der die Abspaltung zweier Substituenten von benachbarten Kohlenstoffatomen aus der trans-Anordnung den Vorzug genießt. Vielmehr dürfte auch hier die Umsetzungsgeschwindigkeit durch den Metallierungsschritt diktieren werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten müssen daher durch die unterschiedliche Acidität der Olefin-Wasserstoffe sowie sterische Faktoren und Mediumeinflüsse erklärt werden.

Reizvoll, wenn auch bislang nicht restlos geklärt, ist die Frage, in welcher Weise sich α -metallierte Substrate (86a), die am β -Kohlenstoff Wasserstoff tragen, in das Endprodukt der Eliminierung – ein anionisiertes Acetylen-Derivat (86b) – umwandeln. Ein Carben als Produkt einer α -Eliminierung [Gl. (x)] tritt nicht auf, wie am Vinylchlorid [125] und β -Chlorstyrol [127] wahrscheinlich gemacht wurde. Durch ein Konkurrenzexperiment [127] lässt sich auch Phenylacetylen als Zwischenprodukt der Dehydrochlorierung von β -Chlorstyrol mit Phenyllithium in Diäthyläther ausschließen. Der β -Wasserstoff wird also durch die vorhandene Base (entweder (86a) oder überschüssiges Reagens) abgelöst, noch während er mit dem β -Kohlenstoff in Bindung steht. Dies ist aus einem Zwischenprodukt möglich, in welchem sich der Wasserstoff analog zur Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (siehe folgenden Abschnitt) zwischen beiden Olefin-Kohlenstoffen aufhält [Gl. (w)] und so den Austritt des Halogens unterstützt



[125]; oder die Base kann direkt am metallierten Substrat (86a) angreifen [127]. In (86a) negativiert das Metallatom das Olefin. Hierdurch wird eine Deprotonierung am β -Kohlenstoff erschwert und der Austritt des Halogens am α -Kohlenstoff erleichtert. Eine hinreichende Protonenbeweglichkeit wird daher wohl erst durch eine partielle Ablösung des Halogens und der damit verbundenen (relativen) Positivierung des Rumpf-

[126] *S. J. Cristol u. R. F. Helmreich, J. Amer. chem. Soc.* 77, 5034 (1955).

[127] *M. Schlosser u. V. Ladenberger, Tetrahedron Letters 1964, 1945.*

[128] D. Y. Curtin, E. W. Flynn u. R. F. Nystrom, J. Amer. chem. Soc. 80, 4599 (1958).

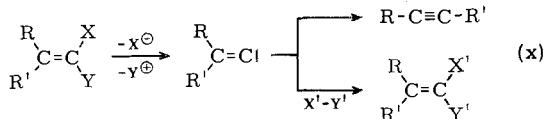
[129] *W. Mack, K. Herbig*, unveröffentlicht. Zitiert bei *R. Huisgen und J. Sauer*, *Angew. Chem.* 72, 91 (1960), S. 102.

[130] H.-G. Viehe, Chem. Ber. 92, 1950 (1959).

moleküls ermöglicht. Der Mechanismus der Dehydrohalogenierung von Substraten des Typs $R-CH=CHX$ mit lithiumorganischen Verbindungen ist dann ein interessanter Grenzfall von α -Eliminierung und „E1-ähnlicher“ β -Eliminierung.

C. α -Eliminierungen

α -Eliminierungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sich die beiden abzuspaltenen Reste X und Y am gleichen Kohlenstoff befinden. Die Spaltungsmethoden sind die gleichen wie die bei β -Eliminierungen besprochenen. Im Gegensatz zu den β -Eliminierungen resultieren aus

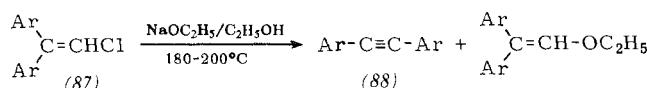


α -Eliminierungen nicht unmittelbar stabile Endprodukte, sondern es bildet sich – formal betrachtet – zunächst gemäß Gleichung (x) ein Rumpfmolekül mit einem Elektronensextett, welches sich in Folgereaktionen stabilisiert. Denkbar sind Additionen geeigneter Partner oder Umlagerungen zu Acetylen-Verbindungen.

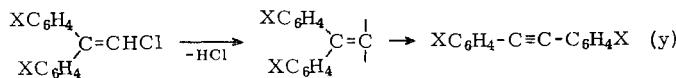
1. Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung

a) Prinzip und Anwendungsbereich

1894 fanden *Fritsch* und seine Schüler *Buttenberg* und *Wiechell* an 1,1-Diaryl-2-chloräthylenen (87) [131, 132], daß die Stammverbindung und verschiedene para-substituierte Derivate mit Natriumäthanolat/Äthanol bei 180 bis 200 °C in Tolane übergehen. Daneben entstehen



durch Substitution Vinyläther, deren prozentualer Anteil von dem aromatischen Rest abhängt. So lassen sich aus (87) mit $Ar = C_6H_5$ nur 9 %, mit $Ar = p-C_6H_4-CH_3$ aber 85 % des Acetylen (88) gewinnen. Die Stellung der Substituenten in den aromatischen Resten bleibt bei der Umlagerung unverändert; Knüpfung und Lösung der Bindungen vollziehen sich also am selben aromatischen C-Atom. Die Umlagerung wurde gemäß Gleichung (y) als Sextett-Umlagerung formuliert [131]. Die gleiche Reaktion erzielt beim Einwirken von geschmolzenem KOH auf 1,1-Diphenyl-2-bromäthylen eine hohe Tolan-Ausbeute [133]; ebenso wird α -Methyl- β -brom-



[131] P. *Fritsch*, Liebigs Ann. Chem. 279, 319 (1894); W. P. *Buttenberg*, ibid. 279, 324 (1894); H. *Wiechell*, ibid. 279, 337 (1894).

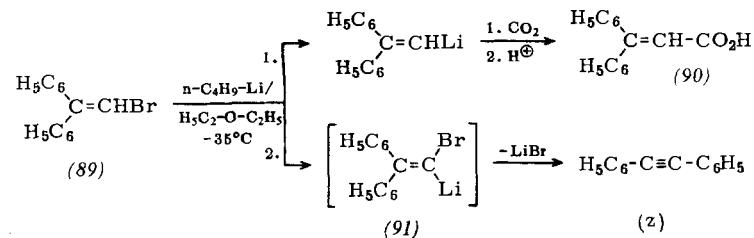
[132] Eine kurze Übersicht der bis dahin bekannten Ergebnisse gibt V. *Franzen*, Chemiker-Ztg. 82, 220 (1958).

[133] P. *Lipp*, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 567 (1923).

styrol in Phenyl-methylacetylen übergeführt, wobei man 1-Phenyl-cyclopropen als Intermediärprodukt vermutete [134]. Unter sehr viel milderden Bedingungen erhält man die Tolane aus den Chlor- [135] oder Bromolefinen [136] mit Alkalihamiden in flüssigem Ammoniak – oft in 90- bis 95-proz. Ausbeute.

Asymmetrisches Diphenyl-dichloräthylen liefert mit Natriumpulver/Benzol [137] oder Phenyllithium/Äther [138] ebenfalls Tolan, reagiert jedoch mit Natriumamid oder Benzhydryl-kalium in flüssigem Ammoniak vorwiegend unter Substitution [138].

Die durch Lithiumorganyle initiierte α -Eliminierung der Diaryl-halogenäthylen wurde zuerst von *Curtin* untersucht. 1,1-Diphenyl-2-bromäthylen (89) wird durch n-Butyllithium in Äther bei -35 °C rasch angegriffen; die folgende Carboxylierung ergibt – durch den mit der Deprotonierung konkurrierenden Halogen-Metall-Austausch [Gl. (z)] – etwa gleiche Mengen Tolan und β -Phenylzimtsäure (90), wobei die halogenfreie Lithium-Verbindung stabil ist und sich daher in ein Folgeprodukt umwandeln läßt, während die als primäres Metallierungsprodukt vermutete Metall-Verbindung (91) sich momentan unter LiBr-Abspaltung in Tolan umlagert [139].



Eine Variation des Halogens führt nach der von *Wittig* aufgestellten Regel mit Cl statt Br in (89) ganz überwiegend zur Metallierung (Weg 2); mit J statt Br in (89) wird vorwiegend Halogen-Metall-Austausch (Weg 1) beobachtet. Das Ausmaß, in dem beide Wege beschritten werden, hängt weiter vom Lithiumorganyl, von Salzeffekten und Substituenteneinflüssen der Arylreste ab [139, 140]. Asymmetrisches Diphenyl-dibromäthylen steht mit Phenyllithium über einen Halogen-Metall-Austausch lediglich Weg 2 offen [140].

Die interessante Frage, inwieweit eine Verkettung der beiden Arylreste die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung unterbindet, wurde unabhängig von zwei Arbeitskreisen geprüft [140, 141]. Aus 9-Halogenmethylene-fluoren (92) müßte bei einer Umlagerung das stark gespannte 9,10-Dehydrophenanthren (93) hervorgehen. Statt dessen erhält man (X=Br) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in 95-proz. Ausbeute das bereits

[134] M. *Tiffeneau*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 1346 (1902).

[135] G. H. *Coleman* u. R. D. *Maxwell*, J. Amer. chem. Soc. 56, 132 (1934).

[136] G. H. *Coleman*, W. H. *Holst* u. R. D. *Maxwell*, J. Amer. chem. Soc. 58, 2310 (1936).

[137] E. E. *Harris* u. G. B. *Frankforter*, J. Amer. chem. Soc. 48, 3144 (1926).

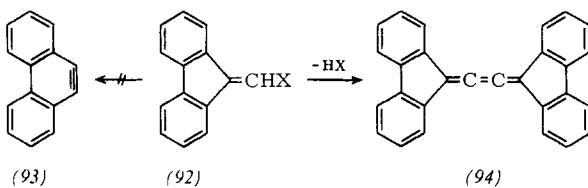
[138] F. B. *Kirby*, W. G. *Kofron* u. C. R. *Hauser*, J. org. Chemistry 28, 2176 (1963).

[139] D. Y. *Curtin* u. E. W. *Flynn*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4714 (1959).

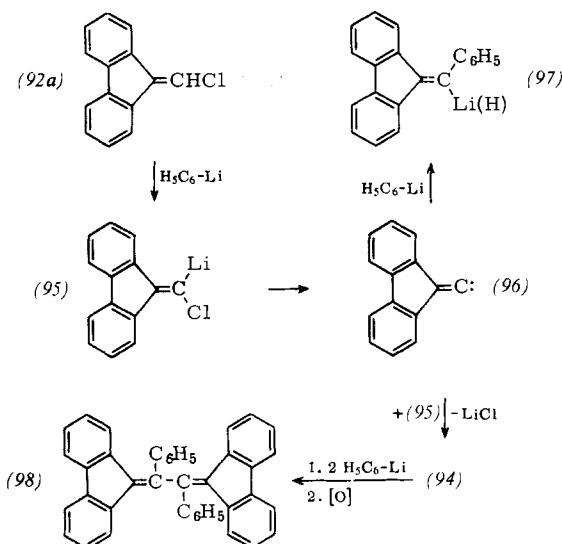
[140] D. Y. *Curtin* u. W. H. *Richardson*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4719 (1959).

[141] C. R. *Hauser* u. D. *Lednicer*, J. org. Chemistry 22, 1248 (1957).

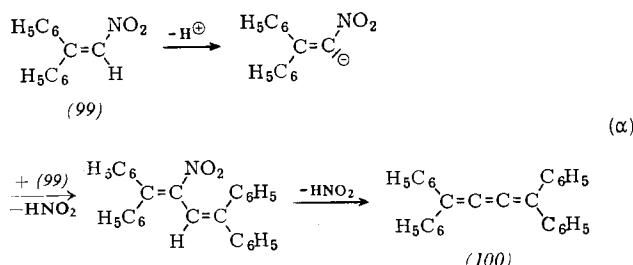
bekannte Kumulen (94) [142], welches auch mit Phenyllithium in Äther bei -35°C als Hauptprodukt resultiert [140]. Aus der Chlor-Verbindung (92a) entstehen mit Phenyllithium nur 18 % des Butatriens (94), daneben etwa in gleicher Ausbeute Benzyliden-fluorens (97) und ein Kohlenwasserstoff der vermuteten Struktur (98),



der aus einer nachträglichen Addition von 2 Mol Phenyllithium an (94) und anschließende Oxydation hervorgegangen sein kann. Für die Bildung des Kumulens wie auch des Benzyliden-fluorens wird das Carben (96) verantwortlich gemacht [140, 141], welches Phenyllithium oder die als Intermediärprodukt postulierte Metallverbindung (95) addieren kann.

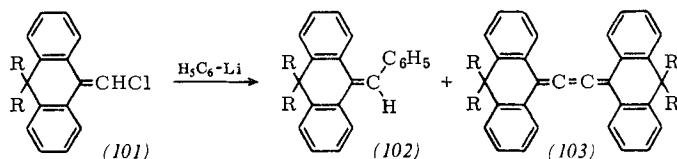


Für die Entstehung des Kumulens (94) ist eine Alternative denkbar, wie sie für die Bildung von Tetraphenylbutatrien (100) aus 1,1-Diphenyl-2-nitroäthylen (99) mit Kalium-tert.butanolat diskutiert wurde und aus Gleichung (α) ohne Kommentar verständlich wird [143]. Aus 10,10-Dialkyl-9-chlormethylen-9,10-dihydroanthracen (101) entstehen mit Phenyllithium die Kohlenwasserstoffe (102) und (103), für deren Bildungsweise sich eine sinngemäße Interpretation anbietet [140].

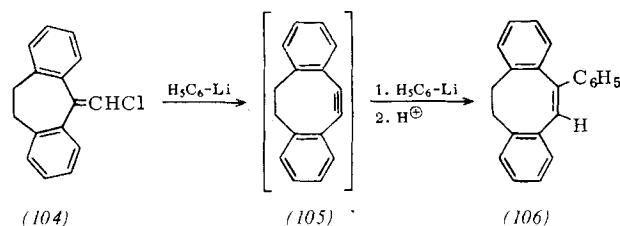


[142] R. Kuhn u. G. Platzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1410 (1940).

[143] W. M. Jones u. C. D. Broaddus, J. org. Chemistry 26, 2316 (1961).

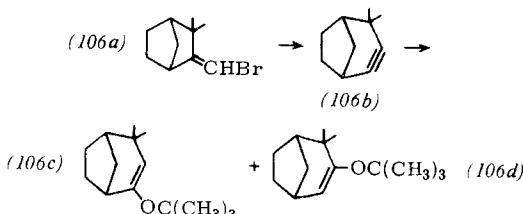


Dagegen resultiert aus der Siebenring-Verbindung (104) kein Kumulen, sondern das als einziges Produkt identifizierte Phenyl-dibenzocyclooctatrien (106) (23-proz. Ausb.).



Anscheinend besitzt dieses System bereits eine hinreichende Flexibilität, um die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu ermöglichen. Das dabei gebildete Dibenzocyclooctadien (105) ist durch Ringspannung (Abschn. II.E) so reaktiv, daß es Phenyllithium an der Dreifachbindung addiert [140].

β -Dialkylierte Halogenolefine gehen die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung im allgemeinen nicht ein. Eine Ausnahme bildet das bicyclische ω -Bromcamphen (106a), welches sich durch Kalium-tert.butanolat in Toluol unter Ringerweiterung – vermutlich über das gespannte (106b) – in hoher Ausbeute in ein Gemisch der isomeren Äther (106c) und (106d) überführen läßt [143a].



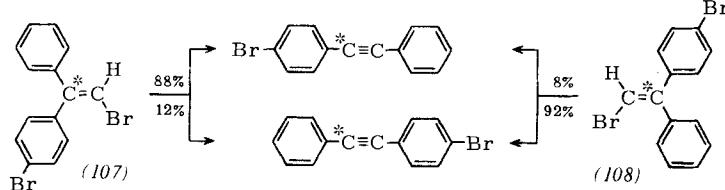
b) Mechanismus

Angesichts der bisher besprochenen experimentellen Befunde könnte es scheinen, als vollzöge sich die α -Eliminierung über ein Carben, welches gemäß Gleichung (x) entweder die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung eingeht oder durch Additionsreaktionen stabilisiert wird. Eine Reihe von Befunden spricht jedoch gegen Carbone in solchen Fällen, bei denen die Umlagerung eintritt. Man beobachtet nämlich niemals Additionsreaktionen an Mehrfachbindungen, z. B. an bereits gebildetes Tolan oder zugesetzte Olefine, oder Einschreibungsreaktionen, wie sie für Carbone typisch sind [144]. Es ließ sich ferner zeigen, daß die Umlagerung stereospezifisch verläuft. So resultiert aus der Reaktion des ^{14}C -markierten, unsymmetrischen Vinylbromids (107)

[143a] J. Wolinsky, J. org. Chemistry 26, 704 (1961).

[144] Übersichten bei W. Kirmse, Angew. Chem. 73, 161 (1961); Progress in Organic Chemistry. Butterworths, London 1964, Bd. VI, S. 164; P. Miginiac, Bull. Soc. chim. France 1962, 2000; E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963).

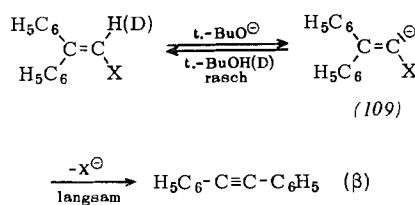
bei dreitägigem Kochen mit Kalium-tert.butanolat in tert.Butanol überwiegend ein Tolan, in welchem das ^{14}C -Atom den substituierten Arylrest trägt, während bei dem aus dem Stereoisomeren (108) gewonnenen Tolan an ihm der Phenylrest haftet [145].



Prinzipiell gleichartig verhalten sich die Isomeren mit Cl statt Br bei der Umlagerung mit n-Butyllithium in Äther [128]. Ein bezüglich der Olefin-Achse symmetrisches Carben kann also für die Reaktion, soweit sie stereospezifisch verläuft, nicht verantwortlich sein.

Mit der gleichen Isotopentechnik wurde festgestellt, daß sich in beiden isomeren 1-Phenyl-1-(p-anisyl)-2-bromäthylenen bei der α -Eliminierung mit Natriumglykolat in siedendem Glykol stets der Anisylrest bevorzugt umlagert [146]. Die größere Wanderungsfreudigkeit der Anisylgruppe ist durch andere Versuche belegt. Trotzdem ist die Eindeutigkeit dieses Befundes fraglich, da offenbar nicht geprüft wurde, ob eine der Eliminierung vorgelagerte, bei der hohen Reaktions-temperatur durchaus mögliche Isomerisierung der Substrate das einheitliche Ergebnis lediglich vortäuscht.

Eliminierungen im System Alkoßolat/Alkohol unterscheiden sich mechanistisch von denjenigen mit Lithium-alkylen in Äther charakteristisch. Die kinetische Messung mit Kalium-tert.butanolat in tert.Butanol offenbart in am Sauerstoff deuterierten Solventien einen im Vergleich zur Umlagerung schnellen Isotopenaustausch am Olefin-Wasserstoff der Diphenyl-halogenäthylene [122]. Man darf daher (mit der früher diskutierten Einschränkung, vgl. Abschn. III.A.2) annehmen, daß der Umlagerung ein sich rasch einstellendes Säuren-Basen-Gleichgewicht nach Gleichung (3) vorgelagert ist und sich die Umlagerung am Carbanion (109) vollzieht [122].

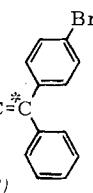


Den Einfluß des Halogens auf die Umlagerungsgeschwindigkeit bei 95°C gibt die Reihe $\text{Br} > \text{J} \gg \text{Cl}$ wieder, in der sich die gegenläufigen Einflüsse von Bindungsfestigkeit und Acidifizierung des Vinyl-Wasserstoffs für die Brom-Verbindung optimieren [122].

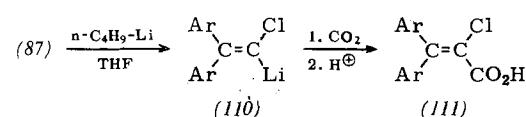
Bei der Reaktion der Diaryl-halogenäthylene mit Butyllithium in Äther ist dagegen die Deprotonierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [139]. Dies folgt aus der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit der deuterierten Äthylene und dem Befund, daß intermediäre Vinyl-lithium-Verbindungen nicht abgefangen werden können. In diesem Medium läßt sich daher nicht entschei-

[145] A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 77, 3293 (1955).
 [146] W. Tadros, A. B. Sakla, M. S. Ishak u. E. R. Armanious, J. chem. Soc. (London) 1963, 4218.

den, ob das postulierte Carbanion (109) nach Gleichung (3) (oder die entsprechende Lithium-Verbindung) wirklich auftritt, oder ob es sich um einen Mehrzentrenprozeß mit gleichzeitiger Deprotonierung, Abspaltung von Halogen und Arylwanderung handelt [111].



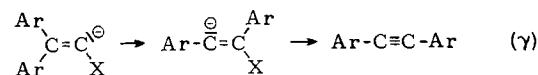
Ganz ähnlich wie bei den besprochenen Halogenäthylenen wird mit n-Butyllithium im stärker polaren Tetrahydrofuran die Metallierung außerordentlich beschleunigt und zum schnellen Reaktionsschritt. Bei hinreichend tiefer Temperatur lassen sich daher die Halogenvinyl-lithium-Verbindungen (110) in ausgezeichneter Ausbeute, z. B. als Carboxylierungsprodukte (111), fassen [147].



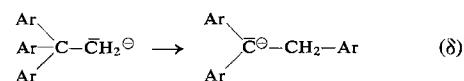
Beim Erwärmen formieren sie unter Lithiumchlorid-Eliminierung quantitativ die zugehörigen Diarylacetylene; ein schlüssiger Beweis, daß die Umlagerung am (potentiellen) Carbanion einsetzt [147].

Fassen wir zusammen: Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung setzt am Vinyl-Anion ein; sie verläuft nicht über ein intermediäres Carben, aber weitgehend stereospezifisch derart, daß der zum Halogen trans-ständige Rest zum Nachbarkohlenstoff wandert; sie vollzieht sich intramolekular, da bei ungleichen Arylsubstituenten keine symmetrischen Acetylene isoliert werden; die Geschwindigkeit der Umlagerung wird durch die Natur des Halogens maßgeblich beeinflußt. Zwei Mechanismen sind auf Grund dieser Befunde diskutabel.

1. Der wandernde Arylrest wird im Sinn einer intramolekularen nucleophilen aromatischen Substitution auf den halogen-tragenden Vinyl-Kohlenstoff übertragen, wodurch sich die negative Ladung auf den benachbarten Kohlenstoff verschiebt. In einer Folgereaktion wird Halogenid eliminiert [vgl. Gl. (3)].



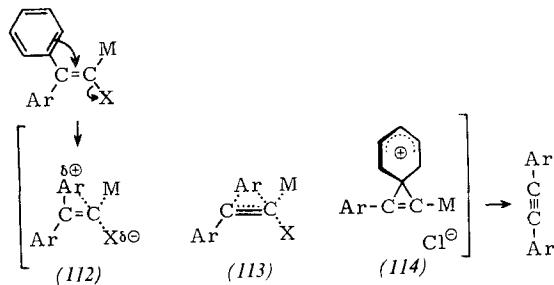
Eine Parallelle bietet die Umlagerung der 1,1,1-Triaryl-äthyl-Anionen [Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung nach Gl. (3)] [148], wenngleich die Triebkraft für diese



[147] G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963).
 [148] H. E. Zimmerman u. A. Zweig, J. Amer. chem. Soc. 83, 1196 (1961); E. Grovenstein u. L. P. Williams, ibid. 83, 412, 3537 (1961). Die Umlagerung verläuft nicht immer intramolekular, vgl. E. Grovenstein u. G. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. 85, 3305 (1963).

Isomerisierung – eine größere Stabilisierung des resultierenden Carbanions – im Fall (γ) kaum wirksam sein kann [*]. Wegen des beobachteten Halogeneinflusses ist außerdem die wenig plausible Annahme zu machen, daß die Halogen-Abspaltung aus dem umgelagerten Anion geschwindigkeitsbestimmend ist.

2. Das Halogen wird aus dem Anion unter gleichzeitiger Wanderung des Arylrestes eliminiert, wobei Übergangszustände wie (112) bis (114) (M = Metall) durchlaufen werden können, die sich nur darin unterscheiden, wie weit das Lösen und Knüpfen von Bindungen und das Einschwingen des Elektronendubletts zu diesem Zeitpunkt fortgeschritten sind.



Einen Mechanismus in diesem Sinn hat *Bothner-By* 1955 postuliert [145]. Er fordert, daß der Arylrest im Übergangszustand eine positive (Teil-)Ladung übernimmt, während der Arylrest nach Mechanismus 1) negativ aufgeladen wird. Eine Entscheidung läßt sich mit Substituenten im Arylrest herbeiführen: Die Umlagerung sollte durch Substituenten 1. Ordnung in o- und/oder p-Stellung nach Mechanismus 2) beschleunigt, nach Mechanismus 1) aber verlangsamt werden. Es zeigt sich – zugunsten von Weg 2) – daß beispielsweise die Lithium-Verbindung (110) ($Ar = C_6H_5$) bei $-72^\circ C$ nach einer Stunde noch zu mindestens 83 % unzersetzt ist, während ihr p-Methoxy-Derivat ($Ar = p-CH_3O-C_6H_4$) sich zu mindestens 91 % umgelagert hat. Umgekehrt bleibt (110) mit $Ar = p-Cl-C_6H_4$ bei $-45^\circ C$ zu 88 % unter Bedingungen, bei denen das unsubstituierte Derivat vollständig zerfällt, stabil [147, 149].

Für Mechanismus 2) sprechen auch kinetische Messungen an verschiedenen kernsubstituierten Diaryl-halogenäthylenen im System tert. Butanolat/tert. Butanol [150] und Äthanolat/Äthanol [151] bei höherer Temperatur. Allerdings müssen Nebenreaktionen und die Tatsache berücksichtigt werden, daß Kernsubstituenten die Acidität der Vinyl-Protonen [139, 147, 149] und damit über das vorgelagerte Säuren-Basen-Gleichgewicht [Gl. (3)] die Stationärkonzentration an Vinyl-Anionen stark beeinflussen.

Alle bisherigen experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, daß der Arylrest mit dem bindenden Elektronen-

[*] Durch Deuterium-Austausch läßt sich nachweisen, daß ein Phenylsubstituent den bindenden Olefin-Kohlenstoff nicht merklich acidifiziert. Dies ist durch die gleiche Hybridisierung der beteiligten C-Atome zu verstehen [121].

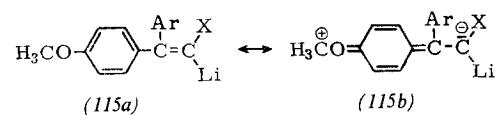
[149] G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, *Tetrahedron Letters* 1964, 1131.

[150] W. M. Jones u. R. Damico, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2273 (1963).

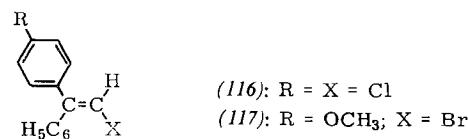
[151] P. Beltrame u. S. Carrà, *Gazz. chim. ital.* 91, 889 (1961); P. Beltrame u. G. Favini, *ibid.* 93, 757 (1963).

paar zum benachbarten Carbanion wandert. Die negative Ladung am Olefin-Kohlenstoff schafft offenbar die Voraussetzung dafür, daß das Halogen hinreichend leicht eliminiert werden kann.

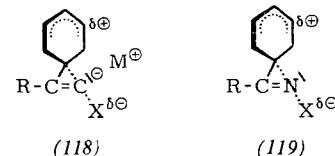
Inwieweit der wandernde Aromat diese Eliminierung im Sinne einer Nachbargruppen-Beteiligung begünstigt, ist noch nicht festgelegt. Die größere Umlagerungstendenz der p-methoxy-substituierten Verbindung (110) läßt sich nicht nur durch einen an sich plausiblen stärkeren Nachbargruppen-Einfluß, sondern ebenfalls durch eine zusätzliche Negativierung des α -C-Atoms infolge der Mesomerie (115a) \leftrightarrow (115b)



erklären, die sich auch in der erschwereten Metallierbarkeit dieser Verbindungen äußert [147, 149]. Der Befund, daß die Lithium-Verbindung aus (116) sich langsamer [149] und (117) im System Äthanolat/Äthanol sich rascher umlagert [152] als das jeweilige Stereoisomere, ist wahrscheinlich durch eine aktive Beteiligung des wandernden Arylrestes an der Halogenauströpfung bedingt. Wäre ein elektromerer Effekt im Sinn der Mesomerie (115a) \leftrightarrow (115b) maßgebend, so sollte



man das umgekehrte Resultat erwarten. Der Nachbargruppen-Effekt ist vermutlich kleiner als im formal vergleichbaren [145] ersten Schritt der Beckmann- oder Chapman-Umlagerung, bei der intermedial ein Phenonium-Ion auftritt [153], weil der Rest X^\ominus vom Carbanion (118) sicherlich leichter ausgestoßen wird als vom ungeladenen Stickstoff [Formel (119)].



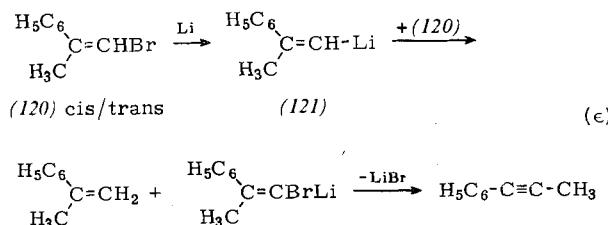
c) Varianten

Gelegentlich beobachtet man bei der Umsetzung halogenierter Äthylene mit Alkalimetallen bei Anwesenheit eines α -Wasserstoffs ebenfalls eine Umlagerung zu Acetylenen. Beispielsweise erhält man aus (120) mit Lithium in Äther Phenyl-methylacetylen und α -Methylstyrol in äquimolaren Mengen [154]. Man darf annehmen, daß die zunächst gebildete Lithium-Verbindung (121) infolge des Aciditätsgefälles zwischen halogeniertem und nicht-halogeniertem Olefin in einer Ummetallierung mit noch vorhandenem Substrat (120) reagiert, welches anschließend in die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung eintritt [Schema (ε)].

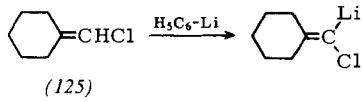
[152] M. Simonetta u. S. Carrà, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 467 (1963).

[153] Übersicht bei P. A. S. Smith in P. de Mayo: *Molecular Rearrangements*. Interscience Publishers, New York-London 1963, Bd. I, S. 483.

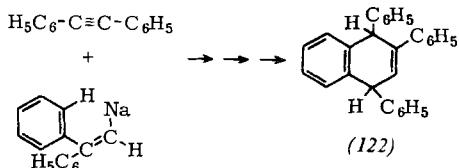
[154] D. Y. Curtin u. J. W. Crump, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1922 (1958).



Ähnlich sollten die bei der Umsetzung von β -Halogenstyrolen [134] oder 1-Halogenpropenen mit Metallen als Nebenprodukte entstehenden Olefine und Acetylene gebildet werden, obschon hier wegen des β -Wasserstoffs vorerst keine eindeutige Aussage möglich ist und für den Zerfall der Grignard-Verbindungen ein anderer Chemismus vorgeschlagen wurde [155].

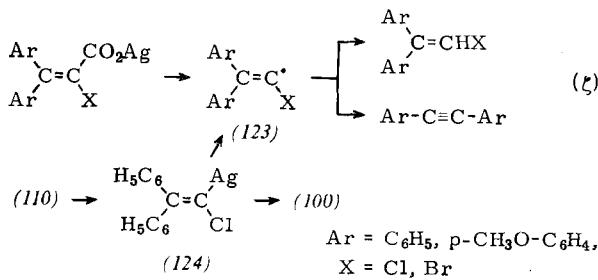


Beim Behandeln von 1.1-Diphenyl-2-bromäthylen mit Natrium in Äther läßt sich 1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-naphthalin (122) gewinnen [156]. Es wird angenommen, daß der Ringschluß durch Addition des analog Gleichung (ϵ) entstandenen Tolans an die Metall-Verbindung ausgelöst wird.



Auf die bezüglich der Cyclisierung verwandte Bildung von 1.2.3-Triphenylnaphthalin bei der Einwirkung von Lithium auf Tolan sei verwiesen [157].

Eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts ist auch bei der Thermolyse von Kalium- und Silbersalzen der α -Halogen- β -arylzimtsäuren zu beobachten [158]. Die Thermolyse der Kaliumsalze verläuft über Carbanionen



wie (109), die der Silbersalze möglicherweise über Radikale (123) [Gl. (ζ)], welche teils unter Wasserstoff-Aufnahme in Äthylen, hauptsächlich aber unter Halogen-Eliminierung in Acetylene übergehen.

[155] H. Normant, [62], S. 7.

[156] O. Blum, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 881 (1929).

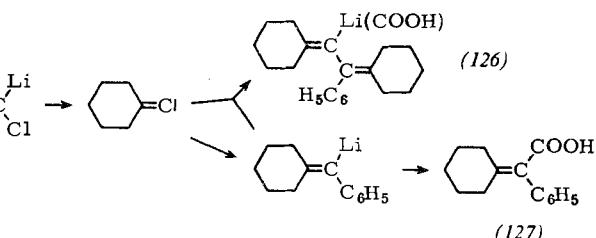
[157] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas u. D. S. Lehmann, J. Amer. chem. Soc. 82, 5099 (1960); E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).

[158] G. Köbrich u. H. Fröhlich, Angew. Chem. 76, 495 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 455 (1964).

Die gleichen Produkte erhält man bei der Zersetzung der Silber-Verbindung (124), welche ihrerseits aus der doppelten Umsetzung des Lithiumalkenyls (110) mit AgCl bei tiefer Temperatur hervorgeht. Außerdem lassen sich bis zu 40 % Tetraphenyl-butatrien (100) isolieren [159].

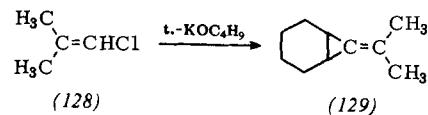
2. α -Eliminierung über Carbene

Eine Umlagerung β,β -dialkylierter Halogenäthylene in Dialkylacetylene ist (mit einer Ausnahme: vgl. Abschn. III.C.1.a) bisher nicht beobachtet worden. Eben-

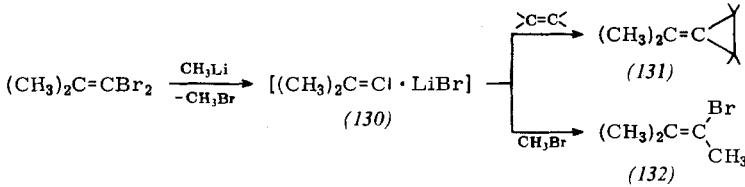


so wie bei den Substraten mit verketteten Arylresten finden sich Reaktionen, die mit dem intermediären Auftreten von Carbenen vereinbar sind. Aus Chlor-methylen-cyclohexan (125) entstehen mit Phenyllithium in Äther und folgender Carboxylierung die Säuren (126) und (127) [160].

Aus 1-Chlor-isobutylen (128) läßt sich mit Kalium-tert.butanolat in siedendem Tetrahydrofuran bei Gegenwart von Cyclohexen in 8-proz. Ausbeute (129) gewinnen [161].



Eine Variante der Reaktion (128) \rightarrow (129) bedient sich des Halogen-Metall-Austausches von 1.1-Dimethyl-2.2-dibromäthylen mit Methylolithium [162]: mit Olefinen, insbesondere Vinyläthern, bilden sich in teilweise guter Ausbeute die Cyclopropan-Derivate (131), daneben stets Brom-trimethyläthylen (132) in einer zur Cyclopropan-Ausbeute inversen Menge.



Ob, wie vermutet [162], beide Produkte aus der gleichen Zwischenverbindung (130) hervorgehen, welche dann sowohl elektrophile als nucleophile Eigenschaften haben müßte, bleibt offen, da für (132) auch andere Bildungsweisen denkbar sind.

Abgesehen von den grundsätzlichen Bedenken, die gegen das Auftreten von Carbenen bei metallorganischen

[159] G. Köbrich, H. Fröhlich u. W. Drischel, unveröffentlicht.

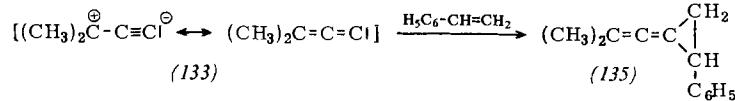
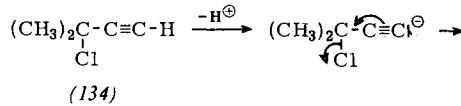
[160] H. Günther u. A. A. Bothner-By, Chem. Ber. 96, 3112 (1963).

[161] M. Tanabe u. R. A. Walsh, J. Amer. chem. Soc. 85, 3522 (1963).

[162] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 526 (1964).

Reaktionen erhoben werden können [163], finden sich – soweit bisher bekannt – Carben-Reaktionen, wie Additionen an Mehrfachbindungen, bei α -Eliminierungen der Olefine nur dann, wenn keine Isomerisierung durch Wandern eines β -Substituenten (H oder Aromat)

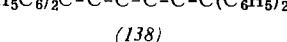
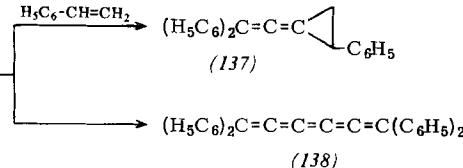
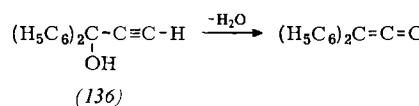
($X-C \leftrightarrow \text{X}=\text{C}^\ominus$) erleichtert [166]. Unter den Olefinen haben Allencarbene eine entsprechende Stabilisierungsmöglichkeit. Wohl deshalb bildet sich (133) sehr leicht durch eine γ -Eliminierung bei der Einwirkung von Basen auf das Halogenpropin (134) [166a]; (133) lässt sich



möglich ist. Auch bei aliphatischen [164] und insbesondere Cyclopropyl-Verbindungen [165] haben 1,2-Verschiebungen den Vorrang und lassen sich vielfach besser als Reaktionen der metallorganischen Zwischenverbindung verstehen. Die Carben-Bildung wird – wie

mit Styrol in 48-proz. Ausbeute als Cyclopropan-Derivat (135) abfangen [167].

Das gleiche Produkt erhält man aus dem zu (134) isomeren 1,1-Dimethyl-3-chlorallen mit Kalium-tert.butanolat in Gegenwart von Styrol [168].



im Fall der Haloforme – durch Mesomeriestabilisierung des Elektronensextetts an Heterosubstituenten

[163] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 85, 99 (1963); H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1 (1962).

[164] W. Kirmse u. B.-G. v. Bülow, Chem. Ber. 96, 3323 (1963); W. Kirmse u. B. Graf v. Wedel, Angew. Chem. 75, 672 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).

[165] W. von E. Doering u. P. M. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 (1958); W. R. Moore, H. R. Ward u. R. F. Merritt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1963); W. R. Moore u. H. R. Ward, J. org. Chemistry 27, 4179 (1962); 25, 2073 (1960); W. M. Jones, M. H. Grasley u. W. S. Brey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2754 (1963); W. M. Jones, ibid. 82, 6200 (1960); L. Skatteböl, Chem. and Ind. 1962, 2146; Tetrahedron Letters 1961, 167; T. J. Logan, ibid. 1961, 173.

Analog geht aus (136) mit Acetanhydrid und Kaliumhydroxyd in absolutem Äther mit Styrol das Addukt (137) hervor [167], während ohne Abfänger ein Dimeres, Tetraphenylhexapentaen (138), gebildet wird [169].

Eingegangen am 6. April 1964 [A 400]

[166] J. Hine u. S. J. Ehrenson, J. Amer. chem. Soc. 80, 824 (1958).

[166a] G. F. Hennion u. D. E. Maloney, J. Amer. chem. Soc. 73, 4735 (1951); G. F. Hennion u. K. W. Nelson, ibid. 79, 2142 (1957).

[167] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 81, 2024 (1959); 83, 4990, 4997 (1961); V. J. Shiner u. J. W. Wilson, ibid. 84, 2402 (1962); F. Serratosa, Tetrahedron Letters 1964, 895.

[168] H. D. Hartzler, J. org. Chemistry 29, 1311 (1964).

[169] P. Cadiot, Ann. Chimie (13) 1, 214 (1956).

ZUSCHRIFTEN

1,4-N \rightarrow N'-Acylwanderung bei einem Diaminosteroid [1]

Von Dr. G. Adam und Dr. habil. K. Schreiber

Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Intramolekulare N \rightarrow N'-Acylwanderungen sind bisher nur bei einfachen Äthyldiamin-Derivaten [2] und an 3,8-Diazacyclo[3.2.1]octanen [3] beobachtet worden. Dabei handelte es sich ausschließlich um 1,2-Diamino-Verbindungen.

Wir fanden, daß (22R,25S)-16 β -Amino-22,26-acetimino-5 α -cholestan-3 β -ol (1) [4] bei 30-stündigem Erhitzen (geschlossenes Gefäß, 110°C) mit 6,7 N HCl in absolutem Äthanol ein neues Aminosteroid (R_F = 0,11) liefert, welches durch fraktionierte Kristallisation der Hydrochloride aus Methanol/Aceton von unverändertem (1) getrennt wurde. Das in 56-proz. Ausbeute gewonnene, schwerer lösliche neue Hydrochlorid vom Fp = 320 bis 323°C (Zers.) hat dieselbe Zusammensetzung C₂₉H₅₀N₂O₂·HCl wie das Hydrochlorid von (1) vom Fp = 278 bis 281°C (Zers.). Die freie Base zeigt einen Doppelschmelzpunkt (164–167 und 230–232°C) sowie $[\alpha]_D^{20} = +26,8^\circ$; im IR-Spektrum finden sich Banden bei 1550

