

Über Abspaltungsreaktionen cyclischer *cis-trans*-Isomerer

VON W. HÜCKEL UND M. HANACK^{1,*}

Meinem lieben langjährigen Freund Georg Wittig zum 70. Geburtstag – (W. H.)

Die solvolytische E1-Abspaltung gibt bei cis-alkylierten Tosylaten von Cycloalkanolen (insbesondere Mentholen und Dekalolen) fast einheitlichen „Saytzeff-Kohlenwasserstoff“, was mit der erhöhten Solvolysegeschwindigkeit infolge Beteiligung des tertiären trans-Wasserstoffs zusammenhängt; trans-alkylierte Tosylate von Cycloalkanolen geben Gemische. Die Solvolyse wird mit der Desaminierung stereoisomerer primärer Amine und der protonen-katalysierten Dehydratation tertiärer Alkohole verglichen. Die E2-Reaktion vicinal alkylierter Cycloalkan-Derivate greift den sekundären Wasserstoff an und führt bei den trans-Isomeren zu reinem „Hofmann-Kohlenwasserstoff“; bei den cis-Isomeren tritt sie in Konkurrenz zur E1-Reaktion. Das Ausbleiben des Angriffs auf tertiären Wasserstoff wird durch dessen anionischen Charakter erklärt. Auf die Konkurrenz von E1- und E2-Reaktionen bei der erschöpfenden Methylierung wird hingewiesen.

Die erste Arbeit über Solvolysevorgänge an Tosylaten und Chloriden der Menthol- und Dekalol-Reihe^[1] enthielt – vom präparativen Standpunkt aus – bereits grundlegende Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Substitutions- und Abspaltungsvorgängen, sowie die Erkenntnis, daß sich E1-Reaktionen im Ergebnis prinzipiell von E2-Reaktionen unterscheiden. Die zu diesem Thema im Laufe der Zeit gesammelten umfangreichen Erfahrungen finden sich in der Literatur verstreut, weswegen sie verschiedentlich im einzelnen übersehen und in ihrer allgemeinen Bedeutung nicht erkannt worden sind. Die vorliegende Zusammenfassung soll diesem Mangel abhelfen.

Bisherige systematische Untersuchungen zur E1- und E2-Reaktion gehen durchweg davon aus, die beiden alten, sich widersprechenden Abspaltungsregeln von *Saytzeff*^[2] und von *Hofmann*^[3] einander gegenüberzustellen. Diese Regeln weisen der Anzahl der Wasserstoffatome an den Nachbaratomen für die Abspaltungsrichtung ausschlaggebende Bedeutung zu.

Die *Saytzeff*-Regel fordert die Abspaltung zum wasserstoffärmeren, die *Hofmann*-Regel zum wasserstoffreicherem Nachbaratom hin^[2, 3, 3a].

Hierfür wird nach einer theoretisch fundierten Interpretation gesucht. Wir haben dagegen zunächst im allgemeinen lediglich als Tatsache registriert, inwieweit die eine oder die andere der Abspaltungsregeln befolgt

wird. In bestimmten Fällen gelangen wir vom Reaktionsmechanismus aus zu einem theoretischen Verständnis.

Wir haben uns auf alicyclische Verbindungen bekannter Konfiguration beschränkt, deren Konformationen meist ebenfalls bekannt sind. Als Kohlenstoffgerüst ist vorzugsweise der gesättigte Cyclohexanring, speziell in der Menthан- und Dekalinreihe, gewählt worden. Der maßgebliche Substituent ist für Solvolysereaktionen eine veresterte Hydroxygruppe, für Desaminierung oder erschöpfende Methylierung eine Aminogruppe. Der Substituent steht stets an einem sekundären Kohlenstoffatom und hat die Wahl, sich entweder zusammen mit einem Wasserstoffatom aus einer von zwei strukturell nicht ganz gleichartigen CH₂-Gruppen abzuspalten, oder sich zwischen dem Wasserstoffatom einer CH₂-Gruppe oder dem einer CH-Gruppe zu entscheiden.

Bei bisherigen Untersuchungen in der aliphatischen Reihe wurde gewöhnlich dem sekundär- oder tertiärständigen Substituenten die Wahl zur H-Abspaltung aus einer CH₃- oder einer CH₂-Gruppe geboten. Wir entschlossen uns, cyclische Verbindungen mit Sechs- oder auch Fünf- und Siebenring zu untersuchen, was den Vorteil bietet, daß hier nicht das Problem der Bildung von *cis*- und *trans*-Olefinen nebeneinander auftaucht. Beim Vergleich Stereoisomerer entfallen ferner weitgehend Unterschiede in elektromeren und induktiven Effekten, die sich auf Abspaltungs geschwindigkeit und -richtung auswirken könnten.

I. E1-Reaktionen und Substitutionen bei Fehlen eines Nachbarsubstituenten

Am geringsten sind die Unterschiede der Abspaltungs geschwindigkeiten für die beiden alternativen Richtungen, wenn in unmittelbarer Nachbarschaft des Substituenten zwei CH₂-Gruppen stehen, so daß eine

[*] Prof. Dr. W. Hückel
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstr. 27
Priv.-Doz. Dr. M. Hanack
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstr. 31

[1] W. Hückel, W. Tappe u. G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. 543, 191 (1940).

[2] A. M. Saytzeff, Liebigs Ann. Chem. 179, 296 (1875).

[3] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 78, 253 (1851); 79, 11 (1851).

[3a] W. Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 9. Aufl. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1961, Bd. I, S. 759; Ch. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. G. Bell and Sons, London 1953, Kap. VIII, S. 427.

Unsymmetrie nur hinsichtlich entfernterer Atome besteht. Die relativ geringe Bedeutung einer solchen Unsymmetrie bei verschiedener Konfiguration lässt die Methanolysen der Tosylate (*1a*) bis (*1d*) der vier stereoisomeren β -Dekalole erkennen. Hierbei findet außer

Das 3-Methylcyclohexyl-tosylat (*5*) besitzt ebenfalls zwei der veresterten Hydroxygruppe benachbarte CH₂-Gruppen. Das *trans*-Isomere mit axialem Tosylatrest gibt bei der Methanolysen mehr Cycloolefin als das *cis*-Isomere mit äquatorialem Tosylatrest. Dabei dirigiert

Tabelle 1. Zur E1-Reaktion und Substitution bei der Methanolysen der Tosylate der β -Dekalole [5].

	Fp (°C)	Konfiguration	(1)		(2) + (3) Gesamt- ausb. (%)	(4)	
			(2)	(3) (%)		Gesamt- ausb. (%)	Konfigurat.- Umkehr (%)
<i>trans</i> { (<i>1a</i>)	75	2 ^c 9 ^c 10 ^t (e) [*]	29	:	71	trans { (<i>4a</i>)	58
	53	2 ^t 9 ^c 10 ^t (a)	33	:	67		23,5
<i>cis</i> { (<i>1c</i>)	105	2 ^c 9 ^c 10 ^c (e)	65	:	35	<i>cis</i> { (<i>4c</i>)	27
	18/31	2 ^t 9 ^c 10 ^c (e)	44	:	56		37
[*] e = Hydroxygruppe äquatorial; a = Hydroxygruppe axial.							

Substitution, die ganz überwiegend zum entgegengesetzten konfigurierten^[4] Methyläther (*4*) führt, mit 42 bis 76,5% Ausbeute Abspaltung zu einem Δ^1 -/ Δ^2 -Oktalin-Gemisch (*2*) und (*3*) statt (siehe Tabelle 1).

Die Gesamtabspaltung ist beim axialen Isomeren (*1b*) der *trans*-Dekalinreihe am stärksten, doch steht ihm die äquatoriale „extreme“ *cis*-Form (*1c*) der *cis*-Dekalinreihe kaum nach. In der *trans*-Reihe ist das Δ^2 -Oktalin bevorzugt, in der *cis*-Reihe für das Isomere (*1d*) ebenfalls, aber weniger; (*1c*) liefert mehr Δ^1 -Oktalin. Ein Zusammenhang des Mengenverhältnisses Δ^1 -Oktalin: Δ^2 -Oktalin mit Axial- und Äquatoriallage der Hydroxygruppe ist nicht zu erkennen.

Tabelle 2. E1-Reaktion und Substitution bei der Methanolysen der 3-Methylcyclohexyl-tosylate [6] und bei der Desaminierung der 3-Methylcyclohexylamine durch Salpetrige Säure [7].

	(5)	(6) : (7) (%)		(6) + (7) Gesamt- ausb. (%)	Ausb. (%)	(8)	
		(6)	(7) (%)			Ausb. (%)	Konfigurat.-Um- kehr (%)
<i>cis</i> -(<i>5</i>)	38	:	62	36 58	64	92	
	29	:	71		42	96	
<i>trans</i> -(<i>5</i>)							
	(9)	(6) : (7) (%)		(6) + (7) Gesamt- ausb. (%)	Ausb. (%)	(10)	
		(6)	(7) (%)	Ausb. (%)		Konfigurat.-Um- kehr (%)	
<i>cis</i> -(<i>9</i>)	33	:	67	3,4 50 [*]	96,6 50	10 30	
	30	:	70				
<i>trans</i> -(<i>9</i>)				[**] [***]			

[*] plus eine Spur 1-Methylcyclohexen.

[**] plus 2% Bis(3-methyl-cyclohexyl)äther.

[***] plus 2% 1-Methylcyclohexanol (*11*); Spuren an Bis(3-methyl-cyclohexyl)äther sowie an 2- und 4-Methylcyclohexanol.

[4] W. Hückel, Nova Acta Leopoldina N. F., Bd. 30, Nr. 174 (1966).

[5] W. Hückel u. D. Rücker, Liebigs Ann. Chem. 666, 30 (1963); W. Hückel, R. Bross u. D. Rücker, ibid. 685, 118 (1965); W. Hückel u. H. Waiblinger, ibid. 666, 17 (1963).

[6] W. Hückel u. J. Kurz, Liebigs Ann. Chem. 645, 115 (1961).

[7] W. Hückel u. K.-D. Thomas, Liebigs Ann. Chem. 645, 177 (1961).

die Methylgruppe die Doppelbindung beidemal in Δ^3 -Richtung, aber verschieden stark. Auch hier wird der Methyläther (*8*) in einer S_N2-Reaktion mit dem Lösungsmittel^[4] ganz überwiegend unter Waldenscher Umkehrung gebildet (siehe Tabelle 2).

Hier ist ein Vergleich mit der E1-Desaminierung der strukturanalogen 3-Methylcyclohexylamine durch Salpetrige Säure^[7] möglich. Das *trans*-3-Methylcyclohexylamin mit axialer Aminogruppe liefert gleichfalls mehr – und zwar viel mehr – Cycloolefin als das *cis*-Isomere mit äquatorialer Aminogruppe. Das Mengenverhältnis 3- (*6*) zu 4-Methylcyclohexen (*7*) ist aber annähernd das gleiche (\approx 1:2); dies spricht für eine Entstehung der Methylcyclohexene über jeweils ein gemeinsames ebenes Ion.

Die Ergebnisse der in geringem Umfang auftretenden Nebenreaktionen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen. „Anomale“ Substitution findet nur beim *trans*-3-Methylcyclohexylamin statt und führt überwiegend zum tertiären 1-Methylcyclohexanol (*11*). Bei der normalen Substitution zum 3-Methylcyclohexanol (*10*) bleibt für das *trans*-3-Methylcyclohexylamin die Konfiguration zu 70%, für das *cis*-Isomere zu 90% erhalten.

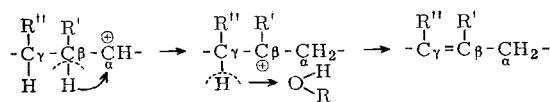
Bei der Desaminierung der β -Dekalylamine ist – mit Ausnahme eines Isomeren (2^t9^c10^t, axial, Fp = -1 °C) – die Abspaltung zum Oktalin eine untergeordnete Nebenreaktion, die nicht weiter untersucht worden ist^[7a].

II. E1-Reaktionen und Substitutionen durch Solvolyse bei Anwesenheit einer benachbarten Alkylgruppe

Als anomal angesehene Substitutionen und Verschiebungen der Doppelbindung treten an vicinal alkylierten Tosylaten (*12*) so regelmäßig auf, daß das von Hughes^[8] für (E1 + S_N1)-Reaktionen entworfene Schema einer Ergänzung bedarf. Es muß dabei nicht nur der Nachbar C_β des substituierten C-Atoms, sondern noch das übernächste Atom, C_γ, einbezogen werden.

[7a] W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 533, 15 (1937).

[8] E. D. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 57, 708 (1935).

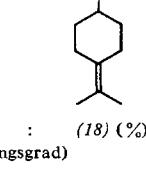


Erweitertes Hughessches Schema zur E1-Abspaltung und anomalen Substitution an C_β .

Das erweiterte Hughessche Schema lässt neben der normalen Substitution an C_α und der normalen Lage der Doppelbindung zwischen C_α und C_β die anionische

2-Methylcyclohexanols entsteht (das entsprechende $\Delta^{1(7)}$ -Methylencyclohexan nicht.) Die Menge an (18) bleibt jedoch bei einer Solvolyse aller vier Menthyltosylate (15a) bis (15d) stets gering. Die Menge des tertiären Äthers (19) ist zwar größer, aber bei keinem der Isomeren erheblich (maximal 13 % beim Neomenthol als ausschließliches S_N1 -Produkt). Beweisend für die Hydridverschiebung sind somit die Bildung von (18) und (19) sowie von rac. (17) (siehe Tabelle 3).

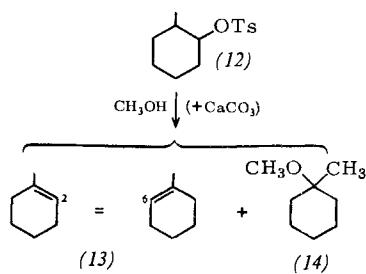
Tabelle 3. Zur Methanolysen der Tosylate der vier stereoisomeren Menthol [10].

OTs (15)	Tosylat von:	Konfigurat.	Menthene: Methyläther Gesamtmenge (%)	: :  (16) (cis u. trans) : (Racemisierungsgrad) : (18) (%)	(19) (%)[c]
(15a)	(-)-Menthol	1c3c4t	62:38	45 : 53 (18) : 2	7
(15b)	(+)-Isomenthol	1c3c4t	85:15	49 : 49 (18) : 2	29
(15c)	(+)-Neomenthol	1c3t4t	87:13	— : 97 (22) : 3	100 [a]
(15d)	(+)-Neoisomenthol [10b]	1c3c4c	85:15	— : 88 (> 50) : 12	96 [b]

[a] kein sekundärer Äther. [b] 4 % sekundärer Äther. [c] bezogen auf die gesamte Äthermenge.

Wanderung eines β -Wasserstoffatoms, und damit eine Verschiebung der Doppelbindung in die Lage zwischen C_β und C_γ , vorhersehen.

Eine Hydridverschiebung im Sinne des vorstehenden Hughesschen Schemas erfährt normalerweise nur tertiärer β -ständiger Wasserstoff; sie ist an der Entstehung eines tertiären Substitutionsproduktes (Substituent an C_β) zu erkennen. So erhält man bei der Methanolysen des Tosylats des cis-2-Methylcyclohexanols (12) in 27-proz. Ausbeute Methyläther, der seinerseits zu 85 % aus (14) besteht. Hauptprodukt der Methanolysen (72 %) ist 1-Methylcyclohexen (13) neben nur 1 % 3-Methylcyclohexen (6) [9].



Wieviel normal gebildetes $\Delta^{1(2)}$ -Methylcyclohexen (13) und wieviel über das tertiäre Ion unter Doppelbindungsverschiebung entstandenes $\Delta^{1(6)}$ -Methylcyclohexen ist, ist unbekannt. Eine Entscheidung über den Verlauf der Hydridverschiebung ist in der Menthane Reihe möglich. Hier ist das tertiäre 4-Menthyl-Kation ebenso wie das 1-Menthyl-Kation als symmetrisches Gebilde optisch inaktiv. Es kann aus dem 3-Menthyl-Kation durch Hydridverschiebung entstehen. Die Abspaltung eines Protons kann von C^3 oder C^5 erfolgen, was zum racemischen Δ^3 -Menthens (17) führt, oder auch von C^8 , was das $\Delta^{4(8)}$ -Menthens (18) ergibt. (Aus dem Tosylat des

[9] W. Hückel u. A. Hubele, Liebigs Ann. Chem. 645, 115 (1961); 624, 142 (1959).

In der Menthane Reihe ist zuerst bei der Desaminierung des Neomenthylamins der Zusammenhang zwischen anomaler Substitution und Racemisierung erkannt und durch Hydridverschiebung gedeutet worden [11]. Die Reaktion verläuft freilich weniger einfach [11] als ursprünglich angenommen.

Allein die Beispiele aus der Menthane Reihe lassen die Bedeutung des räumlichen Baues für die Richtung der E1-Abspaltung aus cyclischen Verbindungen erkennen. Für die aliphatische Reihe glaubte Ingold [12] aus dem Verhalten zahlreicher Halogenide und Onium-Verbindungen für die E1-Reaktion die Saytzeff-Regel als allgemein gültig [14] erkennen zu können. Er hat dies als Folge eines Überwiegens des elektromeren über den induktiven Effekt gedeutet. Die zur E1-Abspaltung nach der Saytzeff-Regel „treibende Kraft“ erläutert Ingold noch genauer durch Formulierung einer Hyperkonjugation im Übergangszustand [13]. Regel wie Erklärung sind als generell gültig übernommen worden [14].

Dagegen ist einzuwenden, daß die Saytzeff-Regel schon rein empirisch aus strukturell einseitig ausgewählten Fällen abgeleitet wurde, ungeachtet der Vielzahl der untersuchten Verbindungen. Bei Halogeniden ist die Abspaltungsrichtung nur für solche tertiäre Halogenide festgestellt worden, für die eine Wahl zwischen CH_3 und CH als Nachbargruppen möglich ist; die untersuchten sekundären Halogenide geben bei der Solvolyse fast durchweg in weniger als 10-proz.

[10a] W. Hückel u. C.-M. Jennewein, Liebigs Ann. Chem. 683, 100 (1965).

[10b] W. Hückel u. S. Gupté, Chimia 20, 276 (1966).

[11] H. Feltkamp, unveröffentlichte Versuche.

[12a] Ch. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, G. Bell and Sons, London 1953, S. 440 u. 442.

[12b] M. L. Dhar, E. D. Hughes u. Ch. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1948, 2065, 2093.

[13] Siehe [12a], S. 435; E. D. Hughes u. Ch. K. Ingold, Trans. Faraday Soc. 37, 675 (1941).

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

Ausbeute ein nicht näher untersuchtes Olefin. Der Strukturtyp X-CHR-CH₂R der von uns untersuchten sekundären Cycloalkanole mit vicinaler Alkylgruppe (Tab. 4 bis 8) kommt unter den von der Ingoldschen Schule ausgewählten Halogeniden nicht vor. Da die Ester sekundärer Cycloalkanole der Saytzeff-Ingoldschen Regel vielfach nicht gehorchen, kann weder dieser noch ihrer elektronentheoretischen Deutung universelle Geltung zukommen, denn danach sollten sich *cis-trans*-Isomere in erster Näherung gleich verhalten. Deren grundsätzlich verschiedenes Verhalten bei der Solvolyse, sowohl für die Abspaltung wie auch teilweise für die Substitution, läßt sich aber bereits bei einem flüchtigen Blick auf die Tabellen 4 bis 8 erkennen.

Tabelle 4. Zur Methanolysc vicinal *cis*-alkylierter Cycloalkyltosylate [15]. Menge der Δ^1 -, Saytzeff-Kohlenwasserstoffe“.

vic. Substituent	Δ^1 -; Δ^2 -Kohlenwasserstoff Gesamtmenge (%)	Kohlenwasserstoffe: Äthern Gesamtmenge (%)
a) Cyclohexanole		
CH ₃	99:1	73:27
C ₂ H ₅	99:1	68:32
i-C ₃ H ₇	100:0	88:12
tert.-C ₄ H ₉ [16]	?	52:48
cyclo-C ₆ H ₁₁	100:0	99:1
b) Menthole		
CH ₃ (Neo-isocarvo-; <i>cis</i>)	100:0	52:48
i-C ₃ H ₇ (Neo-; <i>trans</i>)	97Δ ³ + 3Δ ^{4,8} : 0	87:13
i-C ₃ H ₇ (Neo-iso-; <i>cis</i>)	88Δ ³ + 12Δ ^{4,8} : 0	85:15
c) α-Dekalole		
1 ^c 9c10c	87Δ ^{1,9} + 13Δ ^{9,10} : 0	86:14
1 ^t 9c10t	75Δ ^{1,9} + 24Δ ^{9,10} : 1	76:24
d) andere Cycloalkanole [5]		
CH ₃ (7-Ring)	92:8	31:69
CH ₃ (5-Ring)	92:8	40:60
i-C ₃ H ₇ (5-Ring)	99 (64Δ ^{1,2} + 35Δ ^{1,6}) : 1	64:36

Tabelle 5. Zur Methanolysc vicinal *cis*-alkylierter Cycloalkyltosylate. Menge tertärer Äther, bezogen auf die Gesamtmenge gebildeter Äther.

vic. Substituent	Äther	
	Gesamt-ausb. (%)	Molverh. tert. : andere
a) Cyclohexanole		
CH ₃	27	85:15
C ₂ H ₅	32	100:0
b) Menthole		
CH ₃ (Neo-isocarvo-)	48	70:30
i-C ₃ H ₇ (Neo-)	13	100:0
c) α-Dekalole		
1 ^c 9c10c	10	100:0
1 ^t 9c10t	24	92:8
d) andere Cycloalkanole [5]		
CH ₃ (7-Ring)	69	40:60
CH ₃ (5-Ring)	60	14:86
i-C ₃ H ₇ (5-Ring)	36	57:43

[15] Die Tabellen 4 bis 8 sind zusammengestellt aus: W. Hückel et al., Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959); 645, 115 (1961); 672, 62 (1963); 678, 10 (1963); 685, 105 (1965); 687, 82 (1965); 687, 102 (1965).

Tabelle 6. Zur Methanolysc vicinal *trans*-alkylierter Cycloalkyltosylate. Menge der gebildeten Δ^2 -, Hofmann-Kohlenwasserstoffe“.

vic. Substituent	Δ^2 -Kohlenwasserstoff : andere Kohlenwasser- stoffe Gesamtmenge (%)	Kohlenwasser- stoffe: Äthern Gesamt- menge (%)
a) Cyclohexanole		
CH ₃	72:28	47:53
C ₂ H ₅	63:37	40:60
i-C ₃ H ₇	53:47	64:36
tert.-C ₄ H ₉ [16]	49:51	?
cyclo-C ₆ H ₁₁	49:51	88:12
b) Menthole		
CH ₃ (Isocarvo-; <i>cis</i>)	66 [*]: 34	36:64
i-C ₃ H ₇ (Menthol; <i>trans</i>)	46:54	62:38
i-C ₃ H ₇ (Iso-; <i>cis</i>)	50:50	85:15
tert.-C ₄ H ₉ (Isocarvo-; <i>trans</i>)	46:54	83:17
tert.-C ₄ H ₉ (Neo-isocarvo-; <i>cis</i>)	38:62	74:26
	(32 <i>cis</i> - Δ^2 + 6 <i>trans</i> - Δ^2)	
c) α-Dekalole		
1 ^c 9c10c	6Δ ^{1,2} ; 94	90:10
1 ^t 9c10t	61Δ ^{1,2} ; 39	19:81
d) andere Cycloalkanole		
CH ₃ (7-Ring)	39:61	28:72
CH ₃ (5-Ring)	0:100	25:75
i-C ₃ H ₇ (5-Ring)	17:83	47:53

[*] plus zwei unbekannte Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 7. Zur Methanolysc vicinal *trans*-alkylierter Cycloalkyltosylate. Menge tertärer Äther, bezogen auf die Gesamtmenge der gebildeten Äther.

Tosylat von:	Äther	
	Gesamt- ausb. (%)	Molverh. tert. : andere
2-Methylcyclohexanol	53	6:94
2-Äthylcyclohexanol	60	30:70
Menthol	38	14:86
Isomenthol	15	30:70
α -Dekalol (1 ^t 9c10c)	10	66:34
α -Dekalol (1 ^c 9c10t)	81	< 1: > 99
2-Methylcycloheptanol	72	9:91
2-Methylcyclopentanol	75	70:30
2-Isopropylcyclopentanol	53	22:78

1. Vicinal *cis*-alkylierte Cycloalkyltosylate

Zunächst fällt auf, daß alle vicinal *cis*-alkylierten Cycloalkyltosylate bei der Solvolyse mehr Cycloolefin geben als die *trans*-Isomeren, und zwar fast einheitlich im Sinne der Saytzeff-Regel. Die Cycloolefin-Gemische aus *trans*-Tosylaten enthalten zwei Isomere, häufig in etwa gleichen Mengen. Daraus ergibt sich eine *cis*-Konfigurationsregel für die Solvolyse vicinal alkylierter Cycloalkyltosylate mit benachbarter Alkylgruppe. Bei *cis*-Isomeren kommt es zu einer wesentlich stärkeren Hydridverschiebung unter gleichzeitiger Substitution als bei *trans*-Isomeren, wie an der Menge tertären Äthers (vgl. Tab. 5 und 7) zu erkennen ist.

Die α -Dekalole zeigen, daß es bei dieser *cis*-Regel auf die Konfiguration, nicht auf die Konformation im Grundzustand ankommt: Das äquatoriale Tosylat des „*cis*“-Alkohols (20a) aus der *cis*-Dekalinreihe gibt ebenso wie das axiale Tosylat des „*cis*“-Alkohols (20c)

[16] H. L. Goering u. R. L. Reeves, J. Amer. chem. Soc. 78, 4931 (1956).

Tabelle 8. Methanolysenprodukte der Tosylate der α -Dekalole. Menge und prozentuale Zusammensetzung der Oktaline und Äther.

	(20)	(20a)	(20b)	(20c)	(20d)
Fp (°C) Konfiguration		93 1c9c10c (e)	55 1t9c10c (e)	49 1c9c10t (a)	62 1t9c10t (e)
Kohlenwasserstoffe Gesamtmenge (%)	86	90	76	19	
	(21)	< 1	6	1	61
	(22)	87	11	75	29
	(23)	13	82 (+ ? < 1)	24	10
Äther Gesamtmenge (%)	14	10	24	81	
	(24)	Spur	34 (cis:trans ≈ 1:1) [*]	8 (1t) [**]	96 (1c) [**]:4 (1t)
	(25)	100 (nur cis)	66 (mehr trans als cis)	92 (nur trans)	Spur

[*] „cis“ und „trans“ beziehen sich auf die Stellungen 9 und 10 des Gerüsts.

[**] Konfigurationsumkehr.

der *trans*-Dekalinreihe fast einheitlich den Saytzeff-Kohlenwasserstoff $\Delta^{1(9)}$ -Oktalin (22), der zusammen mit dem unter Hydridverschiebung entstandenen $\Delta^{9(10)}$ -Oktalin (23) 100 bzw. 99 % des gesamten Cycloolefins ausmacht.

Das Tosylat des normalerweise äquatorialen „*trans*“-Alkohols der *cis*-Dekalinreihe (20b) ist bei einer Cycloolefin-Bildung in 90-proz. Ausbeute unter ungewöhnlich starker Hydridverschiebung ein Ausnahmefall unter den vicinal *trans*-alkylierten Cycloalkyltosylaten, für die es eben keine allgemeine Regel gibt. Wahrscheinlich ist dafür die Beweglichkeit des *cis*-Dekalin-Gerütes mit variablen Konformationen verantwortlich zu machen, denn der starr äquatoriale „*trans*“-Alkohol der *trans*-Dekalinreihe (20d) verhält sich bei der Solvolyse seines Tosylats normal: es entsteht ein Gemisch von $\Delta^{1(2)}$ - und $\Delta^{1(9)}$ -Oktalin, (21): (22) \approx 2:1. Als Hauptreaktion tritt eine normale S_N2 -Reaktion unter Konfigurationsumkehr zum sekundären Äther (24) ein, aber nur in geringstem Ausmaß eine S_N1 -Reaktion unter Hydridverschiebung zum tertiären (25). Bei den anderen Isomeren besteht die Ätherfraktion überwiegend (zu 66 bis 100 %) aus dem tertiären Äther, von dem zwei Stereoisomere entstehen können.

Die Besonderheit der vicinal *cis*-alkylierten Cycloalkyltosylate ist nicht allein das Solvolyseergebnis, nämlich viel Cycloolefin (wovon 92 bis 100 % Saytzeff-Kohlenwasserstoff sind, verbunden mit weitgehend anomaler S_N1 -Reaktion), sondern auch die hohe Solvolysegeschwindigkeit, welche die der isomeren *trans*-

Tosylate um das 20- bis 100-fache und mehr übertrifft [15]. Das weist auf verschiedene Solvolysemechanismen hin.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Bildung des Saytzeff-Kohlenwasserstoffs für *cis*-Tosylate einer *trans*-, für *trans*-Tosylate einer *cis*-Abspaltung entspricht. Sie ist für die *cis*-Tosylate unabhängig von Axial- oder Äquatoriallage des Wasserstoffs im Grundzustand, was für das „*cis*“-Alkohol-Paar aus der *cis*- und *trans*-Dekalinreihe schon lange bekannt ist. Die „extreme“ *cis*-Form (20a) besitzt eine äquatoriale Hydroxygruppe und infolgedessen vicinal auch äquatoriale tertiären *trans*-ständigen Wasserstoff (*meso-trans*-ständig im Sinne Bredts [17]); der „*cis*“-Alkohol (20c) der *trans*-Reihe trägt dagegen die beiden abzuspalten Gruppen in Axialstellung. Beide Formen, (20a) und (20c), solvolyseren rasch. Weitere Beispiele sind später hinzugekommen [18].

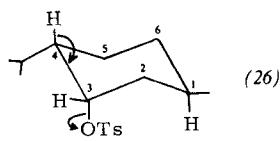
Für die hohe Solvolysegeschwindigkeit vicinal *cis*-alkylierter Cycloalkyltosylate hat Winstein [19], ohne auf die Reaktionsprodukte einzugehen, eine „Beteiligung“ [*] des Nachbarwasserstoffs verantwortlich gemacht. Am Neomenthol ist dies für die *trans*-Abspaltung veranschaulicht (Formel (26)).

[17] J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 325, 29 (1913).

[18] W. Hückel u. P. Heinzelmann, Liebigs Ann. Chem. 687, 82 (1965).

[19] S. Winstein et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 1113 (1952).

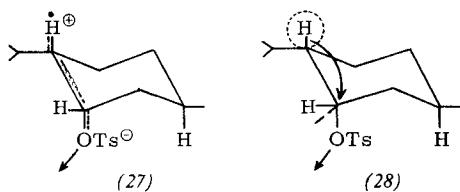
[*] Winsteins Bezeichnung „participation“ wird meist synonym mit „assistance“ gebraucht; eine exakte Definition gibt es für beide Ausdrücke nicht.



Man kann jedoch *Winstins* Darstellung im Hinblick auf die Reaktionsprodukte interpretieren. Allerdings muß man im Fall des Neomenthols die Entstehung partiell racemisierten Δ^3 -Menthens erklären. Es gilt also, die Wege zu unterscheiden, die zum optisch aktiven Menthen einerseits und zum Racemat andererseits führen [20].

Für den Weg zum optisch aktiven Menthen läßt sich *Winstins* Modell unmittelbar verwenden. Man braucht sich nur das Elektronenpaar, das den tertiären Wasserstoff an C^4 bindet und den Säurerest an C^3 zu entfernen hilft, in der Doppelbindung zwischen C^3 und C^4 fixiert zu denken (siehe Formel (27)).

Beim zweiten Weg, der zum Racemat führt, stößt das anionisch sich loslösende Wasserstoffatom direkt auf C^3 , nämlich von der Rückseite gegen den Tosylrest, den es so herauswerfen hilft, während es selbst in einer S_N2 -Substitution gebunden wird. So bildet sich das optisch inaktive 4-Methyl-Ion, das sich durch Verlust eines Protons an C^3 oder C^5 zum racemischen Δ^3 -Menthens, oder aber durch das Lösungsmittel, das dabei ein Proton verliert, zu einem Derivat des 4-Menthols stabilisieren wird (vgl. Formel (28)).



Winstins Modell des Neomethyltosylates trägt die austretenden Gruppen in diaxialer *trans*-Stellung. Diese koplanare Anordnung der an der Reaktion beteiligten Atome, welche der Forderung des Vierzentren-Prinzips [21] entspricht, ist jedoch zu einer innermolekularen Unterstützung der Abspaltung, also für die Bildung des optisch aktiven und des racemischen Δ^3 -Menthens, nicht unabdingbare Voraussetzung. Es genügt, wenn anionischer Wasserstoff oder ein Elektronenpaar von der Rückseite her an C^3 herankommen kann. Das ist auch aus einer *meso-trans*-Lage heraus möglich, erfolgt aber nicht aus einer *cis*- oder *meso-cis*-Lage heraus, wie sie bei den *trans*-Tosylaten anzutreffen ist.

Für alle vicinal *cis*-alkylierten Tosylate der Cyclohexanreihe findet man die recht streng erfüllte Saytzeff-Regel, bedingt durch den Mechanismus der innermolekularen unterstützten und daher besonders raschen Solvolysen. Bei den Fünf- und Siebenringen zeigen die vicinal *cis*-alkylierten Ester gegenüber den *trans*-Estern

[20] W. Hückel u. C.-M. Jennewein, Liebigs Ann. Chem. 683, 100 (1965).

[21] Ausführliche Diskussion über die Anwendbarkeit des Vierzentren-Prinzips: W. Hückel et al., Liebigs Ann. Chem. 624, 142 (1959).

nur eine etwa um den Faktor 7 bzw. 2 höhere Solvolysesgeschwindigkeit. Die starke Bevorzugung des Saytzeff-(Δ^1)-Kohlenwasserstoffs ist auch hier zu beobachten, aber doch weniger ausgeprägt als beim Sechsring [15].

2. Vicinal *trans*-alkylierte Cycloalkyltosylate

Vicinal *trans*-alkylierte Cycloalkyltosylate lassen keine besondere Bevorzugung einer der beiden Abspaltungs möglichkeiten erkennen (Tab. 6). Die anomale Substitution zu tertiären Äthern unter Hydridwanderung hält sich durchweg in bescheidenen Grenzen (Tab. 7). Auf die Ausnahmestellung des α -Dekalols (20b) ist bereits hingewiesen worden (Abschn. II.1); sie macht sich nur stofflich, nicht kinetisch bemerkbar. Vom Tosylat der Verbindung (20b) abgesehen, ist das Mengenverhältnis von Abspaltungs- zu Substitutionsprodukten durchwegs ungünstiger als bei den *cis*-Tosylaten. In vielen Fällen erfolgt die Abspaltung zum tertiären C_β -Atom hin ungefähr gleich häufig wie zum sekundären. Wenn gelegentlich das Verhältnis Δ^2 : Δ^1 -Kohlenwasserstoff 72:28 erreicht wird, darf man dennoch nicht von einer „Befolgung“ der Hofmann-Regel sprechen, da damit nur ein Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis 2:1 bis 3:1 angezeigt ist [*].

Da der Saytzeff-Kohlenwasserstoff aus *trans*-Tosylaten durch eine *cis*-Abspaltung entstanden sein muß (vgl. Abschn. II.1) [**], die Tosylgruppe im allgemeinen äquatorial, *meso-cis*-ständiger Wasserstoff aber axial steht, erfolgt dessen Abspaltung aus der Axialstellung heraus. Wenn nun sekundärer Wasserstoff ungefähr gleich häufig abgespalten wird wie der tertiäre, liegt die allerdings unbewiesene Annahme nahe, daß auch beim sekundären Wasserstoff das Atom in Axialstellung betroffen wird. Die statistische Begünstigung des Wasserstoffs der CH_2 -Gruppe gegenüber der CH -Gruppe, die zu einer Bevorzugung im Sinne der Hofmann-Regel führen müßte, hat jedenfalls keine Bedeutung.

Die Hydridwanderung bei der Solvolysen der *trans*-Tosylate findet in der Weise statt, daß nach der Carbeniumion-Bildung der benachbarte *cis*-Wasserstoff des tertiären Kohlenstoffatoms anionisch in die Elektronenlücke des Nachbar-Kohlenstoffatoms einrückt. Dieser Vorgang ist der anionischen Wanderung *cis*-ständigen Methyls bei der Nametkinschen Umlagerung [21a] vergleichbar. Wasserstoff an einem se-

[*] Als Solvolysen eines *trans*-Tosylates war lange Zeit nur die Äthanolyse des Methyltosylates bekannt [1], für die etwa 70% Δ^3 -Menthens gefunden worden waren. Dies ist von *Winstein* als „a typical Saytzeff-result“ bezeichnet worden ([19], S. 1132), und auch *Ingold* [12b] hat dies als charakteristisch für eine solvolysische E1-Abspaltung angesehen. Schon die Methanolysis gibt aber nur mehr 54% Δ^3 -Menthens.

[**] Für eine *cis*-Abspaltung aus *meso-cis*-Lage („syn“ nach *Ingold*) am Cyclohexanring gibt *Ingold* ein plausibles Modell mit einem im wesentlichen ebenen Carbenium-Ion ([12a], S. 467).

[21a] S. Namekin, Liebigs Ann. Chem. 432, 207 (1923); S. Namekin u. L. Brüssow, ibid. 459, 144 (1927); J. Houben u. E. Pfanckuch, ibid. 489, (1931); J. Bredt, J. prakt. Chem. [2] 131, 145 (1931); S. Namekin, Chem. J. Ser. A allgem. Chem. (russ.) 4 (66), 847 (1934); J. J. Ritter u. G. Vlasses jr., J. Amer. chem. Soc. 64, 583 (1942).

kundären Kohlenstoffatom ist für eine Wanderung nicht ausreichend anionisch; man kommt daher nicht von der Menthol- in die Carvomenthol-Reihe, oder umgekehrt.

Über gelegentlich festgestellte Anomalitäten bei der Abspaltung aus *trans*-Tosylaten, die nicht in das erweiterte Schema von Hughes (siehe Abschn. I) passen^[18], ist noch zu wenig bekannt als daß sie näher erörtert werden könnten.

Für die wenig erforschten Solvolysen *cis-trans*-isomerer, vicinal alkyl-substituierter Cycloalkyltosylate mit Fünf- und Siebenring genügt ein Hinweis auf die Tabellen. Dabei sei auf die Ausnahmestellung des *trans*-2-Methylcyclopentyltosylates hingewiesen, das sich durch die ausschließliche Bildung von Δ^1 -Cycloolefin neben erheblichen Mengen tertiären Äthers von den anderen *trans*-Tosylaten unterscheidet.

III. E1-Reaktionen bei Desaminierungen

Die Hoffnung, über die Richtung von E1-Abspaltungen aus sekundären Ionen mehr zu erfahren als es bei Solvolysen möglich ist, bestand für die Desaminierung (durch Salpetrige Säure in verdünnter Essigsäure) cyclischer primärer Amine mit Nachbarsubstituent. Die Ionisierung erfolgt hier ohne direkte Wirkung des Lösungsmittels, so daß die Ionen gewissermaßen auf „saubere“ Weise entstehen.

Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, denn in dem sekundären Ion finden meist Hydridverschiebungen und diesen analoge anionische Wanderungen von Kohlenstoffatomen statt, bevor es sich durch Abgabe eines Protons an das Lösungsmittel stabilisiert^[22]. Lediglich bei den 2-Methylcyclohexyl- (29) und 2-Methylcyclopentylaminen (30) bleiben Umlagerungen aus, oder halten sich in engen Grenzen.

Tabelle 9. Zur Desaminierung vicinal methyl-substituierter cyclischer primärer Amine mit Salpetriger Säure in essigsaurer Lösung [23].

		Kohlenwasserstoffe		1-Methylcyclo-
		Gesamt- ausb. (%)	davon Δ^1 (%)	alkanole Gesamt- ausb. (%)
	<i>cis</i> (29a)	31	79	46
	<i>trans</i> (29b)	15	21	1
	<i>cis</i> (30a)	29	78	77
	<i>trans</i> (30b)	35	31	46

Der aus den *cis*-Aminen nach der Saytzeff-Regel gebildete Δ^1 -Kohlenwasserstoff ist außer vom Δ^2 -Kohlenwasserstoff in geringer Menge von Isomeren begleitet, die nur teilweise aufgeklärt sind. Beim *trans*-2-Methylcyclohexylamin (29b) sind es immerhin 7% Äthyldencyclopentan und eine Spur Vinylcyclopentan neben 72% Δ^2 -Methylcyclohexen (vgl. auch Tab. 9). Ein Vergleich der Desaminierung vicinal alkyl-substituierter Cycloalkylamine mit der Methanolysis der Tosylate der konfigurationsgleichen Alkohole läßt erkennen, daß die Hydridwanderung im Carbenium-Ion und dessen Stabilisierung zum Cycloolefin durch Abspaltung eines Pro-

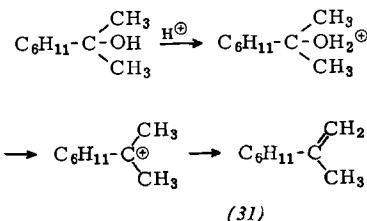
[22] Z. B. W. Hückel u. G. Ude, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).

[23] W. Hückel u. K.-D. Thomas, Liebigs Ann. Chem. 645, 177 (1961); Chem. Ber. 96, 2514 (1963).

tons lediglich Ähnlichkeiten aufweisen, aber doch deutlich verschieden sind. Das ist bei den ganz anderen Solvatations- und Energieverhältnissen während der Reaktion nicht verwunderlich. Bemerkenswert ist die geringe Hydridverschiebung beim *trans*-2-Methylcyclohexylamin (29b) und dem *trans*-2-Methylcyclohexyltosylat; es muß also das primär gebildete *trans*-2-Methylcyclohexyl-Kation für eine Hydridverschiebung besonders ungünstig gebaut sein, denn bei allen anderen Aminen ist der Anteil an tertiärem Alkohol erheblich.

IV. E1-Reaktionen tertiärer Alkohole durch Protonenkatalyse

Tertiäre Alkohole erfahren durch Spuren konzentrierter Schwefelsäure (etwa 1/1000 Gew.-%) Dehydratation^[24]. Dies wurde systematisch aber nur bei den Dimethyl-cycloalkylcarbinolen untersucht, wobei der Ring 3 bis 6 Glieder haben kann. Stets bildet sich überwiegend (zu 90 bis 97%) die Isopropenylverbindung. Es wird also bei der Stabilisierung durch Protonenabspaltung des intermediär entstehenden Carbenium-Ions fast ausschließlich eine Methylgruppe betroffen und damit die Hofmann-Regel befolgt, während der tertiäre Wasserstoff kaum angegriffen wird und eine Hydridwanderung nur in beschränktem Umfang stattfindet. So gibt das 1-Cyclohexyl-1-methyläthanol nach folgendem E1-Mechanismus 90% 2-Cyclohexylpropen (31) (3% sind Isopropyliden-cyclohexan, 7% unter Hydridwanderung entstandenes endocyclisches 1-Isopropylcyclohexen):



Zur Abspaltung aus dem Carbenium-Ion stehen sechs primäre und ein tertiäres Wasserstoffatom zur Verfügung; das dadurch statistisch bestimmte Geschwindigkeitsverhältnis 6:1 würde 86% Hofmann-Kohlenwasserstoff entsprechen. Diese Rechnung berücksichtigt aber nicht die anionische Wanderung des tertiären Wasserstoffs an das C⁺; es kommt daher noch eine Erschwerung der direkten Abspaltung des tertiären Wasserstoffs als Proton hinzu, was die sehr weitgehende Erfüllung der Hofmann-Regel verständlich macht.

V. E2-Abspaltungen von Cycloalkyltosylaten

Von den E2-Abspaltungen^[25], die zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen, haben wir vorzugsweise die Abspaltung einer starken Säure aus ihrem Ester durch eine starke Base, speziell durch Alkoholate, untersucht. Das Ergebnis ist mit dem von E1-Abspaltungen bei Alkoholysen verglichen worden, gelegentlich auch mit dem erschöpfender Methylierungen und

[24] R. van Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 71, 172 (1949); G. Chiurdoglu u. S. van Walle, Bull. Soc. chim. belges 66, 612 (1957).

[25] Siehe [12a], S. 420, 421; Ch. K. Ingold, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 265; J. Caspilla, Chimia 18, 37 (1964); [14].

sonstiger Abspaltungen wie Pyrolysen, die keine E2-Reaktionen sind.

Die bimolekulare Reaktion wird durch den Angriff der Base auf ein Wasserstoffatom eingeleitet, mit dessen Abziehen als Proton die Lösung des Säurerestes als Anion gekoppelt ist. Diese bimolekulare Reaktion kann mit anderen Reaktionen erster und zweiter Ordnung in Konkurrenz treten. Bei der Abspaltung durch Alkoholat in alkoholischer Lösung sind dies die solvolytische E1-Abspaltung und die S_N2-Substitution. Die Genauigkeit kinetischer Messungen gestattet oft nicht, gleichzeitig ablaufende bi- und monomolekulare Reaktionen auseinanderzuhalten. Wir haben daher, von orientierenden Versuchen abgesehen, durchweg darauf verzichtet, Konkurrenzreaktionen durch Feststellung der Reaktionsordnung nachzuweisen.

Für folgende Fälle gelang es uns, E2- mit E1-Reaktionen zu vergleichen und beide zu unterscheiden: Bei der Abspaltung von *p*-Toluolsulfinsäure aus vicinal alkylierten Cyclohexyltosylaten ist das Mengenverhältnis der gebildeten isomeren Kohlenwasserstoffe von den Versuchsbedingungen abhängig, welche bestimmen, ob eine E2- oder E1-Abspaltung stattfindet, oder ob beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen (siehe dazu Tab. 10).

Tabelle 10. Zur Konkurrenz von E1- und E2-Abspaltung bei vicinal alkylierten Cycloalkyltosylaten. Angegeben ist die Menge an „Hofmann-Kohlenwasserstoff“ (3-Alkylcycloolefin oder Δ¹-Oktalin) in %, bezogen auf die gesamte Kohlenwasserstoffmenge.

Reaktionstyp	E1		E1 + E2	
	CH ₃ OH	CH ₃ ONa	i-C ₃ H ₇ ONa	
2-Methylcyclohexanol	<i>cis</i> 1		7 (2,3) ^[*]	35 (10)
	<i>trans</i> 72		92 (2,3)	100 (7)
2-Methylcycloheptanol	<i>cis</i> 8			63 (7)
	<i>trans</i> 38			91 (7)
Menthol	1 ^c 3 ^c 4 ^t	46	100 ^[**] 13	
Isomenthol	1 ^c 3 ^t 4 ^c	49	95,6 (10)	100 ^[**] 13
Neomenthol	1 ^c 3 ^t 4 ^t	0		45 10
α-Dekalol (Fp = 49 °C)	1 ^c 9 ^c 10 ^t	1		67 (0,9)
α-Dekalol (Fp = 62 °C)	1 ^t 9 ^c 10 ^t	61		77 (0,9)

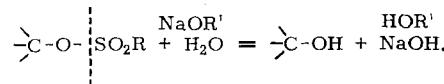
[*] Die Werte in Klammern bedeuten Gew.-% Na-Metall in Methanol oder Isopropanol.

[**] Mit C₂H₅ONa (13 Gew.-% Na in Äthanol).

Die Verschiebung des Verhältnisses Hofmann-Saytzeff-Kohlenwasserstoff zum Hofmann-Kohlenwasserstoff hin, die bei langsam solvolysierenden vicinal *trans*-alkylierten Cycloalkyltosylaten fast oder ganz 100% erreicht, ist umso weitgehender, je höher die Alkoholatkonzentration ist. Dies macht die Annahme sehr wahrscheinlich, daß die E2-Abspaltung, an der benachbarten CH₂-Gruppe angreifend, ausschließlich zum Hofmann-Kohlenwasserstoff führt. Die konkurrierende E1-Abspaltung durch Alkoholyse geht mit dem Ionisierungsvermögen und der Dielektrizitätskonstanten des Alkohols ROH ebenso zurück (Ersatz von CH₃OH durch ROH) wie die S_N2-Ätherbildung (vgl. Abschn. I^[4]). Zu einer möglichst weitgehenden Bevorzugung einer E2- vor einer E1-Reaktion muß bei hoher Alkoholatkonzentration der Alkylrest des Al-

koholats möglichst groß und verzweigt sein. Daher gilt die Reihenfolge Methanol < Äthanol < Isoamylalkohol^[26] ≈ Isopropylalkohol < tert.Butanol < 2-n-Butylcyclohexanol^[27]. Durch Zurückdrängen der E1-Reaktion können gegebenenfalls Isomerisierungen intermediär auftretender Carbenium-Ionen vermieden werden.

Für langsam solvolysierende Sulfonsäureester kann die E2-Reaktion bei hoher Alkoholatkonzentration von einer Spaltung der O-S-Bindung begleitet sein, die das Cycloalkanol regeneriert:



Selbst bei hoher Alkoholatkonzentration geben rasch solvolysierende Ester neben dem Hofmann-Kohlenwasserstoff noch Saytzeff-Kohlenwasserstoff. Die Hofmann-Kohlenwasserstoff-Bildung ist jedoch so groß, daß sie für eine praktisch einheitliche E2-Abspaltung spricht, und der Saytzeff-Kohlenwasserstoff seine Entstehung nur der nicht ganz unterdrückten E1-Abspaltung, durch Solvolyse verdankt. Am auffallendsten ist die Änderung der Abspaltungsrichtung durch Alkoholat beim Tosylat des α-Dekalols der Konfiguration 1^c9^c10^t: Bereits 0,9% Isopropylat in Isopropylalkohol läßt den Anteil des Hofmann-Kohlenwasserstoffs Δ¹-Oktalin bei der Solvolyse von 1% auf 67% hinaufschwellen^[28], obwohl das α-Dekalol (1^c9^c10^t) für eine diaxiale *trans*-Abspaltung des tertiären Wasserstoffs von C⁹ ideal gebaut ist. Beim doppelt so rasch solvolysierenden Tosylat des 1^c9^c10^c-α-Dekalols (Fp = 93 °C) reicht die gleiche Alkoholatkonzentration nicht aus, um die Abspaltungsrichtung zu ändern^[28]. Vielleicht greift hier die E2-Abspaltung ausnahmsweise am freistehenden äquatorialen tertiären Wasserstoff an; möglicherweise ist aber doch das Molekül mit seiner äquatorialen Estergruppe für eine E2-Abspaltung sekundären Wasserstoffs so ungünstig gebaut, daß die rasche E1-Solvolyse beherrschend bleibt (siehe folgenden Text). Andere äquatoriale „*cis*“-Alkohole sind auf eine E2-Abspaltung hin bisher nicht untersucht worden.

Das Tosylat des Neomenthols mit axialer OTs-Gruppe gibt dagegen mit 8-proz. Isopropylat bereits 45% *trans*-Δ²-Menthens, das Neomenthylchlorid mit Äthyлат allerdings nur 25%. Die teilweise Racemisierung des Hauptprodukts Δ³-Menthens weist auf dessen Bildung durch eine E1-Reaktion hin. Beim E2-Mechanismus wird allgemein eine *trans*-Abspaltung angenommen, die aber aus der Bildung des Hofmann-Kohlenwasserstoffs nicht herzuleiten ist. Die *trans*-Abspaltung wurde von Hückel^[1] mit der elektrostatischen Abstoßung des Alkoholat-Ions durch den elektronegativen Substituenten, der ein Herankommen von

[26] Nahezu campher-freies Bornylen aus Bornylchlorid: H. Meerwein u. J. Joussen, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2531 (1922).

[27] M. Hanack u. R. Hähnle, Chem. Ber. 95, 191 (1962).

[28] W. Hückel u. D. Maucher, Liebigs Ann. Chem. 645, 115 (1961). — Dort ist auf S. 155 in Tab. 15 unter „Äthanolyse“ zu korrigieren: *cis*- (Fp = 93 °C) Δ^{1,2} 0, Δ^{1,9} 87, Δ^{9,10} 13%. *trans*-α (Fp = 49 °C) nicht untersucht.

der *cis*-Seite erschwert, begründet. Wo keine *trans*-Abspaltung möglich ist, wie beim β -Hexachlorcyclohexan, erfordert die *cis*-Abspaltung eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie [29].

Ingold [30] hat zur Begründung der *trans*-E2-Abspaltung das Vierzentren-Prinzip herangezogen. Für Cyclohexanderivate fordert dieses die Koplanarität der sich abspaltenden Gruppe mit dem *trans*-ständigen β -Wasserstoff, an dem der Protonenacceptor angreift.

Beim Neomenthol ist der tertiäre β -Wasserstoff *trans*-ständig, beim Menthol *cis*-ständig; daher spaltet er sich beim Neomenthol ab, und es entsteht der Saytzeff-Kohlenwasserstoff, beim Menthol nicht. Somit richtet sich beim Menthol der Angriff gegen den sekundären *trans*-Wasserstoff allein, der der Forderung des Vierzentren-Prinzips entsprechend angeordnet sein kann [12b], allerdings nur bei der energetisch sehr ungünstigen a,a,a-Konformation. Die Axiallage von Estergruppe und β -Wasserstoffatom kann aber, wie man am Modell sieht, bei Molekülen, die eine E2-Abspaltung erfahren können, energetisch so ungünstig sein, daß sie gar nicht erst entstehen wird; Beispiele sind die α -Dekalole $1^c9^c10^c$ ($F_p = 93^\circ C$) und $1^c9^c10^t$ ($F_p = 62^\circ C$). Als universelle Bedingung für eine E2-Reaktion wird man also das Vierzentren-Prinzip nicht fordern dürfen.

Die Koplanarität der entsprechenden Gruppen erleichtert jedenfalls die *trans*-Abspaltung, denn in den Fällen, in denen sie nach dem Modell höchst unwahrscheinlich ist, sucht das Molekül der E2-Reaktion auszuweichen. Beim $1^c9^c10^c\text{-}\alpha$ -Dekalol, bei dessen Formen mit axialer Hydroxygruppe diese eingeklemmt und von Wasserstoffatomen an entfernteren C-Atomen sterisch behindert wird, kommt die E2- neben der raschen E1-Abspaltung nicht auf, während dies beim $1^c9^c10^c\text{-}\alpha$ -Dekalol mit normaler Diaxiallage der abzuspaltenen Gruppen ganz ausgesprochen der Fall ist. Beim $1^c9^c10^c\text{-}\alpha$ -Dekalol ist in dessen starrem Modell die Hydroxygruppe äquatorial; eine Axiallage kann man ihr nur geben, wenn mindestens ein Ring die energetisch ungünstige Wannenform besitzt, in der die Hydroxygruppe überdies von entfernten Wasserstoffatomen behindert wird [30a]. Da das Tosylat solvolytisch recht stabil ist, kommt hier die Konkurrenz der E1-Reaktion weniger in Betracht. Die Verbindung weicht aber der E2-Abspaltung in 0,9-proz. Isopropylat-Lösung dadurch aus, daß sie an der O-S-Bindung unter Rückbildung des α -Dekalols (42-proz. Ausb.) gespalten wird; in nur 58-proz. Ausbeute entstehen Cycloolefine, in denen der Gehalt am Hofmann-Kohlenwasserstoff Δ^1 -Oktalin nur auf 77 % gegenüber 61 % bei der Methanolysen (E1-Reaktion) angestiegen ist.

Durch die gleiche Nebenreaktion weicht das Tosylat des *all-cis*-3,5-Di(tert.butyl)cyclohexanols mit äquatorialer TsO-Gruppe aus, das zwei dem Tosylatrest be-

[29] S. Cristol, J. Amer. chem. Soc. 69, 338 (1947); S. Cristol, N. L. House u. J. S. Meck, J. Amer. chem. Soc. 73, 674 (1951); R. A. Pasternak, Acta crystallogr. 4, 315 (1951).

[30] M. L. Dhar, E. D. Hughes, Ch. K. Ingold, S. Masterman, G. A. Maw u. L. I. Woolf, J. chem. Soc. (London) 1948, 2117.

nachbare CH₂-Gruppen enthält. Die beiden *cis*-tert.-Butylgruppen machen hier eine Koplanarität von Estergruppe und *trans*-Wasserstoff unmöglich. Isopropylat spaltet daher zu 47 % an der O-S-Bindung unter Rückbildung des Alkohols [31].

Ingold hat sich übrigens nicht auf eine E2-Abspaltung aus Diaxiallagen festgelegt. Das dafür gegebene Bild läßt sich leicht so umformen, daß es auch eine Abspaltung aus *meso-trans*-Lage heraus veranschaulicht. Überdies gibt er noch ein Bild für eine *cis*-E2-Abspaltung, die ausdrücklich als möglich erachtet wird [32, 32a].

Nach unseren Beobachtungen erfaßt eine E2-Abspaltung stets den sekundären Wasserstoff; für einen Angriff auf tertiären Wasserstoff ergeben sich keine sicheren Anhaltspunkte. Stehen zwei benachbarte CH₂-Gruppen zur Verfügung, so wird, wie bei der Solvolyse, die Abspaltung durch entferntere Atome kaum gelenkt. Dementsprechend ist in der β -Dekalol-Reihe Alkoholat-Zusatz bei der Solvolyse zwar nur von geringem, aber doch eindeutigem Einfluß auf das Verhältnis Δ^1 : Δ^2 -Oktalin; man kann hier allerdings E1- und E2-Abspaltung nicht auseinanderhalten (siehe Tab. 11); zum Vergleich ist noch das Ergebnis der ebenfalls nicht strukturspezifischen Pyrolyse der Acetate, also einer innermolekularen *cis*-Abspaltung, wiedergegeben.

Tabelle 11. Abspaltungsreaktionen der Tosylate und Acetate der β -Dekalole. Angegeben ist das prozentuale Mengenverhältnis Δ^1 : Δ^2 -Oktalin [33].

Konfiguration	E1 durch CH ₃ OH	Tosylate		Acetate Pyrolyse (550 °C)
		E2 + (E1 ?) durch i-C ₃ H ₇ ONa (10 %)		
(1a)	2 ^c 9 ^c 10 ^t (e)	29:71	25:75	57:43
(1b)	2 ^c 9 ^c 10 ^t (a)	25:75	33:67	43:57
(1c)	2 ^c 9 ^c 10 ^c (e)	65:35	72:28	56:44
(1d)	2 ^c 9 ^c 10 ^c (e)	44:56	23:77	56:44

Wenn 10-proz. Isopropylat-Lösung einen fast einheitlichen E2-Mechanismus bedingt, so wirkt sich dies allein in der *cis*-Dekalinreihe merklich aus, wo sich beim *trans*-Tosylat das Verhältnis Δ^1 : Δ^2 -Oktalin praktisch umkehrt gegenüber beim „extremen“ *cis*-Isomeren. Dagegen lassen beide Isomeren bei der Acetat-Pyrolyse keinen Unterschied erkennen, während für die beiden Isomeren der *trans*-Dekalinreihe entsprechende Unterschiede beobachtet werden. In der α -Dekalolreihe liefert das Acetat des „extremen“ *cis*-Isomeren ($F_p = 93^\circ C$) ohne *cis*-ständigen Wasserstoff in 9-Stellung Δ^1 -Oktalin in 100-proz. Ausbeute. Das Acetat des *trans*- α -Dekalols ($F_p = 62^\circ C$), das beiderseits benachbart *cis*-ständigen Wasserstoff trägt, gibt dagegen ein Gemisch von Δ^1 - und Δ^{10} -Oktalin im Verhältnis 41:59; der tertiäre Wasserstoff in C⁹ ist also nur wenig vor dem sekundären in C² bevorzugt.

[30a] Vgl. M. Hanack: Conformation Theory. Academic Press, New York 1965, S. 180.

[31] M. Hanack u. K. W. Heinz, unveröffentlicht.

[32] Siehe [12a], S. 468, Fig. 35.-1 u. 35.-2.

[32a] Vgl. C. H. De Puý, R. D. Thurn u. G. F. Morris, J. Amer. chem. Soc. 84, 1314 (1962).

[33] Ältere Versuche, die auf einen allgemein einsinnigen Verlauf von E2-Abspaltungen hinzuweisen schienen ([1], dort Übersicht S. 209–210), sind hierdurch überholt [5].

Wo die Lenkung einer Abspaltungsreaktion durch eine Nachbargruppe fehlt, lassen sich also bei der weitgehenden Unkenntnis der Wirkungen entfernter Atome keine Voraussagen über die Abspaltungsrichtung machen, obgleich ein sterischer Einfluß auch hier zu erkennen ist.

VI. Erschöpfende Methylierung

Als typische E2-Reaktion galt lange die erschöpfende Methylierung, deren Mechanismus im Angriff des Hydroxid-Ions der quartären Base auf den *trans*-ständigen Wasserstoff eines C_β-Atoms gesehen wurde. Erst vor wenigen Jahren ist durch Ermittlung der Reaktionsordnung festgestellt worden^[34], daß sich in Konkurrenz damit primär das Trimethylamin in einer E1-Reaktion ablösen kann, und erst im zweiten Schritt ein Proton aus dem verbleibenden Kation abgespalten wird. Eine solche Möglichkeit ist freilich schon früher einmal in Erwägung gezogen worden^[35]. Eine andere Konkurrenzreaktion ist die α,β -Abspaltung^[36], die aber, weil selten, hier außer Betracht bleiben kann. Der thermischen Zersetzung quartärer Ammoniumsalze entspricht weitgehend die der Sulfoniumsalze^[37]. Der E2-Mechanismus der erschöpfenden Methylierung bewirkt für Amine der Cyclohexanreihe mit *trans*-ständigem Nachbaralkyl eine sehr weitgehende Befol- gung der Hofmann-Regel, in bemerkenswerter Analogie zur E2-Abspaltung aus Estern durch Alkoholat. Die vicinal *cis*-alkylierten Cyclohexylamine folgen da- gegen bei vorherrschendem E1-Mechanismus der Saytzeff-Regel. E1- und E2-Reaktion konkurrieren auch hier.

Tabelle 12. Ergebnisse der erschöpfenden Methylierung vicinal alkylierter Amine der Cyclohexanreihe.

<i>trans</i> -Amin	Hofmann-Kohlenwasserstoff (%)
<i>trans</i> -2-Methylcyclohexylamin [37]	3-Methylcyclohexen 94
Menthylamin [39]	<i>trans</i> -Δ ² -Menthen 96
Isomenthylamin [39]	<i>cis</i> -Δ ² -Menthen 99
α-Dekalylamin (1 ^t 9 ^c 10 ^t) [40]	<i>trans</i> -Δ ¹ -Oktalin 100
<i>cis</i> -Amin	Saytzeff-Kohlenwasserstoff (%)
<i>cis</i> -2-Methylcyclohexylamin [38]	1-Methylcyclohexen 94–97
Neomenthylamin [39]	Δ ³ -Menthen 89
Neoisomenthylamin [39]	Δ ³ -Menthen, stark überwiegend

[34] E. D. Hughes u. J. Wilby, J. chem. Soc. (London) 1960, 4094.

[35] W. Hückel: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 3. Aufl., Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1940, Kap. 7; 9. Aufl. 1961, S. 534.

[36] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 13 (1956); 612, 102 (1958); G. Wittig u. T. F. Burger, Liebigs Ann. Chem. 632, 85 (1960); J. Rabiaut u. G. Wittig, Bull. Soc. chim. France 1957, 798.

[37] V. Franzen u. Ch. Mertz, Chem. Ber. 93, 2819 (1960); V. Franzen u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 94, 2937 (1961); [12a].

[38] T. F. Brownlee u. W. Saunders Jr., Proc. chem. Soc. (London) 1961, 314.

[39] J. Read u. N. L. McNiven, J. chem. Soc. (London) 1952, 151, 159; A. C. Cope u. E. M. Acton, J. Amer. chem. Soc. 80, 355 (1959). — J. Read u. J. A. Henry hielten das Menthen aus Neomenthylamin noch für reines Δ³-Menthen.

[40] W. Hückel, H. Naab u. A. Gercke, Liebigs Ann. Chem. 502, 136 (1933).

Genauere Untersuchungen liegen nur beim Menthyl- und Neomenthylamin vor^[34]. Die aus dem Menthylamin gebildete quartäre Ammoniumbase gibt bei ausreichender Alkalität der Lösung 30 % *trans*-Δ²-Men-then in bimolekularer Reaktion; 70 % spalten sich in einer Ausweichreaktion in *N,N*-Dimethylmenthylamin und Methanol. Das quartäre Jodid zersetzt sich in Wasser thermisch nach 1. Ordnung zu Menthinen (Δ²-: Δ³-Menthen = 32:68 %), unter Befolgung der Saytzeff-Regel.

Die quartäre Ammoniumbase aus Neomenthylamin gibt nach 1. Ordnung ein zu 10 % racemisiertes Δ³-Menthen, das nur 2 % Δ²-Menthen enthält. Hydroxid- oder Alkoholatzusatz bewirken eine Vermehrung der Δ²-Menthen-Ausbeute, aber ohne schroffen Übergang zum E2-Mechanismus. Aus der nicht streng nach 2. Ordnung verlaufenden Menthen-Bildung kann die Geschwindigkeitskonstante der E2-Reaktion extrapoliert und der nach einem E2-Mechanismus reagierende Neomenthylamin-Anteil berechnet werden; für diesen ergibt sich bei OH[⊖]-Zusatz (1,36 M) ein Gehalt des Menthens an Δ³-Menthen von 88 %, bei OC₂H₅[⊖]-Zusatz (0,1 M) von 65 %. Der bei gewöhnlicher Arbeitsweise entstehende Gehalt von 11 % Hofmann-Kohlenwasserstoff (Δ³-Menthen) ist also durch eine konkurrierende E2-Reaktion entstanden, die zum Unterschied zur Alkoholatspaltung von Estern nicht einheitlich verläuft, wenn die Rechnung mit den extrapolierten Werten zuverlässig ist.

Die für die C³–C⁴-*trans*-Konfiguration (vgl. /15/) bestehende Analogie in der Abspaltungsrichtung zwischen den quartären Ammoniumbasen und den Tosylaten ist um so bemerkenswerter als die letztgenannten nicht die gleiche Konformation besitzen können wie die Ammoniumbasen, deren (CH₃)₃N[⊕]-Gruppe in ihrer Raumerfüllung und geringen Polarisierbarkeit einer tert. Butylgruppe praktisch gleichzusetzen ist und sich daher in Äquatorialstellung befinden muß. Eine für die Abspaltung günstige Koplanarität von *trans*-Lagen ist daher nicht möglich, und so wird die 70 % des Umsatzes ausmachende Ausweichreaktion verständlich.

Der Raumbedarf der (CH₃)₃N[⊕]-Gruppe ist bei allen bisherigen Diskussionen über die erschöpfende Methylierung nicht berücksichtigt worden. Er bedingt eine Änderung der von Hughes und Wilby^[34] gegebenen Begründung für die E1-Abspaltung aus der quartären Ammoniumbase des Neomenthylamins, freilich ohne diese Grundkonzeption ganz aufzugeben. Diese berücksichtigt eine innermolekulare Pressung der benachbarten axialen Wasserstoffatome durch das axialständig angenommene [⊕]N(CH₃)₃. Eine solche Pres- sung muß jedoch auch bei Äquatorialstellung wirksam werden, für die im Neomenthylamin-Derivat die *meso-cis*-ständige axiale Isopropylgruppe Trimethylamin herauszuwerfen bestrebt ist. Freilich ist die Isopropylgruppe in der quartären Base des Menthylamins der (CH₃)₃N[⊕]-Gruppe ebenso nahe, doch können in dieser infolge innermolekularer Bewegungen, wie sie sonst beim „Umklappen“ des Cyclohexanrings stattfinden, die *meso-trans*-ständigen Gruppen einander ausweichen, während *meso-cis*-ständige sich dabei nähern.

Man kann sich zusätzlich eine Erleichterung der Reaktion durch das den tertiären Wasserstoff bindende Elektronenpaar vorstellen, welches wie bei der Solvolyse des Neomenthyltosylates für die Δ^3 -Doppelbindung verantwortlich ist, soweit diese zum optisch aktiven Δ^3 -Menthens führt. Dies wäre mit der Geringfügigkeit der Menthens-Racemisierung vereinbar, die allerdings auf eine bescheidene Hydridwanderung hinweist.

Der Grundgedanke von *Hughes*, nach dem das Neomenthyltrimethylammonium-hydroxid stufenweise reagiert, indem zunächst die bedrängte Trimethylammonium-Gruppe als neutrales Molekül austritt und erst in zweiter Phase ein Protonenacceptor aus dem verbleibenden Kation den tertiären Wasserstoff aufnimmt, scheint jedenfalls richtig zu sein. Dennoch ist eine Untersuchung der erschöpfenden Methylierung vicinal *cis*-alkylierter Cycloalkylamine über den Einzelfall des Neomethylamins hinaus zur Klärung der konkurrierenden Reaktionen nötig, insbesondere was die Berechnung des Saytzeff-Kohlenwasserstoff-Anteils bei Trennung von E2- und E1-Reaktionen betrifft. Es wäre nämlich der Angriff des Protonenacceptors auf tertiären Wasserstoff ein Vorgang, der bei E2-Abspaltungen aus Estern keine Parallele hat. Außerdem wären *cis trans*-isomere Amine mit starrem Fünf- und beweglichem Siebenring, deren erschöpfende Methylierung man noch gar nicht untersucht hat, zum Vergleich heranzuziehen.

VII. Zur Saytzeff- und Hofmann-Regel

Prüft man die hier gegebenen Beispiele zur E1- und E2-Abspaltung darauf, inwieweit sie einer der beiden Regeln gehorchen, so stellt man fest, daß die bisher als allgemein gültig angesehenen Gesetzmäßigkeiten^[41] nicht bestehen. Weder folgen alle E1-Abspaltungen der Saytzeff-Regel, noch gilt diese für die E2-Abspaltungen aus Halogeniden und Sulfonsäureestern, noch ist die Hofmann-Regel beim E2-Mechanismus hauptsächlich Oniumverbindungen vorbehalten. Aber man wird durch das Verhalten der Cycloalkan-Derivate mit aller Deutlichkeit darauf aufmerksam gemacht, daß der räumliche Bau eines Moleküls im Grundzustand entscheidend die Reaktionsweise mitbestimmen kann.

Die Saytzeff-Regel folgt aus dem Mechanismus solcher E1-Abspaltungen, die sich unter Beteiligung tertiären Wasserstoffs vollziehen und infolgedessen rasch verlaufen. Fehlen die sterischen Voraussetzungen für eine Beteiligung tertiären Wasserstoffs, so kann die Saytzeff-Regel dennoch mehr oder weniger streng befolgt werden, wenn nämlich im primär gebil-

[41] Siehe [14], S. 733, linke Spalte, oben.

deten Ion eine Hydridverschiebung stattfindet, die zu einem tertiären Carbenium-Ion führt. Dessen Stabilisierung durch Abspaltung eines Protons zu einem tri- oder tetrasubstituierten „Äthylen“ konkurriert dann mehr oder weniger mit der stabilisierenden Deprotonierung des zunächst gebildeten primären oder sekundären Carbenium-Ions, die zu einem Olefin mit weniger hoch alkylierter Doppelbindung führt. Bei zu Gleichgewichten führenden Abspaltungen folgt thermodynamisch die Saytzeff-Regel.

Die Hofmann-Regel wird mit statistischer Wahrscheinlichkeit für den Fall befolgt, daß alle für die Abspaltung zur Auswahl stehenden Wasserstoffatome gleich geeignet sind; ungünstigerfalls, bei der Wahl zwischen einer CH₃- und einer CH₂-Gruppe, entstehen 662/3 % Hofmann-Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an Hofmann-Kohlenwasserstoff kann relativ höher sein, wenn nämlich die Reaktivität mit der Anzahl der Protonen einer Gruppe zunimmt. Das trifft z. B. für tertiären Wasserstoff zu, der infolge des induktiven Effekts anionischen Charakter hat; er bleibt bei E2-Abspaltungen, die durch einen Protonenacceptor eingeleitet werden, unberührt; auch bei E1-Reaktionen kann er weniger als „primärer“ oder „sekundärer“ Wasserstoff durch das Lösungsmittel aufgenommen werden. Für vicinal *trans*- und für vicinal *cis*-alkylierte Cycloalkyltosylate folgt daraus eine *trans*-E2-Abspaltung zum sekundären Kohlenstoff hin, selbst wenn der tertiäre *trans*-Wasserstoff die sterisch günstige koplanare Lage einnimmt (siehe Abschn. V).

Ist eine Wahl zwischen sekundärem und primärem Wasserstoff möglich, so lassen sich bei der geringen statistischen Überlegenheit des primären Wasserstoffs keine allgemeinen Aussagen machen. Sterische Faktoren können den Angriff auf ein bestimmtes Wasserstoffatom erleichtern oder erschweren; eine mehr oder weniger koplanare Lage von Wasserstoff und austretender Gruppe beschleunigt bzw. verzögert die Abspaltung. Inwieweit elektronische Einflüsse gegenüber den sterischen zur Geltung kommen, bleibt offen, da sich im allgemeinen die sterischen Faktoren nur grob abschätzen lassen. Die Bedeutung der Raumerfüllung bei E2-Reaktionen in der aliphatischen Reihe hat *H. C. Brown*^[42] herausgearbeitet.

Eingegangen am 26. August 1966 [A 585]

[42] *H. C. Brown* u. *I. Moritani*, J. Amer. chem. Soc. 78, 2203 (1956); *H. C. Brown* u. *R. L. Klimisch*, J. Amer. chem. Soc. 88, 1425 (1966).