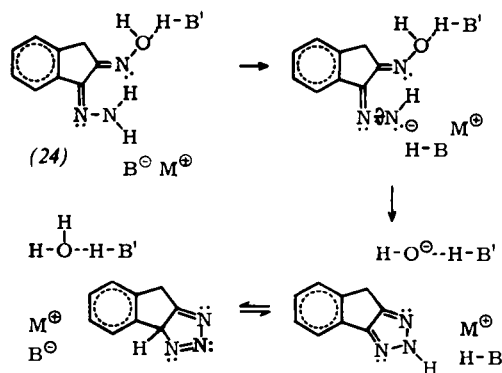
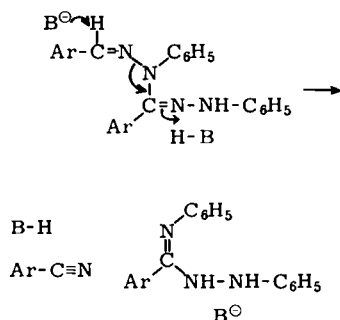


rität gezwungen sind, bilden ein *vic.*-Triazol. Dieses Ergebnis scheint die Hypothese zu bestätigen, wonach das Hydrazonanion selbst in Gegenwart von protonenhaltigen Molekülen relativ langlebig ist, da eine intramolekulare Verdrängungsreaktion (siehe Schema 11) mit einem für die



Schema 11. Triazolbildung bei der Wolff-Kishner-Reduktion von α -Hydroxyimino-hydrazonen.

Wolff-Kishner-Reduktion typischen Protoneneinfang konkurrieren kann. Da (24) einen Substituenten in β -Stellung enthält, der starke intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden kann, wird angenommen, daß eher das *cis*-Hydrazonanion als das *trans*-Isomere gebildet wird. Und weil auch die Ausbeute an *vic.*-Triazolen auf 1 bzw. 0 % zurückgeht^[28], wenn ein Methyl- bzw. Phenylsubstituent am endständigen Stickstoffatom eingeführt wird, kann geschlossen werden, daß die Bildung des *cis*-Hydrazonanions tatsächlich der erste Schritt der Reaktion ist^[32]. Sobald das *cis*-Anion einmal gebildet ist, trägt die Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare an den benachbarten Stickstoffatomen zur *cis-trans*-Isomerisierung bei. Durch einen nucleophilen Angriff des Hydrazonanionendes auf den Stickstoff des Oxims schließt sich der Ring. Der nucleophile Charakter des Hydrazon-

anions ist nicht unerwartet, wenn man bedenkt, daß das eigentliche Hydrazon in manchen *o*-Nitroarylketonhydrazonen die Nitrogruppe nucleophil verdrängen kann^[33]. Außerdem wird der Stickstoff vieler Oximderivate während der säurekatalysierten Cyclisierung von α -Hydroxyimino-ketonhydrazonen zu *vic.*-Triazolen nucleophil angegriffen.

Eingegangen am 2. Mai 1966, ergänzt am 17. November 1967 [A 615]
Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Darmstadt

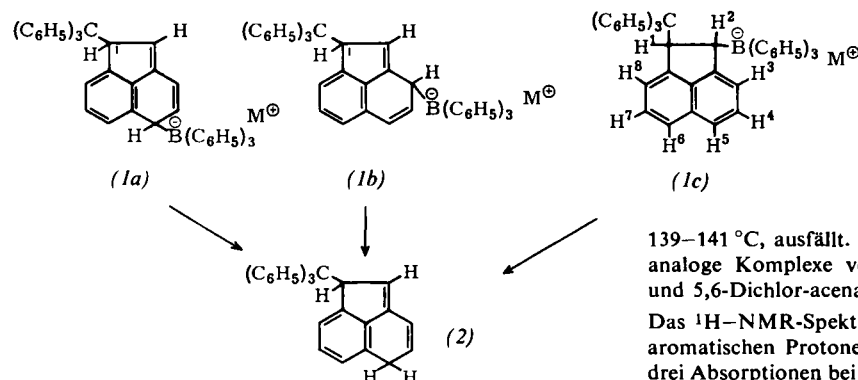
- [33] H. H. Szmant u. C. M. Harmuth, J. Amer. chem. Soc. 81, 962 (1959).
[34] N. A. LeBel u. R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. 87, 4301 (1965).
[35] Huang-Minlon u. Chung Tungehun, Scientia sinica 15, 487 (1966).

ZUSCHRIFTEN

Struktur und Hydrolyse des at-Komplexes aus Tritylnatrium, Acenaphthylen und Triphenylboran

Von G. Wittig, W. Tochtermann und B. Knickel^[*]

Bei der durch Tritylnatrium initiierten und durch Triphenylboran abgestoppten Polymerisation des Acenaphthylens entsteht nach der sauren Hydrolyse das 1,5-Dihydroacenaphthylen (2)^[1]. Ungeklärt war bisher, ob (2) durch 1,6-Addition des Lewis-Base/Lewis-Säure-Paares Tritylnatrium/Triphenylboran an Acenaphthylen und anschließende Hydrolyse des



Komplexes (1a) entsteht (S_E2 -Reaktion), oder ob eine 1,4- oder 1,2-Addition an Acenaphthylen zu (1b) bzw. (1c) mit anschließender saurer Spaltung unter ein- bzw. zweifacher „Allylverschiebung“ (S_E2' -Reaktion) vorliegt.

Zur Entscheidung dieser Frage^[2] isolierten wir den at-Komplex (1) und klärten seine Struktur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie auf, die zum Zeitpunkt der früheren Publikation^[1] noch nicht zur Verfügung stand. Die Isolierung von (1) gelingt auf zwei Wegen: Tetramethylammonium-bromid fällt aus der wäßrigen Lösung des Natrium-Salzes (1), $M = Na$ ^[1], das schwer lösliche Tetramethylammonium-Derivat (1), $M = N(CH_3)_4$, Zers.-P. 154–155 °C, wird aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Günstiger ist es, den Komplex mit Tritylkali in Glykoldimethyläther^[3] herzustellen, wobei direkt das Kalium-Salz (1), $M = K$, Zers.-P.

139–141 °C, ausfällt. Nach der zweiten Methode haben wir analoge Komplexe von 1,2-Dideuterio-, 4,7-Di-tert.-butyl- und 5,6-Dichlor-acenaphthylen dargestellt^[1,4].

Das 1H -NMR-Spektrum^[5] von (1), $M = K$, zeigt für die aromatischen Protonen ein Multiplett bei $\tau = 2,6$ –3,4 und drei Absorptionen bei $\tau = 3,55$ ($J = 7$ Hz), 3,70 ($J = 8$ Hz) und 4,13 ($J = 7$ Hz) (je 1 H, wahrscheinlich H^4 , H^8 und H^3)^[6]. Außerdem erscheinen ein verbreitertes Singulett bei $\tau = 4,29$ (1 H, Halbwertsbreite ca. 5 Hz) sowie ein strukturloses breites Signal bei $\tau = 6,2$ (1 H)^[7]. Aufgrund des Vergleiches mit 1-Trityl-acenaphthen (1c), H statt $^-(C_6H_5)_3$ ^[1], [$\tau(H^1) = 4,55$; X-Teil eines ABX-Systems, *cis*-Kopplung $J_{AX} = 7,8$

Hz, *trans*-Kopplung $J_{BX} = 2,2 \text{ Hz}$ ^[8], analysiert nach AMX], ordnen wir das Singulett bei $\tau = 4,29$ dem Proton H^1 , das Signal bei $\tau = 6,2$ dem Proton zu, das sich an dem zum Bor α -ständigen Kohlenstoffatom befindet^[9].

Aus folgenden Gründen lassen sich diese Daten nur mit der Struktur (1c) vereinbaren:

1. Im Spektrum des Komplexes aus 1,2-Dideuterioacenaphthylen^[4] fehlen die Signale bei $\tau = 4,29$ (H^1) und 6,2. Ansonsten entspricht das Spektrum dem des nicht-deutierten Komplexes. Daraus folgt, daß das Signal bei $\tau = 6,2$ dem Proton H^2 zukommt und sich das Bor an C-2 des Acenaphthen-Systems befindet.

2. Das Spektrum des Komplexes aus 5,6-Dichloracenaphthylen^[1] ist dem von (1) sehr ähnlich [Multipl. bei $\tau = 2,3-3,4$; Dubletts bei $\tau = 3,46$ (H^4), $\tau = 3,84$ (H^8) und $\tau = 4,08$ (H^3), J jeweils 8 Hz^[6]; $\tau = 4,44$ (H^1), $\tau = 6,18$ (H^2)]. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Signale von H^5 und H^6 im Spektrum von (1c) innerhalb des breiten Aromaten-Multipletts erscheinen, so daß der Ersatz dieser beiden Wasserstoffe durch Chlor das Aussehen des Spektrums nicht wesentlich ändert.

3. Gleiches gilt für das Spektrum des Komplexes aus 4,7-Di-tert.-butylacenaphthylen^[1], in dem lediglich statt der drei Dubletts zwei Singulets bei $\tau = 3,77$ (3 H, vermutlich H^5 , H^6 und H^8) und $\tau = 4,06$ (H^3)^[6] auftreten. Weitere Signale: Multipl. bei $\tau = 2,3-3,5$; $\tau = 4,53$ (H^1), $\tau = 6,25$ (H^2), tert.-Butylresonanzen bei $\tau = 8,9$ und 9,0. Die Tatsache, daß sich ein solcher Komplex bildet, spricht schon allein gegen eine 1,4- oder 1,6-Addition, da der Eintritt des Triphenylborans in *ortho*-Stellung zu einer tert.-Butylgruppe wenig wahrscheinlich ist.

4. Der Befund, daß das Signal für H^1 im Spektrum von (1) keine großen Kopplungskonstanten zeigt, legt nahe, daß sich H^1 in *trans*-Stellung zu H^2 befindet^[8], d.h. es liegt eine *trans*-Addition des Tritylrestes und von Triphenylboran unter Bildung von (1c) vor.

Daraus folgt, daß die saure Hydrolyse von (1) zu (2) und Triphenylboran eine S_E2' -Reaktion ist. Da in einigen Fällen gezeigt werden konnte, daß bei derartigen Zersetzungen keine Allylverschiebung stattfindet^[10], liegt hier unseres Wissens der erste Fall vor, bei dem die Hydrolyse eines solchen Borat-Komplexes als 1,5- S_E2' -Spaltung aufzufassen ist^[12].

Arbeitsvorschrift:

In einem Schenkel eines Doppelschlenkrohres mit Fritte löst man unter N_2 0,9 g (3,7 mmol) Triphenylboran in 30 ml wasserfreiem Benzol und gibt dazu 0,57 g (3,7 mmol) Acenaphthylen in 100 ml wasserfreiem Äther. Nach 10 min Rühren werden schnell 17 ml einer 0,175 M Lösung von Triphenylmethylkalium in Glykoldimethyläther^[3] zugetropft, wobei sich unter Entfärbung (1c), $M = K$, abscheidet. Anschließend wird 12 Std. in dem im Vakuum abgeschmolzenen Doppelrohr unter Lichtausschluß gerührt, dann (1c) auf der Fritte abgesaugt und mehrmals mit aufdestilliertem Lösungsmittel gewaschen. Zersetzungspunkt des trockenen, licht- und luftempfindlichen (1c): 139–141 °C; Ausbeute: 1,6 g = 63 %.

Eingegangen am 29. November 1967 [Z 676]

[*] Prof. Dr. G. Wittig, Priv.-Doz. Dr. W. Tochtermann und cand. chem. B. Knickel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] G. Wittig, H. G. Reppe u. Th. Eicher, Liebigs Ann. Chem. 643, 47 (1961).

[2] Dieses Problem wurde auf der Robert A. Welch Foundation Conference (1965) eingehend diskutiert. Siehe dazu: Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conference, IX. Organometallic Compounds, Nov. 15–17, 1965. Houston, Texas, Kap. III, S. 36–45.

[3] H. O. House u. V. Kramar, J. org. Chemistry 27, 4146 (1962).

[4] B. M. Trost, J. Amer. chem. Soc. 89, 1847 (1967).

[5] Aufgenommen in $[D_6]$ -Aceton mit dem Varian HA 100. Dr. J. C. Jochims und Fräulein G. Taigel vom Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die

Aufnahme dieser Spektren. Alle mit Tritylkalium dargestellten Komplexe zeigten zusätzlich die Methylen- und Methylsignale des Glykoldimethyläthers bei $\tau = 6,54$ und 6,72, da die Verbindungen wechselnde Mengen, z.B. (1c) 2 mol, davon enthalten.

[6] Diese vermutete Zuordnung beruht darauf, daß H^3 wegen seiner Nachbarschaft zum Bor das Signal bei höchster Feldstärke zugeteilt wird. Außerdem konnte durch Spin-Entkopplung gezeigt werden, daß H^3 mit H^4 koppelt.

[7] Diese Verbreiterung ist wahrscheinlich auf den Einfluß des Bors zurückzuführen.

[8] Vgl. M. J. S. Dewar u. R. C. Fahey, Angew. Chem. 76, 320 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 245 (1964).

[9] Das über das Na-Salz dargestellte Tetramethylammonium-Salz (1), $M = N(CH_3)_4$, zeigt die gleichen Signale für den α -Teil des Moleküls. Es fehlen lediglich die Signale für Glykoldimethyläther. Dafür erscheint bei $\tau = 6,76$ das Singulett der $N(CH_3)_4$ -Protonen.

[10] G. Wittig u. D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957).

Dehydratisierung von gasförmigem [2-D]-2-Butanol an $CaSO_4$ ^[1]

Von P. Bautista, M. Hunger und H. Noller[*]

Allgemein wird angenommen, daß die Dehydratisierung eines gasförmigen Alkohols an einem festen Katalysator eine β -Eliminierung ist, doch fehlte dafür bisher ein Beweis. Wir haben die Dehydratisierung von 2-Butanol und [2-D]-2-Butanol an $CaSO_4$ (11 Stunden bei 150 °C unter 1 Torr Luft getempert) zwischen 270 und 420 °C mikrokatalytisch und massenspektroskopisch untersucht (Katalysatorvolumen: ca. 0,5 cm³ Pulver; Trägergas: Helium; Strömungsgeschwindigkeit: 40 ml/min; Massenspektrometer: CEC 21–620).

Der Umsatz von [2-D]-2-Butanol war im untersuchten Temperaturbereich im Mittel um 2 % geringer als der Umsatz des nicht deuterierten Alkohols. Die Aktivierungsenergie des deuterierten Butanols (10,9 kcal/mol) lag um rund 4 % über der des nicht deuterierten (10,5 kcal/mol). Das geringe Ausmaß – oder möglicherweise gänzliche Fehlen – des sekundären kinetischen Isotopieeffekts ist mit der Annahme einer β -Eliminierung im Einklang. Zwar würde man vielleicht einen etwas größeren Effekt, doch kaum mehr als 15 % erwarten.

Die Verteilung der primär gebildeten Butene beträgt bei 270 und 406 °C: 1-Buten: 23,5 bzw. 33,5 %; *trans*-2-Buten: 21,5 bzw. 26,5 %; *cis*-2-Buten: 55 bzw. 40 %. Wie bei ähnlichen Kontakteliminierungen bildet sich also mehr 2- als 1-Buten (Saytzeff-Regel), und das *cis*-Isomer überwiegt stark. Abweichend vom Bisherigen^[2] ist jedoch der relativ hohe Anteil des 1-Butens, der sogar den des *trans*-2-Butens übertrifft. Das thermodynamisch stabilste Buten (*trans*-2-Buten) ist somit primär am meisten benachteiligt. Der deuterierte und der nicht deuterierte Alkohol geben die gleiche primäre Buten-Verteilung.

90 % des im [2-D]-2-Butanol vorhandenen Deuteriums können in den Butenen nachgewiesen werden. Der Deuterium-Verlust verteilt sich auf die drei Butene wie folgt: *cis*-2-Buten 15 %; *trans*-2-Buten 8 %; 1-Buten 0 %. 1-Buten entsteht demnach durch eine reine β -Eliminierung



Bei den 2-Butenen ist eine partielle α -Eliminierung (mit anschließender Wasserstoff-Wanderung)



nicht auszuschließen. Vermutlich ist der Deuterium-Verlust aber durch die Struktur des intermediären Carbonium-Ions bedingt, das dann nicht einfach als klassisches Carbonium-Ion aufgefaßt werden dürfte.

Vielleicht sind die Unterschiede so zu deuten, daß die Bildung von 1-Buten rein konzertiert erfolgt, während die Eliminierung zu 2-Buten etwas $E1$ -Charakter hat, was durch die unterschiedliche Acidität der end- oder mittelständigen