

## Der *syn*- und *anti*-koplanare Ablauf bimolekularer olefin-bildender Eliminierungen

Von Jiri Sicher†<sup>[\*]</sup>

*Ältere Befunde führten zur Ansicht, bei bimolekularen olefin-bildenden Eliminierungen sei die Abspaltung aus anti-Stellung generell günstiger als die Abspaltung aus syn-Stellung. Nach neueren Untersuchungen kommen jedoch häufig, insbesondere wenn onium-Verbindungen als Substrate dienen, syn- und anti-koplanare Eliminierungen nebeneinander zum Zuge. Dabei führt dann im Normalfall der syn-Weg überwiegend zum trans-, der anti-Weg überwiegend zum cis-Olefin.*

### 1. Einleitung

Eine der wichtigsten Kenngrößen zur mechanistischen Beschreibung einer konzertierten<sup>[\*\*]</sup> Eliminierung ist der Torsionswinkel (Diederwinkel), den zwei bestimmte, von C<sup>α</sup> und C<sup>β</sup> ausstrahlende Bindungen im Übergangszustand der Reaktion miteinander einschließen. Grundsätzlich kann dieser Winkel jeden Wert zwischen 0 und 180° annehmen. Zahlreiche Untersuchungen an mono- und bicyclischen Ringsystemen haben jedoch erkennen lassen, daß die *anti*-koplanare (Diederwinkel 180°) und die *syn*-koplanare (Diederwinkel 0°) Anordnung von C<sup>α</sup>–X- und C<sup>β</sup>–H-Bindung im Übergangszustand einer HX-Abspal-

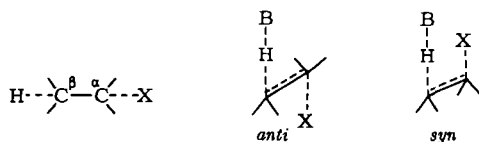
tung weitaus bevorzugt werden (Schema 1)<sup>[1–4]</sup>. Dies steht ganz im Einklang mit Erwartungen, die sich aus dem Prinzip der maximalen Orbitalüberlappung ergeben.

Welcher der beiden durch Koplanarität ausgezeichneten Prozesse, *syn*- oder *anti*-Eliminierung, kann sich nun aber letztlich durchsetzen<sup>[\*\*\*]</sup>? Bis vor kurzem schien Einmütigkeit darüber zu herrschen, daß ein Molekül – sofern es die Wahl hat – die Eliminierung grundsätzlich lieber in einer durch einen Diederwinkel von 180° statt in einer durch einen Diederwinkel von 0° gekennzeichneten Konformation abwickelt.

### 2. Argumente zugunsten einer Bevorzugung der *anti*-Eliminierung

#### 2.1. Theoretische Überlegungen

Der Vorrang der *anti*- gegenüber der *syn*-Eliminierung könnte lediglich konformative Unterschiede widerspiegeln: Bei der *syn*-Eliminierung stehen die von C<sup>α</sup> und C<sup>β</sup> ausgehenden Bindungen – zumindest näherungsweise – ekliptisch (verdeckt), wogegen die *anti*-Eliminierung eine gestaffelte Bindungsausrichtung zuläßt. Solange der Übergangszustand noch Merkmale der Ausgangsverbindung enthält (Doppelbindung erst teilweise ausgebildet!), sollte die *anti*-koplanare Anordnung deshalb energieärmer als die *syn*-koplanare sein. Ein Geschwindigkeitsvorsprung der *anti*-Eliminierung von maximal 10<sup>2</sup> bis 10<sup>3</sup> läßt sich



Schema 1.

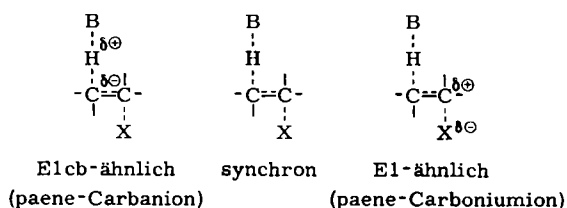
[\*] Prof. Dr. J. Sicher, verstorben am 8. Sept. 1970, zuletzt: Institut de Chimie Organique de l'Université CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Übersetzt und stellenweise kommentiert von Priv.-Doz. Dr. Manfred Schlosser Organisch-Chemisches Institut der Universität 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7, und Institut für experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungszentrum, Heidelberg

[\*\*] „Konzertiert“ bedeutet: hier werden zwei (oder mehrere) Bindungen *simultan* gelöst (oder geschlossen), so daß keine (z. B. Carboniumion- oder Carbanion-) Zwischenstufe durchlaufen wird. „Synchron“ ist ein Spezialfall von „konzertiert“: Das Ausmaß, in dem zwei aufzuebende Bindungen gelöst (oder zwei zu knüpfende Bindungen hergestellt) sind, ist in jeder Phase der Reaktion genau gleich („Im-Gleichschritt-Marsch“, Huisgen).

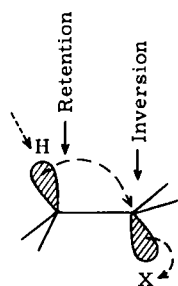
[\*\*\*] Diese Diskussion bezieht sich nur auf bimolekulare Reaktionen: wenn die Austrittsgruppe als interne Base fungiert, muß es sich um *syn*-Eliminierungen handeln. Übersicht siehe [5].

aus diesen Konformationsunterschieden abschätzen<sup>[6]</sup>. Bei den nicht-synchronen, wenngleich immer noch konzentrierten E1-ähnlichen (*paene*-Carboniumion-)<sup>[7]</sup> und E1cb-ähnlichen (*paene*-Carbanion-)<sup>[7]</sup> Eliminierungen (Schema 2) sollte die Diskriminierung des *syn*-Prozesses wegen des schwächeren Doppelbindungscharakters des Übergangszustandes und der daraus resultierenden gesteigerten konformativen Beweglichkeit abnehmen<sup>[6]</sup>.



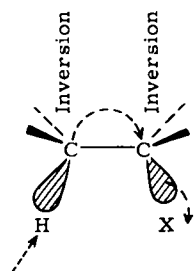
Schema 2.

Eine alternative Betrachtungsweise stellt stereoelektronische Aspekte in den Mittelpunkt<sup>[8-11]</sup>. Die  $\beta$ -Eliminierung wird hierbei als Kombination einer „nucleophilen Substitution an C <sup>$\alpha$</sup> “ (seitens der Elektronen der C <sup>$\beta$</sup> -H-Bindung) und einer „elektrophilen Substitution an C <sup>$\beta$</sup> “ (seitens der Elektronenlücke an C <sup>$\alpha$</sup> ) aufgefaßt. Während für S<sub>N</sub>2-Reaktionen Konfigurationsumkehr typisch ist, neigen elektrophile Substitutionen zu Konfigurationserhaltung. Mit einer solchen Auffassung der Eliminierung als intramolekularer Substitution gelangt man dann zwanglos zum *anti*-Prozeß (Schema 3).



Schema 3.

In einer wichtigen Ergänzung wies Ingold 1962 auf die Möglichkeit hin<sup>[11]</sup>, es könne sich bei einem Voraussilen der Bindungspreisgabe an C <sup>$\beta$</sup>  (E1cb-ähnliche Reaktion) dort der Elektronenüberschuß auch *beiderseits* der künftigen Doppelbindungsebene ausbreiten. Damit wäre die Voraussetzung für eine S<sub>E</sub>2-Reaktion an C <sup>$\beta$</sup>  mit Inversion und somit für *syn*-Stereospezifität geschaffen (Schema 4).



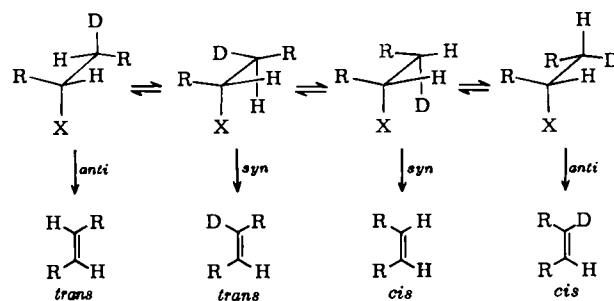
Schema 4.

Quantenchemische Behandlungen des Problems<sup>[12-15]</sup> – wenngleich manchmal unter Zuhilfenahme konformationsanalytischer Argumente – räumen im allgemeinen der *anti*-Eliminierung den Vorrang vor der *syn*-Eliminierung ein. Zum gleichen Schluß führt auch die Anwendung des „Prinzips der kleinsten Bewegung“<sup>[16]</sup>. Für E1cb-Reaktionen läßt sich dagegen die umgekehrte Rangfolge vorhersehen<sup>[15]</sup>.

## 2.2. Experimentelle Ergebnisse

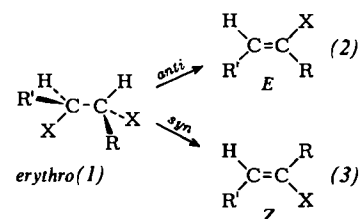
### 2.2.1. Offenkettige Verbindungen

Richtungsweisend für das Studium der Stereochemie von Eliminierungen wurden Untersuchungen an 2-Butylbromid und 2-Butyl-tosylat<sup>[17,18]</sup>. Durch Verwendung mono- $\beta$ -deutrierter Derivate bekannter Konfiguration gelang es, aus dem Isotopengehalt des olefinischen Reaktionsproduktes unmittelbar den stereochemischen Ablauf der Eliminierung abzulesen (Schema 5). Wie es sich dabei herausstellte, werden Bromwasserstoff bzw. Toluolsulfonsäure durch Kaliumäthanolat in Äthanol ausschließlich in einer *anti*-Eliminierung abgespalten<sup>[9]</sup>.



Schema 5.

Die stereochemische Analyse des Eliminierungsverlaufes wird einfacher, wenn das Substrat auch ohne Isotopenmarkierung in diastereomeren Formen auftritt. So liefert etwa ein *erythro*-Dihalogenid des Typs (1a) (R=R'=Alkyl, X=Halogen) entweder *Z*- oder *E*-Vinylhalogenid (2a) bzw. (3a), je nachdem, ob Halogenwasserstoff aus *syn*- oder *anti*-koplanarer Stellung abgespalten wird (Schema 6).



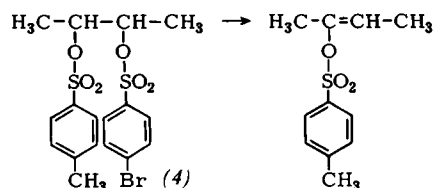
Schema 6.

Nach der Behandlung von *erythro*-2,3-Dichlor-pentan (1b) (R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl) und homologer *erythro*-(gegebenenfalls *meso*-)konfigurierter *vic*-Dichloralkane mit

[\*] Bei der Aufklärung der HBr-Eliminierung wurde der umgekehrte Weg beschritten: Aus den Versuchsergebnissen wurden unter Annahme der *trans*-Route die relativen Konfigurationen von D und Br in den Reaktanten sowie deren konfigurationsmäßige Reinheit abgeleitet. Die Ergebnisse untermauern die getroffene Annahme.

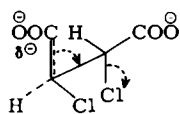
Kaliumhydroxid in n-Propanol wurden lediglich die zugehörigen *E*-Vinylchloride (2), also die Produkte der *anti*-Eliminierung, aufgefunden<sup>[19]</sup>.

Auch die Abspaltung von *p*-Brombenzolsulfonsäure aus den beiden diastereomeren 2-Brosyloxy-3-tosyloxy-butanen (4) [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/50-proz. wäßriges Dioxan] verläuft offenbar stereospezifisch im Sinne streng vorherrschender *anti*-Eliminierung<sup>[20]</sup>.



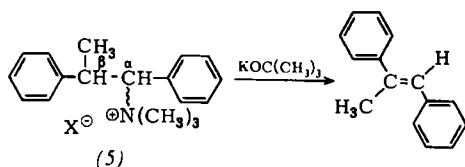
Freilich ist bei älteren Befunden mitunter Vorsicht angebracht. Mit modernen analytischen Hilfsmitteln ließ sich beispielsweise zeigen, daß die HBr-Ablösung aus *erythro*-4,5-Dibrom-octan unter der Einwirkung von heißem Piperidin nicht, wie vorher angenommen<sup>[21]</sup>, zu reinem 4-Brom-*cis*-4-octen (*E*-Isomer), sondern daneben auch zu 15% des *Z*-Isomers führt<sup>[22][\*]</sup>.

Darüber hinaus sind seit langem zwei Fälle stereokonvergenter Eliminierung bekannt. *meso*- und *dl*- $\alpha,\alpha$ -Dichlorbernsteinsäure werden beide von wäßriger Natronlauge in Chlormaleinsäure übergeführt. Für die Umsetzung der *meso*-Verbindung wird ein besonderer, konzertierter, aber nicht-synchroner, E1cb-ähnlicher Mechanismus mit annähernd *syn*-koplanarer Ausrichtung diskutiert. Im Übergangszustand soll sich der Ladungsüberschuß vorwiegend an der Carboxylat-Gruppe aufhalten. Somit würde das Elektronenpaar, welches das Chlor-Atom aus seiner Bindung zum Kohlenstoff verdrängt, mehr aus der Richtung des Carboxylat-Restes – also doch *anti*-koplanar! – als aus der Richtung des sich ablösenden Wasserstoff-Atoms her angreifen (Schema 7)<sup>[23–25]</sup>.



Schema 7.

Ebenso entsteht aus *erythro*- und *threo*-(1,2-Diphenylpropyl)trimethylammonium-Salz (5) mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol das gleiche Olefin-Isomer, nämlich das  $\alpha$ -Methyl-*trans*-stilben<sup>[25]</sup>.



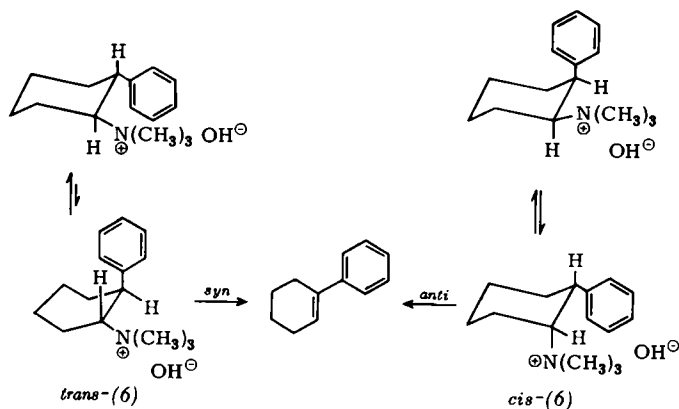
[\*] Einer unveröffentlichten Untersuchung zufolge (J. Sicher u. J. L. Schwitzguebel, Universität Lausanne 1970) scheint das *Z*-Isomer jedoch nicht unmittelbar durch *syn*-Eliminierung, sondern nachträglich durch teilweise Isomerisierung des *E*-Isomers zu entstehen.

Die beiden Diastereomere unterziehen sich nahezu gleich schnell der Reaktion. Daraus schloß man auf das Vorliegen eines E1cb-Mechanismus: der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bestünde in der Deprotonierung an C<sup>β</sup>. Alternativ wurde eine rasche Epimerisierung an C<sup>α</sup> diskutiert. Eine nachträgliche Veränderung des Reaktionsproduktes ließ sich hier – wie in gleichgelagerten Fällen – durch einen einfachen Blindversuch ausschließen:  $\alpha$ -Methyl-*cis*-stilben wurde unter den Reaktionsbedingungen nicht isomerisiert<sup>[26]</sup>.

Bezeichnenderweise wird mit dem Solvens/Base-System Natriumäthanolat/Äthanol die Stereospezifität zurückgewonnen: *threo*-(5) gibt  $\alpha$ -Methyl-*trans*-stilben, *erythro*-(5) gibt  $\alpha$ -Methyl-*cis*-stilben; das Reaktivitätsverhältnis  $k_{\text{threo}}/k_{\text{erythro}}$  beträgt jetzt 57. Der *anti*-Prozeß kommt auch bei Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol wieder zum Zuge, wenn 1,2-Diphenyl-propylchlorid oder -bromid (5), Cl bzw. Br statt N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, als Substrat verwendet werden<sup>[26]</sup>.

## 2.2.2. Cyclohexyl-Verbindungen

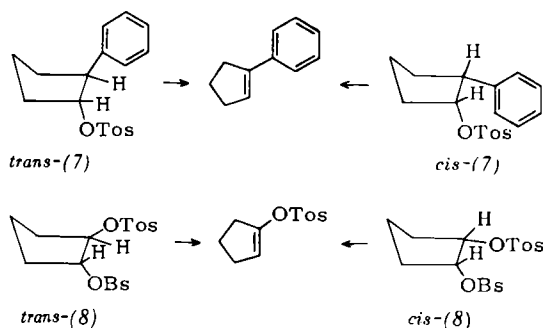
*trans*-2-Phenylcyclohexyl-trimethylammonium-hydroxid (6) wird ebenso wie das analoge *cis*-Isomer, wenngleich 140-mal langsamer<sup>[30]</sup>, in 1-Phenyl-cyclohexan übergeführt<sup>[27–29]</sup>.



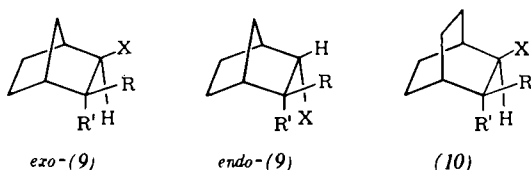
Die geringere Reaktivität von *trans*-(6) könnte bedeuten, daß die *syn*-Eliminierung generell ungünstiger als die *anti*-Eliminierung ist. Der Einfluß anderer wichtiger Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit darf jedoch nicht übersehen werden. Während die *trans*-diaxiale Anordnung in einer der beiden Sessel-Konformationen von *cis*-(6) ideale Voraussetzungen zur *anti*-Eliminierung schafft, läßt sich eine – perfekt oder annähernd – *syn*-koplanare Ausrichtung der abzusplittenden Liganden nur in einer wannen-ähnlichen Konformation bewerkstelligen. Das Umlappen der Sessel- in die sterisch unvorteilhaftere Wannen-Form muß aber mit Energieaufwand bezahlt werden, wenn auch die Energiedifferenz im Falle der Verbindung *trans*-(6) und ähnlicher, zur *syn*-Eliminierung befähigter Systeme<sup>[31,32]</sup> geringer als beim unsubstituierten Cyclohexan selbst zu veranschlagen ist, weil ja die *gauche*-ständigen, voluminösen Liganden [z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in *trans*-(6)] das Sessel-Konformer im Vergleich zum Wannen-Konformer destabilisieren<sup>[33]</sup>.

### 2.2.3. Cyclopentyl-, Bicycloheptyl- und Bicyclooctyl-Verbindungen

Im fünfgliedrigen Ring können *cis*-ständige Liganden sehr leicht einen Diederwinkel von  $0^\circ$  einnehmen, hingegen *trans*-ständige nur schwer einen Diederwinkel von  $180^\circ$  erreichen<sup>[1]</sup>. In der Tat lassen sich zahlreiche bimolekulare *syn*-Eliminierungen an Systemen mit fünfgliedrigen Ringen beobachten. Beispielsweise spalten beide *trans*-Isomere (8)<sup>[20]</sup> und (7)<sup>[34]</sup> mit Trimethylamin in wäßrigem

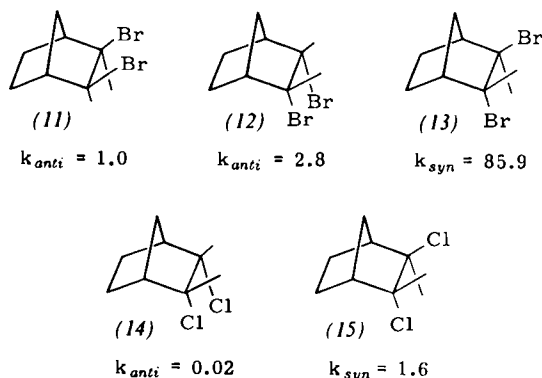


Dioxan bzw. Kalium-*tert*.-butanolat in *tert*.-Butanol glatt *p*-Brombenzolsulfonsäure bzw. *p*-Toluol-sulfonsäure ab. Allerdings werden die zur *anti*-Eliminierung befähigten *cis*-Isomere 1.3-mal bzw. 9.1-mal rascher umgesetzt.



Tatsächlich ist die *syn*-koplanare Abspaltung im Bicyclo[2.2.1]heptyl-System der Regelfall, wenn die anionische Austrittsgruppe X die *exo*-Stellung einnimmt. Die entsprechenden *endo*-Derivate [*endo*-(9)] bedienen sich dagegen der *anti*-Eliminierung, und zwar ungeachtet der bei einem Diederwinkel von  $120^\circ$  ungünstigen Ausgangssituation. Offenbar ist der *endo*-ständige Wasserstoff, der für die *syn*-Eliminierung benötigt würde, aufgrund sterischer Hinderung des Basenzutritts oder sonstiger Faktoren zu „reaktionsträge“.

Aus den Daten der Tabelle 1 lassen sich noch weitere interessante Schlußfolgerungen ableiten: Die Neigung zur *syn*-Eliminierung ist im Bicyclooctyl-System (10) etwas größer als im Bicycloheptyl-System (9). Die Neigung zur *syn*-Eliminierung geht geringfügig bzw. scharf zurück, wenn Halogen oder Tosylat statt des Trimethylammonio-Restes als anionische Austrittsgruppe fungiert. Die Neigung zur *syn*-Eliminierung verringert sich außerdem mit wachsender Polarität des Lösungsmittels.



Schema 8.

Tabelle 1. Sterischer Verlauf der Eliminierung aus  $\beta$ -deuterium-markierten Bicyclo[2.2.1]heptyl- (9) und Bicyclo[2.2.2]octyl-Derivaten (10).

Gerüst und Subst.	Base und Lösungsmittel	<i>syn</i> : <i>anti</i>	Lit.
R    R'    X			
<i>exo</i> -(9)			
D    H $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ [a]	$\text{OH}^-$ , „trocken“ [a]	100: 0	[35]
D    H $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ [a]	$\text{OH}^-$ , „naß“ [a]	100: 0	[36]
H    D    Cl	3-Methylpentanolat, 3-Methylpentanol	98: 2	[37]
D    H    Br	3-Methylpentanolat, 3-Methylpentanol	98: 2	[36]
H    D    OTos	3-Methylpentanolat, <i>p</i> -Cymol	65: 35	[36]
H    D    OTos	3-Methylpentanolat, 3-Methylpentanol	18: 72	[36]
<i>endo</i> -(9)			
D    H    Cl	3-Methylpentanolat, 3-Methylpentanol	0: 100	[37, 38]
<i>exo</i> -(10)			
D    H $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ [a]	„trocken“ [a]	100: 0	[39]
D    H    OTos	<i>tert</i> .-Butanolat, DMF	33: 67	[40]
H    D    OTos	<i>tert</i> .-Butanolat, DMF	87: 13	[40]
D    H    OTos	<i>tert</i> .-Butanolat, Benzol	83: 17	[40]
H    D    OTos	<i>tert</i> .-Butanolat, Benzol	95: 5	[40]

[a] „Trocken“ und „naß“ beziehen sich auf die Zersetzung bei  $50^\circ\text{C}/10^{-7}$  Torr bzw. ca.  $110^\circ\text{C}/\text{ca. } 60$  Torr.

Derivate des Bicyclo[2.2.1]heptans (9) und Bicyclo[2.2.2]octans (10) sollten der *syn*-Eliminierung besonders günstige Voraussetzungen bieten können. Sie wurden unter diesem Aspekt ausgiebig untersucht (Tab. 1).

[\*] Daß jedoch die Möglichkeit besteht, beweist die Existenz des *trans*-Hydrindan(Perhydroindan)-Skelettes.

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff mit Natriumpentanolat in Pentanol aus den 2,3-Dihalogenbornanenen (11)–(15)<sup>[41, 42]</sup> gehorcht den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Außerdem ist zu erkennen, daß die Dichloride mehr als die Dibromide zur *syn*-Eliminierung neigen. In Schema 8 sind die relativen Geschwindigkeiten dieser Eliminierungen zusammengestellt.

### 2.3. Zusammenfassung:

#### Der Stand der Untersuchungen bis 1966

Theoretische Überlegungen sprachen für eine allgemeine Bevorzugung der *anti*-Eliminierung, wenn auch das Auftreten echter bimolekularer *syn*-Eliminierungen als möglich erkannt wurde.

Die verfügbaren experimentellen Befunde schienen völlig im Einklang mit der herrschenden Meinung, bei freier Wahl werde jedes beliebige System lieber den Weg der *anti*- als den der *syn*-Eliminierung einschlagen. Die *syn*-Eliminierung sollte also nur bei wenig flexiblen Verbindungen, die keine *anti*-koplanare Anordnung der abzuspaltenden Liganden zulassen, zum Zuge kommen.

Übersehen wurde aber weitgehend, daß ein großer Teil der untersuchten Modell-Verbindungen keine schlüssigen Aussagen zuließ. Die Derivate des Cyclopentans, Bicycloheptans und Bicyclooctans, die *syn*-Eliminierungen begünstigen, sind gleichsam das Gegenstück zu den Cyclohexan-Derivaten, in welchen die *anti*-Eliminierung konformativ unterstützt wird. Beide Klassen von Modell-Verbindungen sind ungeeignet, um die Frage nach der generellen Bevorzugung einer der beiden Eliminierungsarten allgemeingültig zu beantworten.

Unberücksichtigt blieben noch einige andere wichtige Gesichtspunkte. Vor allem wurde meistens kein Zusammenhang zwischen der relativen thermodynamischen Stabilität *cis*- und *trans*-isomerer Olefine und ihrer relativen Bildungsgeschwindigkeit in einer Eliminierungsreaktion hergestellt<sup>[43]</sup>.

### 3. Neuere Untersuchungen:

#### Häufiges Auffinden von *syn*-Eliminierungen

##### 3.1. Ringgröße/Reaktivitäts-Profile von Eliminierungen aus Cycloalkan-Derivaten

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ringgröße innerhalb einer homologen Reihe cyclischer Verbindungen vermittelt nützliche mechanistische und stereochemische Einblicke<sup>[44-49]</sup>. Durch Vergleich ihres „Ringgröße/Reaktivitäts-Profiles“ mit den Profilen von Modellreaktionen läßt sich eine Reaktion einem bestimmten mechanistischen Typus zuordnen. Dem Vergleich liegt natürlich die Annahme zugrunde, mechanistisch ähnliche Reaktionen zeichneten sich auch durch ähnliche Ringgröße/Reaktivitäts-Profile aus.

Auf dem Gebiet bimolekularer Eliminierungen wurden erstmals die Ringgröße/Reaktivitäts-Profile des baseninduzierten Abbaus von Cycloalkyl-trimethylammonium-Salzen (16) gemessen<sup>[50-53]</sup>. Abbildung 1 zeigt ein Beispiel.

Als erstes fällt der markante Unterschied zwischen den Reaktivitätsprofilen der *cis*- und der *trans*-Cycloalken-Bildung auf. Wenn es richtig ist, gleichartige Profile für Reaktionen zu erwarten, die im wesentlichen dieselben stereochemischen Merkmale besitzen<sup>[44]</sup>, muß auch die umgekehrte Argumentation zutreffen: Die Bildung von *cis*- und *trans*-Cycloalken scheint demnach – zumindest in

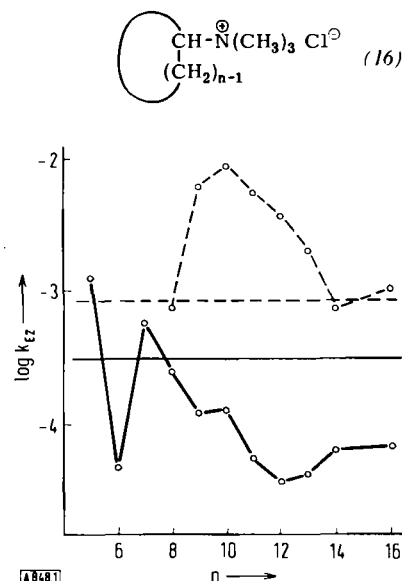


Abb. 1. Einfluß der Ringgröße  $n$  auf die Bildungsgeschwindigkeit  $k_{E2}$  von *cis*- und *trans*-Cycloalkenen bei Behandlung von Cycloalkyl-trimethylammonium-chloriden (16) mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol bei 55°C [50, 51].  
---: *trans*-Cycloalkene, —: *cis*-Cycloalkene.

stereochemischer Hinsicht – verschiedenen Mechanismen zu gehorchen.

Eine analoge Untersuchung des Ringgröße/Reaktivitäts-Profiles (Abb. 2) der Aminoxid-Thermolyse (Cope-Eliminierung), deren *syn*-koplanarer Ablauf unbestritten ist, erlaubt weitergehende Aussagen.

Die Profile der *trans*-Cycloalken-Bildung aus Ammonium-Salzen und aus Aminoxiden sind nahezu deckungsgleich. Folglich muß es sich beide Male um eine *syn*-Eliminierung handeln. Umgekehrt haben die beiden Profile der *cis*-Cycloalken-Bildung völlig verschiedene Gestalt. Der Abbau der Ammonium-Verbindung zu *cis*-Olefinen scheint somit im

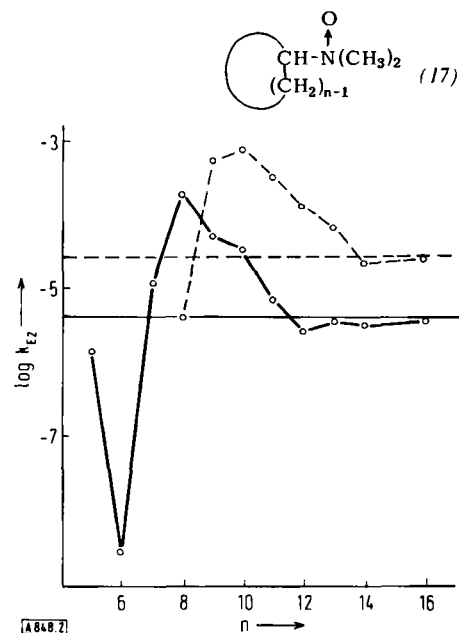


Abb. 2. Einfluß der Ringgröße  $n$  auf die Bildungsgeschwindigkeit  $k_{E2}$  von *cis*- und *trans*-Cycloalkenen aus Cycloalkyl-dimethylaminoxiden (17) in tert.-Butanol bei 20.6°C [54].  
---: *trans*-Cycloalkene; —: *cis*-Cycloalkene.

*anti*-Prozeß abgewickelt zu werden<sup>[50, 54–57]</sup>. Damit wurde nicht nur die „verleugnete“ *syn*-Eliminierung als weit verbreitet erkannt, sondern darüber hinaus eine unerwartete mechanistische Zweigleisigkeit aufgedeckt. Freilich vermögen die Ringgröße/Reaktivitäts-Profile keine Auskunft darüber zu geben, ob sich die *cis*-Olefine nur überwiegend oder aber ausschließlich durch *anti*-Eliminierung bilden, und ebenso, in welchem Ausmaß sich die *trans*-Olefine bei ihrer Entstehung der *syn*-Eliminierung bedienen.

Die Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Base/Solvens-Systeme – insgesamt elf Kombinationen! – erbrachte keine grundlegenden Abweichungen. Nach orientierenden Versuchen fügen sich auch Cycloalkyl-dimethylsulfonium-Salze gut in das für die Ammonium-Verbindungen entworfene Bild ein<sup>[52, 53]</sup>.

Dagegen folgt die Bromwasserstoff-Abspaltung aus Cycloalkyl-bromiden, soweit sie zu *trans*-Cycloalkenen führt, nur dann – ausschließlich oder vorwiegend – der *syn*-Route, wenn Kalium-*tert*.-butanolat als Base und *tert*.-Butanol oder Benzol als Lösungsmittel verwendet werden<sup>[58, 59]</sup> (Abb. 3). Mit Kaliumäthanolat in Äthanol oder Kalium-*tert*.-butanolat in Dimethylformamid werden stark abweichende Reaktivitätsprofile verzeichnet, so daß hier wohl der *syn* → *trans*-Prozeß, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielt.

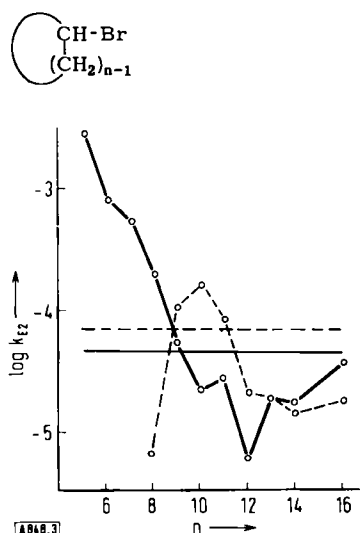


Abb. 3. Auftragung von  $\log k_{E2}$  der Bildung von *cis*- und *trans*-Cycloalkenen aus Cycloalkylbromiden und Kalium-*tert*.-butanolat in *tert*.-Butanol bei 82.5°C gegen die Ringgrößen. Die waagerechten Linien deuten die Bildungsgeschwindigkeit von *cis*- und *trans*-4-Nonen aus 5-Brom-nonan an.

---: *trans*-Cycloalkene; —: *cis*-Cycloalkene [59].

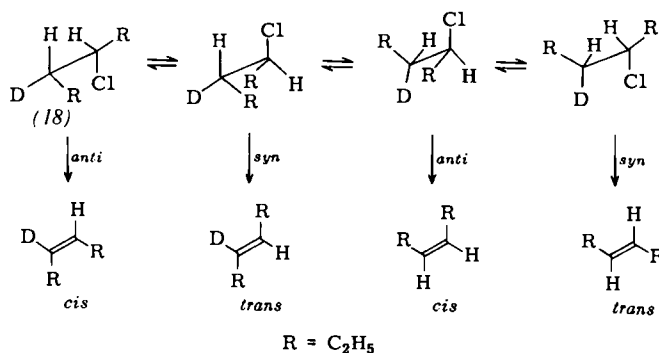
Für die *cis*-Cycloalken-Bildung scheint auch mit Cycloalkylbromiden als Ausgangsverbindungen die *anti*-Eliminierung obligatorisch zu sein, und zwar ganz unabhängig von den Reaktionsbedingungen.

### 3.2. Untersuchungen mit deuterium-markierten, diastereomeren Substraten

Wie bereits erwähnt (Abschnitt 2.1.1), können durch gezielte Deuterium-Markierung die Anteile der konkurrierenden Prozesse *syn* → *cis*, *anti* → *cis*, *syn* → *trans* sowie

*anti* → *trans* an der Gesamtumsetzung genau bestimmt werden. Dazu müssen beide isomere Olefine getrennt isoliert und ihr Deuterium-Gehalt analysiert werden<sup>[\*]</sup>.

Zu halb-quantitativen Aussagen kann man auf einfachere Weise gelangen. Es genügt dazu, die Isomerenverhältnisse bei der Eliminierung aus nicht-deutertem und diastereomer-einheitlich deuteriertem Substrat zu vergleichen. Wenn etwa [4-D]-*threo*-3-Hexylchlorid (18) praktisch den gleichen Anteil *trans*-3-Hexen im Vergleich zu dem nebenher entstehenden (*cis*- und *trans*-)2-Hexen liefert wie „leichtes“ 3-Hexylchlorid, dann darf man daraus schließen, daß HCl und nicht DCl abgespalten, also der *anti*-Prozeß betätigt worden ist. Würde dagegen die Deuterierung den Anteil des *trans*-3-Hexens vermindern, so wäre daran Abspaltung von Deuteriumchlorid und zugleich *syn*-koplanare Eliminierung erkenntlich.



So ist also unmittelbar aus der Produktzusammensetzung das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit von *trans*-3-Hexen aus nicht-deutertem und mono-deutertem Hexylchlorid zugänglich. Dieser Quotient ist ein *scheinbarer* kinetischer Isotopeneffekt<sup>[60][\*\*]</sup>.

#### 3.2.1. Cycloalkyl-onium-Verbindungen

Der Abbau von selektiv deuteriertem Cyclooctyl-trimethylammonium-hydroxid (16a),  $n=8$ <sup>[61, 62]</sup>, und selektiv deuterierten Tetramethylcyclodecyl-trimethylammonium-Salzen (19)<sup>[63, 64]</sup> bestätigt die sich auf Ringgröße/Reaktivitäts-Profile stützenden Ergebnisse (Tab. 2 bzw. 3). *trans*-Cycloocten und 5,5,8,8-Tetramethyl-*trans*-cyclodec-1-en entstehen ausschließlich durch *syn*-Eliminierung.

Mit der gleichen Technik ließ sich der stereochemische Verlauf der Bildung von *cis*-Cycloalkenen mit niedriger und mittlerer Anzahl Ringglieder aufklären (Tab. 2). Cyclobuten entsteht bei der Pyrolyse von Cyclobutyl-onium-Verbindungen erwartungsgemäß überwiegend durch *syn*-Eliminierung<sup>[65]</sup>. Cyclopenten wird aus der Ammonium-Verbindung mit Kalium-*tert*.-butanolat in *tert*.-Butanol oder durch Thermolyse in Wasserdampf bei 190°C („nasses Verfahren“) weitgehend im Sinne einer *anti*-Eliminierung freigesetzt<sup>[66]</sup>; bei der „nassen“ Thermolyse bei 110°C sol-

[\*] Sekundäre Isotopeneffekte müssen und dürfen bei diesem Vorgehen unberücksichtigt bleiben.

[\*\*] Der „scheinbare“ kinetische Isotopeneffekt  $(k_H/k_D)_{app}$ , der aus der Produktzusammensetzung errechnet wird, stimmt nur dann mit dem wahren Deuterium-Isotopeneffekt  $k_H/k_D$  überein, wenn die Reaktion ausschließlich den *syn*- oder ausschließlich den *anti*-Weg wählt und außerdem Deuterium abgespalten wird. Erst wenn man den Deuterium-Gehalt in den Produkten kennt, kann der „wahre“ Isotopeneffekt berechnet werden.

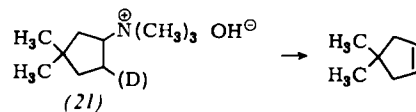
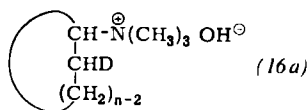


Tabelle 2. Sterischer Verlauf der Bildung von *cis*- und *trans*-Cycloalkenen aus  $\beta$ -deuterium-markierten Cycloalkyl-trimethylammonium-Basen (16a).

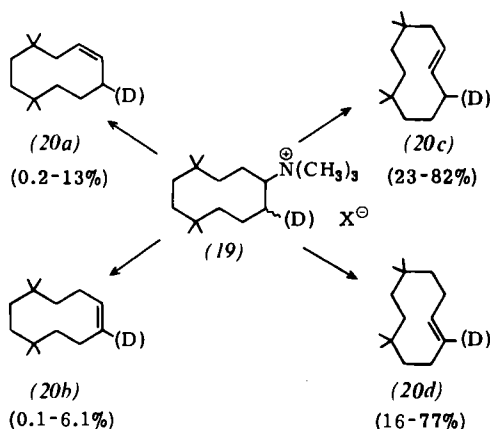
(16a) n [a]	Reaktionsbedingungen [b]	<i>cis</i> -Olefin		<i>trans</i> -Olefin		Lit.
		D <sub>1</sub> (%) [c]	<i>syn:anti</i> [d]	D <sub>1</sub> (%) [c]	<i>syn:anti</i> [d]	
4, <i>cis</i>	„trocken“	69	90: 10	—	—	[65]
5, <i>cis</i>	„naß“	86	46: 54	—	—	[65]
5, <i>cis</i>	in H <sub>2</sub> O, 190°C	98	<10: >90	—	—	[66]
5, <i>cis</i>	K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol, 70°C	95	<15-20: >80-85	—	—	[66]
6, <i>cis</i>	„naß“	99	4: 96	—	—	[65]
6, <i>cis</i>	in H <sub>2</sub> O, 190°C	100	0:100	—	—	[67]
7, <i>cis</i>	„trocken“	89	37: 63	—	—	[65]
	„naß“	91	31: 69	—	—	[65]
8, <i>cis</i>	„trocken“	85		100		
8, <i>trans</i>	„trocken“	89	51: 49	66	100:1	[61, 62]

[a] *trans* und *cis* beziehen sich auf die Stellung von N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und D.

[b] „Trocken“ und „naß“ beziehen sich auf die Zersetzung bei 50°C/10<sup>-7</sup> Torr bzw. ca. 110°C/ca. 60 Torr.

[c] Deuterium-Gehalt massenspektrometrisch an den isolierten Olefinen bestimmt und für unvollständige Deuterierung von (16a) korrigiert.

[d] Aus dem Deuterium-Gehalt unter Annahme von (k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub>)<sub>syn</sub> = 1.84 berechnet.



Cyclohexyl-ammonium-hydroxide werden unter pyrolytischen Bedingungen mit einem Anteil von wenigstens 96% durch *anti*-Eliminierung zerlegt<sup>[65, 67]</sup>. Dagegen entstehen (*cis*)-Cyclohepten und *cis*-Cycloocten aus den entsprechenden onium-Hydroxiden zu 34 bzw. 51% im Sinne des *syn*-Mechanismus<sup>[65]</sup>. Allerdings fehlen noch Befunde über den sterischen Ablauf der Eliminierung in *homogener* Lösung.

Das zehngliedrige *cis*-Cycloolefin (20b) entsteht unter der Einwirkung von Natriummethanolat in Methanol aus (19) praktisch ausschließlich durch *anti*-Eliminierung (Tab. 2). Leider konnte die Untersuchung nicht auch auf solche Base-Solvens-Systeme ausgedehnt werden, die *syn*-

Tabelle 3. Sterischer Verlauf der Bildung von *cis*- und *trans*-Tetramethylcyclodecenen (20b) bzw. (20c) aus den Tetramethylcyclodecyl-trimethylammonium-Verbindungen (19) [63, 64].

(19) [a]	Reaktionsbedingungen	<i>cis</i> -Olefin (20b)			<i>trans</i> -Olefin (20c)		
		(k <sub>H</sub> /k <sub>D</sub> ) <sub>app</sub> [b]	D <sub>1</sub> (%) [c]	ster. Verlauf	(k <sub>H</sub> /k <sub>D</sub> ) <sub>app</sub> [b]	D <sub>1</sub> (%) [c]	ster. Verlauf
<i>cis</i>	„trocken“ [d]	—	—	—	1.3	100	<i>syn</i>
<i>trans</i>	„trocken“ [d]	—	—	—	3.9	0	<i>syn</i>
<i>cis</i>	K-Methanolat in Methanol	1.0	—	<i>anti</i>	1.1	100	<i>syn</i>
<i>trans</i>	K-Methanolat in Methanol	3.6	—	<i>anti</i>	2.7	0	<i>syn</i>
<i>cis</i>	K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol	—	—	—	1.2	100	<i>syn</i>
<i>trans</i>	K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol	—	—	—	3.3	0	<i>syn</i>
<i>cis</i>	K-tert.-Butanolat in DMSO	—	—	—	1.1	100	<i>syn</i>
<i>trans</i>	K-tert.-Butanolat in DMSO	—	—	—	3.7	0	<i>syn</i>

[a] *trans* und *cis* beziehen sich auf die Stellung von N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und D.

[b] Bestimmt durch Vergleich der Zusammensetzung des Olefingemisches aus deuteriertem und nicht deuteriertem (19) [60].

[c] Deuterium-Gehalt massenspektrometrisch an den isolierten Olefinen bestimmt und für unvollständige Deuterierung von (19) korrigiert.

[d] Zersetzung bei 50°C/10<sup>-7</sup> Torr, X = OH.

len sich jedoch *syn*- und *anti*-koplanare Abspaltung einigermaßen die Waage halten<sup>[65]</sup>.

Der thermische Abbau von 3,3-Dimethylcyclopentyl-trimethyl-ammonium-hydroxid (21) zu 4,4-Dimethyl-cyclopenten folgt, wie die Isotopenmarkierung verrät, zu 76% der *syn*-Route<sup>[65]</sup>. Die Abweichung gegenüber der Stammverbindung erscheint wegen der 1,3-Anordnung der Methyl-Gruppen und des sperrigen Ammonio-Restes verständlich.

Prozesse begünstigen, weil dann die Ausbeuten an Cycloolefin (20b) auf unter 2% absinken. Daraus läßt sich zumindest erkennen, daß die *syn* → *cis*-Reaktion bei Cyclo-decyl-Systemen allenfalls langsam abläuft<sup>[\*]</sup>.

[\*] Für das Zehnrings-System scheint die folgende Reaktivitätsabstufung zu gelten: *syn* → *trans* ≫ *anti* → *cis* > *syn* → *cis* ≈ *anti* → *trans* (J. Sicher, G. Jan u. M. Schlosser, Angew. Chem. 83, 1012 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 926 (1971)).

### 3.2.2. Cycloalkyl-tosylate

Untersuchungen liegen bislang nur über zehn- und zwölf-gliedrige Ringsysteme vor. Die mit Isotop markierten Substraten erzielten Ergebnisse fügen sich zu einem klaren

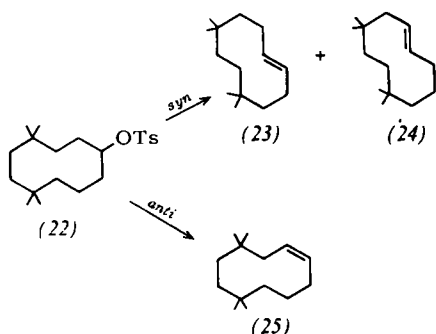
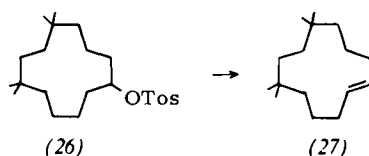


Bild zusammen. Beide positionsisomere *trans*-Cyclodecene (23) und (24) scheinen immer und ausschließlich durch *syn*-Eliminierung freigesetzt zu werden. Umgekehrt geht das *cis*-Cyclodecene (25) aus einer *anti*-Eliminierung hervor<sup>[68]</sup>.



Bei der Bildung des zwölfgliedrigen *trans*-Olefins (27) herrscht die *syn*-Eliminierung nicht mehr unumschränkt. Sie wird stets vom *anti*-Mechanismus begleitet, dessen Anteil erwartungsgemäß (vgl. Tab. 1) rasch zunimmt, wenn die Base Kalium-*tert*.-butanolat statt in Benzol in *tert*.-Butanol oder gar Dimethylformamid eingesetzt wird<sup>[68]</sup>.

### 3.2.3. Acyclische onium-Verbindungen

Wie schon in der cyclischen Reihe beobachtet, entstehen auch ringoffene *cis*-Olefine vom Typ (30) vorwiegend oder ausschließlich durch *anti*-koplanare Abspaltung.

Dagegen folgt die Bildung von offenkettigen *trans*-Olefinen vom Typ (29) weit weniger einheitlichen Regeln, als dies bei den Cycloalkenen der Fall war. Oftmals ist der *syn*-Prozeß der bevorzugte, wenn nicht einzige Abspaltungsmodus, der zum *trans*-Olefin führt. Dann wieder gibt es mehrere Beispiele, in denen die *syn*-Eliminierung nur eine untergeordnete Rolle bei der Entstehung von *trans*-Olefinen spielt,

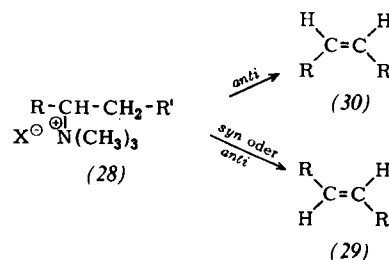


Tabelle 4. Sterischer Verlauf der Entstehung von *trans*-Olefinen (29) und *cis*-Olefinen (30) aus Ammonium-Verbindungen (28).

R	R'	Base und Lösungsmittel	<i>trans</i> : <i>cis</i> [a]	<i>syn</i> -Elimin. (%) (29)	<i>syn</i> -Elimin. (%) (30) [b]	Beweise	Lit.
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	K-Äthanolat in DMSO	46:54	0	0	[d]	[69]
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	K-n-Butanolat in n-Butanol	22:78	0	0	[c]	[70]
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	K- <i>tert</i> .-Pentanolat in <i>tert</i> .-Pentanol	30:70	15	0	[d]	[70]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	NaOH in H <sub>2</sub> O	33:67	2	0	[c]	[71]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	K-n-Butanolat in n-Butanol	25:75	9	0	[c]	[70]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Pyrolyse [e]	44:56	44	0	[c]	[71]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	K- <i>tert</i> .-Pentanolat in <i>tert</i> .-Pentanol	49:51	69	0	[c]	[70]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NaOH in H <sub>2</sub> O	35:65	9	0	[c]	[71]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NaOH in 62% DMSO/H <sub>2</sub> O	66:34	53	0	[c]	[71]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K-Methanolat in Methanol	25:75	20	0	[d]	[70]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K-n-Butanolat in n-Butanol	28:72	16	0	[c]	[71]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K- <i>sek</i> .-Butanolat in <i>sek</i> .-Butanol	51:49	67	0	[c]	[71]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K- <i>tert</i> .-Butanolat in <i>tert</i> .-Butanol	67:33	80	0	[d]	[71]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pyrolyse [e]	54:46	60	0	[c]	[71]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K- <i>tert</i> .-Pentanolat in <i>tert</i> .-Pentanol	73:27	83	0	[c]	[70]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K-Methanolat in Methanol	21:79	32	7	[c]	[72]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K- <i>tert</i> .-Butanolat in <i>tert</i> .-Butanol	71:29	87	6	[c]	[72]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Pyrolyse [e]	71:29	95	5	[c]	[72]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K- <i>tert</i> .-Butanolat in DMSO	80:20	91	8	[c]	[72]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K- <i>tert</i> .-Butanolat in Benzol	91: 9	90	25	[c]	[72]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K-Methanolat in Methanol	46:54	100	0	[d]	[73]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K- <i>tert</i> .-Butanolat in <i>tert</i> .-Butanol	97: 3	100	0	[d]	[73]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Pyrolyse [e]	94: 6	100	0	[d]	[73]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K- <i>tert</i> .-Butanolat in DMSO	98: 2	100	0	[d]	[73]

[a] Ermittelt in einer aus unmarkiertem (28) gewonnenen *cis-trans*-Mischung.

[b] Anteil an *syn*-Eliminierung (*syn* + *anti* = 100) bei der Bildung von (29) bzw. (30).

[c] Aus dem Deuterium-Gehalt der Eliminierungsprodukte von *threo*- und *erythro*- $\beta$ -deutertem (28) abgeleitet und mit Schätzwerten für ( $k_H/k_D$ )<sub>*syn*</sub> und ( $k_H/k_D$ )<sub>*anti*</sub> korrigiert; Einzelheiten s. Originalliteratur.

[d] Aus dem scheinbaren Isotopeneffekt ( $k_H/k_D$ )<sub>*app*</sub> erhalten, der aus den Produktverhältnissen errechnet wurde.

[e] X = OH.



und gelegentlich scheint sie völlig verschwunden zu sein (Tab. 4).

Immerhin schälen sich zwei Gesetzmäßigkeiten deutlich heraus. Zunächst erkennen wir erneut (vgl. Tab. 1), wie sich die *syn* → *trans*-Route gegenüber der *anti* → *trans*-Route mit zunehmender Basenstärke und abnehmender

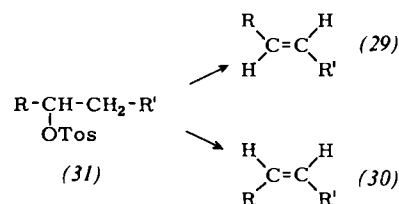


Tabelle 5. Sterischer Verlauf der Entstehung von *trans*-Olefinen (29) und *cis*-Olefinen (30) aus Tosyl-Verbindungen (31).

R	R'	Base und Lösungsmittel	<i>trans</i> : <i>cis</i> [a]	<i>syn</i> -Elimin. (%) (29)	<i>syn</i> -Elimin. (%) (30) [b]	Lit.
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	K-Äthanolat in Äthanol	[c]	0	0	[18]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	K-tert.-Butanolat in DMSO	72:28	0	0	[74]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	K-Äthanolat in DMSO	70:30	0	0	[74]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K-tert.-Butanolat in Benzol	46:54	33	8	[40]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol	29:71	16	8	[40, 75]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	K-tert.-Butanolat in DMF	76:24	4.5	8	[40]

[a] Ermittelt in einer aus unmarkiertem (31) gewonnenen *cis-trans*-Mischung.

[b] Anteil an *syn*-Eliminierung (*syn* + *anti* = 100) bei der Bildung von (29) bzw. (30).

[c] Nicht angegeben.

Lösungsmittelpolarität immer stärker durchsetzt. Beispielsweise erhält man *trans*-3-Hexen aus 3-Hexyl-trimethylammonium-hydroxid nur zu 9% auf dem *syn*-Weg, wenn wäßrige Natronlauge als Base verwendet wird, dagegen zu 53%, wenn das Natriumhydroxid im wäßrigen Dimethylsulfoxid (Mol-% H<sub>2</sub>O: DMSO ~4:6) angewendet wird<sup>[70]</sup>. 3-Hexyl- und 5-Decylammonium-Salze bedienen sich nur in geringem Ausmaß der *syn*-koplanaren Abspaltung, wenn sie der Einwirkung eines primären Alkoholates im zugehörigen Alkohol ausgesetzt sind. Die *syn*-koplanare Abspaltung wird aber zur Hauptreaktion, wenn ein tertiäres Alkoholat als Base und ein tertiärer Alkohol oder ein aprotisches Solvens wie Benzol oder ein polares Solvens wie Dimethylsulfoxid verwendet wird.

Die zweite Folgerung betrifft den Einfluß der Liganden R und R'. Wie sich aus Tabelle 4 unschwer ablesen läßt, wächst der Anteil des *syn* → *trans*-Prozesses mit der Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad des aliphatischen Restes R steil an. Der Einfluß von R' scheint weniger deutlich ausgeprägt zu sein. Lehrreich ist ein Vergleich zwischen der Bildung von *trans*-2-Hexen (15 bzw. 69% *syn*-Anteil) und *trans*-3-Hexen (83% *syn*-Anteil) aus 2- und 3-Hexyl-trimethylammonium-Salz [(28), R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; R = R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] unter der Einwirkung von Kalium-tert.-pentanolat in tert.-Pentanol.

Bei der Freisetzung von *trans*-2-Buten tritt die *syn*-Eliminierung – soweit sich aus den einstweilen noch fragmentarischen Befunden ablesen läßt – ganz in den Hintergrund<sup>[69]</sup>.

#### 3.2.4. Acyclische Alkyltosylate

Wie schon in der cyclischen Reihe bemerkt, neigen auch die offenkettigen Tosylate weniger zur *syn*-Eliminierung als die vergleichbaren onium-Verbindungen. Der Einfluß des Base/Solvens-Systems befolgt erneut die inzwischen schon vertrauten Regeln. So erhöht sich die Beteiligung des *syn*-Prozesses an der *trans*-Olefin-Bildung unter anderem, wenn Kalium-tert.-butanolat in Benzol statt in tert.-Butanol oder gar Dimethylsulfoxid eingesetzt wird (Tab. 5), das

Substrat verzweigt statt unverzweigt-langkettig oder gar unverzweigt-kurzkettig ist. An der Freisetzung des *cis*-Olefins vermag sich wiederum die *syn*-Abspaltung nur geringfügig oder überhaupt nicht zu beteiligen.

### 3.3. Acyclische Alkylhalogenide

Wie bereits erwähnt (s. Abschnitt 2.2.1), gelang es mit diastereomer selektiv deuterierten Alkylhalogeniden, unmittelbaren Einblick in den stereochemischen Ablauf der baseninduzierten Dehydrohalogenierung zu nehmen<sup>[17]</sup>.

Das gleiche Problem wurde in der Folge auch weniger direkt angegangen, um qualitative Ergebnisse zu bekommen. So erhielt man 2-Penten aus 2,2,4,4-tetradeuterierten 3-Pentylhalogeniden in einem größeren *cis/trans*-Verhältnis, als wenn man vom deuterium-freien Substrat ausging<sup>[76]</sup>. Da der kinetische Isotopeneffekt erfahrungsgemäß für den *anti*-Prozeß größer als für den *syn*-Prozeß ist, deutet die isotopebedingte Verschiebung des Isomerenverhältnisses auf ein dichotomes Eliminierungsgeschehen hin.

Ganz ähnlich könnte eine wechselnde Beteiligung von *syn*- und *anti*-Eliminierung für den charakteristischen Einfluß des verwendeten Base/Solvens-Systems auf die Isomerenverhältnisse bei der Dehydrohalogenierung von 2-Hexylhalogeniden mitverantwortlich sein<sup>[7]</sup>.

### 3.4. Eliminierung unter Bildung trisubstituierter Äthylene: *syn-anti*- und Hofmann-Saytzeff-Dichotomie

Kaum ein anderer Aspekt fand im Rahmen der Eliminierungsstudien so große Beachtung wie das Problem der *Orientierung*. Damit ist die jeweilige Tendenz gemeint, im Falle der Wahlfreiheit vorherrschend das niedriger substituierte Äthylen („Hofmann-Produkt“) oder das höher substituierte Äthylen („Saytzeff-Produkt“) zu bilden. Für uns stellt sich nun die Frage, ob etwa ein Zusammenhang zwischen dieser Orientierung und der aufgefundenen *syn-anti*-Dichotomie besteht.

In der Tat erkennt man bei der Eliminierung aus *erythro*- und *threo*-(6-Methyl-5-decyl)-trimethyl-ammonium-bromid (32) eine solche wechselseitige Abhängigkeit<sup>[77]</sup>. Über den stereochemischen Ablauf der Bildung der isomeren Saytzeff-Produkte (33) und (34) gibt ein Vergleich mit der Konfiguration der Ausgangsverbindung [*erythro*- oder *threo*-(32)] unmittelbare Auskunft. Demgegenüber fehlen direkte experimentelle Kriterien, die den genauen Abspaltungsmodus bei der Bildung der disubstituierten Äthylene (35) und (36) aufzeigen würden. Aufgrund der früher getroffenen Feststellungen (Abschnitte 3.1, 3.2.1 und 3.2.3) dürfen wir aber zumindest näherungsweise annehmen, daß das *cis*-Olefin (36) durch *anti*-Eliminierung und das *trans*-

stärker ausgeprägt als bei der Bildung der isomeren Saytzeff-Produkte. Dadurch verschiebt sich das Verhältnis Hofmann-/Saytzeff-Orientierung beim Variieren der Base/Solvens-Systeme außerordentlich stark (s. Tab. 6, letzte Spalte).

#### 4. Allgemeine Regeln zur Voraussage des stereochemischen Ablaufes von E2-Reaktionen

Nach allem, was wir heute wissen, müssen wir den *syn*-Prozeß ebenso wie den *anti*-Prozeß als „normalen“, d. h. häufigen Abspaltungsmodus ansehen. Im Einzelfall ent-

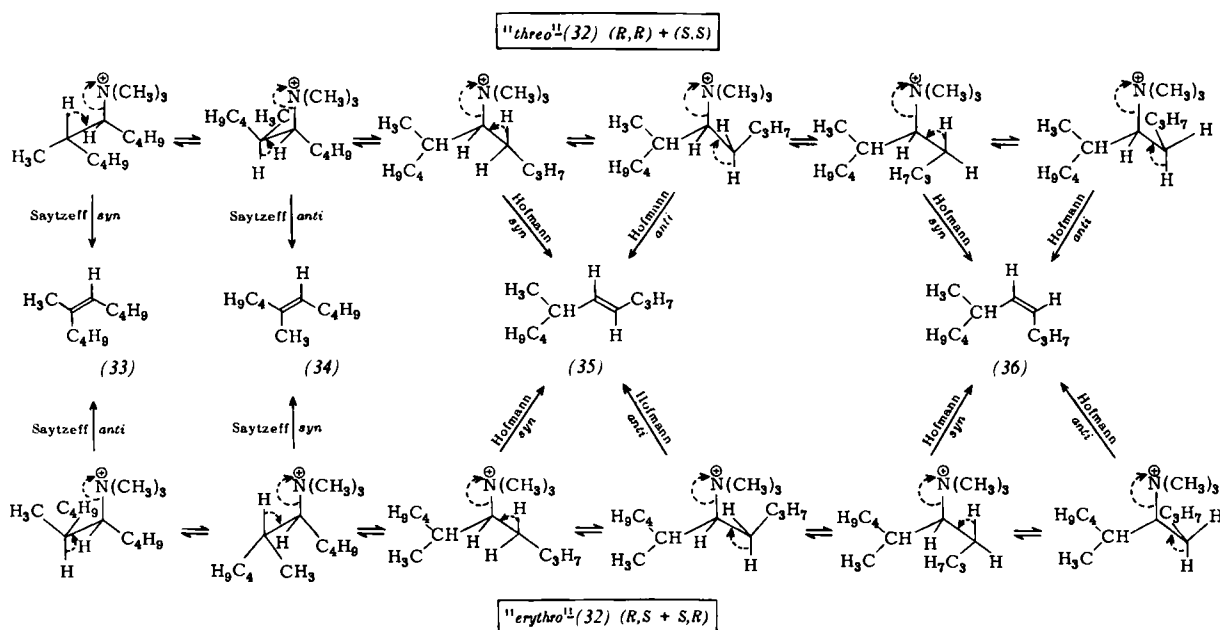


Tabelle 6. Entstehung der Saytzeff-Produkte (33) und (34) sowie der Hofmann-Produkte (35) und (36) aus der Ammonium-Verbindung (32).

(32) Konfig.	Base und Lösungsmittel	rel. Ausbeuten (%)				(35) + (36) (33) + (34)
		(33)	(34)	(35)	(36)	
<i>threo</i>	tert.-Butanolat in Benzol	3.16	0.36	96.42	0.06	27.4
<i>erythro</i>	tert.-Butanolat in Benzol	0.18	4.51	95.31	0.00	20.3
<i>threo</i>	tert. Butanolat in tert.-Butanol	0.18	4.43	93.94	1.45	20.7
<i>erythro</i>	tert.-Butanolat in tert.-Butanol	1.82	1.25	95.96	0.97	31.6
<i>threo</i>	tert.-Butanolat in DMSO	0.21	2.28	97.51	0.00	39.2
<i>erythro</i>	tert.-Butanolat in DMSO	0.71	0.40	98.59	0.30	89.1
<i>threo</i>	Pyrolyse [a]	0.44	15.68	82.27	1.61	5.20
<i>erythro</i>	Pyrolyse [a]	5.05	0.94	92.16	1.85	15.7
<i>threo</i>	Methanolat in Methanol	0.16	53.30	38.26	8.28	0.87
<i>erythro</i>	Methanolat in Methanol	42.09	2.25	49.25	6.41	1.25

[a] OH statt Br.

Olefin (35) durch *syn*-Eliminierung entsteht. Unter dieser Voraussetzung lassen sich aus den Isomerenverhältnissen, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind, die folgenden Schlüsse ziehen: Sowohl bei der Freisetzung der disubstituierten als auch der trisubstituierten Äthylene wächst der Anteil der *syn*-Eliminierung am Reaktionsgeschehen steil an, wenn man von einem protonischen Lösungsmittel (Methanol) zu einem etwas weniger protonischen (tert.-Butanol), einem polaren (Dimethylsulfoxid) oder gar zu einem aprotischen Solvens (Benzol) übergeht. Der Einfluß des Base/Solvens-Systems auf die *syn-anti*-Dichotomie ist jedoch bei der Bildung der Hofmann-Produkte deutlich

scheiden die Struktur der Reaktanden und das Lösungsmittel darüber, welcher der beiden alternativen Mechanismen sich besser durchsetzen kann. In welche Richtung die einzelnen Faktoren wirken, versuchen die folgenden – vorläufigen und unvollständigen – Regeln zu beschreiben.

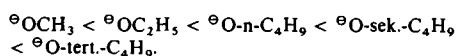
**Substrat-Struktur:** Günstige Voraussetzungen zur *syn*-Eliminierung werden in gespannten Bicyclen, etwa in Bicyclo[2.2.1]heptan- und Bicyclo[2.2.2]octan-Derivaten sowie in Monocyclen niedriger (4–5) und mittlerer (8–14) Ringgliederzahl angetroffen. Ringoffene, aliphatische Substrate neigen stärker zur *syn*-Abspaltung, wenn sie langkettige oder gar verzweigte Alkyl-Reste besitzen.

Der *syn*-Prozeß kann sich bei der Bildung von 1,2-disubstituierten Äthylenen weiter in den Vordergrund schieben als bei der Bildung von trisubstituierten Äthylenen.

**Olefin-Konfiguration:** Die *syn*-Eliminierung ist, wenn überhaupt, an der Entstehung eines *trans*-Alkens (oder *trans*-Cycloalkens) beteiligt. Die *cis*-isomeren Olefine gehen nahezu ausschließlich aus einem *anti*-Prozeß hervor.

**Nucleofuge Abgangsgruppe:** Die besten Aussichten für einen *syn*-Mechanismus bestehen, wenn eine Ammonium- oder Sulfonium-Verbindung der Eliminierung unterworfen wird. Chlor, Brom und Tosyloxy begünstigen als Abgangsgruppe eher die *anti*-Abspaltung.

**Base:** Die Fähigkeit von Alkoholat-Basen, *syn*-Eliminierungen auszulösen, wächst mit der Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad ihres Alkyl-Teils, also in der Rangfolge



**Lösungsmittel:** Schwach dissoziierende Solventien wie Benzol oder tert.-Butanol fördern die *syn*-Eliminierung, besser dissoziierende wie Dimethylsulfoxid oder Methanol die *anti*-Eliminierung.

## 5. Mechanische Eigenarten der *syn*- und *anti*-Eliminierung

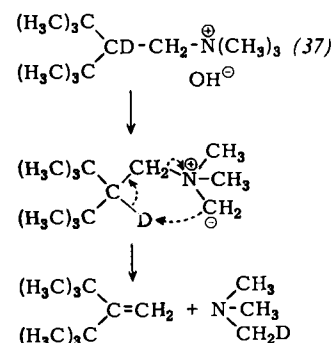
Alle Monographien<sup>[78]</sup> und Übersichtsartikel<sup>[6, 79–81]</sup>, die sich mit den Mechanismen bimolekularer Eliminierungen beschäftigen, gehen – mit einer einzigen Ausnahme<sup>[81]</sup> – von der Annahme aus, *anti*-koplanare Abspaltungen seien grundsätzlich begünstigt. Wir wollen nun versuchen, diesem Fragenkomplex einige neue Gesichtspunkte abzugewinnen.

### 5.1. Ist die *syn*-Eliminierung überhaupt ein einstufiger Prozeß?

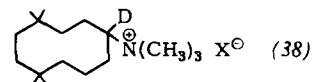
Die Scheu, bimolekulare *syn*-Eliminierungen in Erwägung zu ziehen, verleitete in der Vergangenheit mitunter zur Aufstellung recht gezwungen wirkender, mechanistischer Hypothesen – ganz nach dem Motto, daß „nicht sein kann, was nicht sein darf“<sup>[82]</sup>. Zu den ernstzunehmenden und unausweichlichen Fragen, die im Zusammenhang mit *syn*-Eliminierungen immer wieder auftauchen, zählt jedoch die Überlegung, ob es sich auch wirklich bei der betrachteten Reaktion um einen einstufigen Prozeß handelt.

In der Tat kennt man ja sehr wohl *syn*-Eliminierungen, denen sich onium-Verbindungen unterziehen und die zweistufig abgewickelt werden. Gemeint ist die  $\alpha,\beta$ -Eliminierung<sup>[83]</sup>, die häufig zum Zuge kommt, wenn eine Organometall-Verbindung wie Phenyllithium als Base dient. So wird ein rein aliphatisches Ammonium-Salz normalerweise zunächst an einer der Methyl-Gruppen metalliert; in einem anschließenden Reaktionsschritt kann dann intramolekular ein Proton aus der  $\beta$ -Stellung einer Äthyl- oder längeren Alkyl-Gruppe auf den carbanionischen Kohlenstoff des intermediären *N*-Ylids übertragen werden.

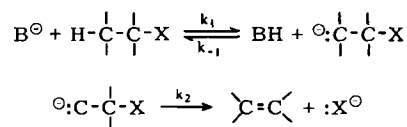
Mit Hydroxid oder einem Alkoholat als Base wurde eine derartige  $\alpha,\beta$ -Eliminierung nur ein einziges Mal, nämlich bei der Pyrolyse des [2D]-2-tert.-Butyl-3,3-dimethylbutyltrimethylammonium-hydroxids (37)<sup>[84]</sup>, beobachtet. (37) wird überwiegend (75%) auf dem Umweg über ein Ammonium-methylid abgebaut, d. h. durch  $\alpha,\beta$ -Eliminierung. Sobald jedoch der  $\beta$ -ständige Wasserstoff gegenüber unmittelbarem Basenzutritt weniger massiv abgeschirmt ist, wird der Anteil des  $\alpha,\beta$ -Mechanismus am Eliminierungs-geschehen vernachlässigbar klein<sup>[85]</sup>.



Die noch unwahrscheinlichere Möglichkeit einer  $\alpha$ -Eliminierung zu einem Carben, das sich dann durch Wasserstoff-Verschiebung stabilisieren würde, ließ sich ebenfalls widerlegen. Die selektiv in  $\alpha$ -Stellung deuterierte Ammonium-Verbindung (38) konnte ohne nennenswerten Verlust an Isotopenmarkierung zum Cycloolefin abgebaut werden<sup>[64]</sup>.



Es bleibt somit nur noch der zweistufige Prozeß vom E1cb-Typ<sup>[86]</sup> zu berücksichtigen. Er sieht als einleitenden Reaktionsschritt eine Deprotonierung in  $\beta$ -Position vor, der die Abspaltung der Austrittsgruppe X vom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff folgt (Schema 9).



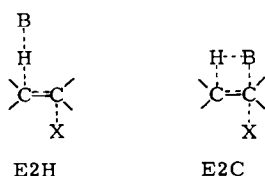
Schema 9.

Bislang fanden sich keine Anhaltspunkte für die Annahme, die Substrate der hier betrachteten Eliminierungsreaktionen könnten in basischem Medium Carbanionen freisetzen, die mit dem „äußeren“ Solvens rascher als oder zumindest vergleichbar rasch wie durch Anion-Abtrennung zum Olefin reagieren würden (reversible E1cb,  $k_{-1} \geq k_2$ )<sup>[81, 87]</sup>. Nicht auszuschließen ist dagegen gegenwärtig ein Reaktionsverlauf über eine Carbanion-Zwischenstufe, die entweder überhaupt nicht zum Substrat zurückkehrt (irreversible E1cb,  $k_{-1} < k_2$ ) oder deren Reprotonierung nicht nachweisbar ist, weil sie aus einem Carbanion-Alkohol-Wasserstoffbrückenassoziat<sup>[88, 89]</sup> zustandekommt (E1cb-HBA<sup>[89]</sup>). Ein solcher Mechanismus

wäre mit der beobachteten *syn*-Stereospezifität wie mit den meist sehr kleinen Isotopeneffekten –  $k_H/k_D \approx 2!$  – durchaus in Einklang zu bringen<sup>[90]</sup>. Zwischen einem „echten“ E2-Mechanismus und der irreversiblen oder pseudo-irreversiblen E1cb-Reaktion ist prinzipiell schwer zu unterscheiden. Die im folgenden zu diskutierenden Argumente gelten für alle diese mechanistischen Versionen in gleicher Weise.

## 5.2. Die Rolle der Base bei der *anti*-Eliminierung („E2C-“ und „E2H-Mechanismen“)

Erst in jüngerer Zeit begann man, zwischen zwei Arten möglicher Basen-Aktivität bei bimolekularen *anti*-Eliminierungen zu unterscheiden: Außer an den  $\beta$ -ständigen Wasserstoff heranzutreten und ihn als Proton zu abstrahieren, könnte die Base zugleich auch den  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff nucleophil angreifen und somit den Austritt der Abgangsgruppe X unterstützen<sup>[83, 91]</sup> (Schema 10).



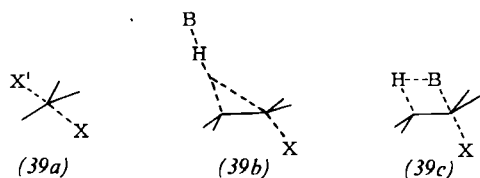
Schema 10.

Der gleichzeitige Basenangriff am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff und  $\beta$ -ständigen Wasserstoff wird neuerdings als E2C-Reaktion, die mechanistische Alternative einer ausschließlichen Wechselwirkung zwischen Base und  $\beta$ -ständigem Wasserstoff mit dem Symbol E2H gekennzeichnet.

Interessanterweise ließ sich eine recht gute Linearbeziehung zwischen der Bildungsgeschwindigkeit von *cis*-Cycloalkenen (*anti*-Eliminierung!) aus Cycloalkyl-onium-Verbindungen<sup>[51]</sup> sowie Cycloalkylbromiden<sup>[59]</sup> und der  $S_N2$ -Reaktivität von Cycloalkylbromiden aufdecken (Abb. 4). Diese Übereinstimmung ist vermutlich<sup>[51, 58]</sup> das Ergebnis ähnlicher  $C^\alpha$ -Geometrien im Übergangszustand der *anti*-Eliminierung und der bimolekularen Substitution und deutet somit auf die postulierte Doppelfunktion der Base bei der Eliminierung hin<sup>[\*]</sup>.

Inzwischen wurden unter anderen Struktur- und Eliminierungsbedingungen andere Hinweise für E2C-Situationen

[\*] In privaten Diskussionen stimmte der Autor einer etwas modifizierten Auffassung zu: Die Ähnlichkeit der „Ringgröße/Reaktivitäts-Profil“ legt in erster Linie eine vergleichbare elektronische Umgebung des  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffs im Übergangszustand der Substitution (39a) und der *anti*-koplanaren Abspaltung nahe. Diese Übereinstimmung



wäre aber mit einem Eliminierungsübergangszustand (39b), in dem das einstige CH-bindende Elektronenpaar schon teilweise zum  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff hinübergewechselt ist, ebenso gewährleistet wie mit dem E2C-Übergangszustand (39c).

gefunden<sup>[92–94]</sup>. Zugleich wurden jedoch auch grundlegende Einwände gegen das E2C/E2H-Konzept erhoben<sup>[7, 95, 96]</sup>.

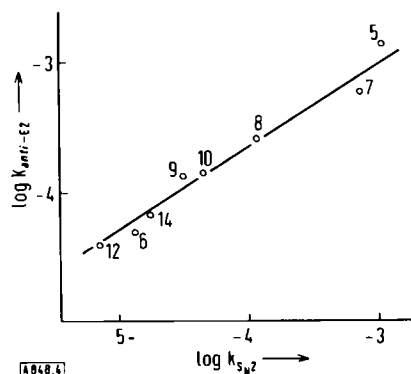


Abb. 4. Logarithmische Auftragung der Substitutionsgeschwindigkeit von Cycloalkylbromiden durch Kaliumjodid in Aceton ( $k_{S_N2}$ ) gegen die Bildungsgeschwindigkeit von *cis*-Cycloalkenen aus Cycloalkyl-trimethylammoniumchloriden unter der Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol ( $k_{anti-E2}$ ). Die Zahlen in der Abbildung bezeichnen die Ringgröße.

## 5.3. Mechanistische Aspekte der Beeinflussbarkeit des *syn/anti*-Verhältnisses von E2-Reaktionen

### 5.3.1. Die zeitliche Abstimmung der Bindungsänderungen

Bei einer schlechten Abgangsgruppe X sollte die Eliminierung wohl einen Übergangszustand durchlaufen, in welchem die  $C^\beta H$ -Bindung schon beträchtlich, dagegen die  $C^\alpha X$ -Bindung erst geringfügig gelöst worden ist. Vermutlich dürfte auch die Einwirkung einer starken Base zu einem „Vorauslaufen“ der Wasserstoff-Loslösung führen<sup>[97]</sup>.

Die Zunahme des *syn*-Anteils bei Verwendung schlechter Abgangsgruppen und starker (= sperriger) Basen ließe sich also damit erklären, daß die weitgehende Preisgabe der  $C^\beta H$ -Bindung für den Übergangszustand einer *syn*-Eliminierung charakteristisch ist. Mit dieser Annahme stünden auch die notorisch kleinen Wasserstoffisotopeneffekte, die niedrigen Hammett-Reaktionskonstanten  $\rho$ <sup>[34]</sup> sowie die bescheidenen  $k_B/k_{OTos}$ -Quotienten<sup>[34]</sup> im Einklang.

Das „Vorauslaufen“ der  $C^\beta H$ -Bindungstrennung entspricht völlig der Auffassung, wonach die *syn*-Eliminierung durch eine „Inversion“ am  $\beta$ -ständigen Kohlenstoff zustandekommt und erst „durch ausreichende Ladungsdichte beidseits dieses Atoms“ ermöglicht wird<sup>[11]</sup> (vgl. Schema 4).

Ein etwas anderer Standpunkt äußert sich in der Ansicht<sup>[70, 71]</sup>, schlechte Abgangsgruppe und starke Base begünstigten einen reaktand-ähnlichen Übergangszustand, der die stereoelektronischen Erfordernisse einer *anti*-koplanaren Eliminierung nur ungenügend befriedigen könne; deshalb gelänge es jetzt dem *syn*-Prozeß, erfolgreich in den Wettbewerb einzutreten.

Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen ist keine bloße Haarspalterei. Sie führen nämlich zu abweichenden Erwartungen hinsichtlich der relativen Eliminierungsgeschwindigkeiten. Der erstgenannten Vorstellung entsprechend, wird der *syn*-Prozeß durch die optimale zeitliche Abstimmung der Bindungsänderungen im

Vergleich zu einem (hypothetischen) Synchron-Mechanismus erleichtert. Die alternative Auffassung betrachtet hingegen die *syn*-Eliminierung in solchen Fällen, da sie zum Zuge kommt, nicht als *absolut* beschleunigt, sondern nur *relativ* zur konkurrierenden *anti*-Eliminierung, die ausnahmsweise ihre sonstigen Vorteile eingebüßt haben soll.

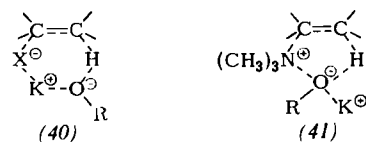
Möglicherweise ist die Problematik der „rechtzeitigen“ Bindungsänderung noch viel verwickelter als bisher angenommen. Neuere Befunde wecken Zweifel, ob das Ausmaß von C<sup>β</sup>H- und C<sup>α</sup>X-Bindungstrennung einander komplementär sein muß. In gewissen Fällen scheint stattdessen eher ein „E1cb-Paradoxon“ zu herrschen, d. h. sowohl die C<sup>β</sup>H- als auch die C<sup>α</sup>X-Bindung sind im Übergangszustand weitgehend gelöst<sup>[98]</sup>. Außerdem muß natürlich die stufenlose Variabilität des Übergangszustandes, die man für *anti*-Eliminierungen als gegeben ansieht, auch für *syn*-Eliminierungen in Betracht gezogen werden<sup>[7]</sup>.

Bislang wurde bei der Diskussion der Rolle von Base und Abgangsgruppe darauf verzichtet, zwischen sterischen und elektronischen Beiträgen zu unterscheiden. Im allgemeinen laufen diese Eigenschaften parallel: das sperrigere Alkoholat ist zugleich das basischere, die raumbeanspruchenden onium-Liganden sind zugleich am leichtesten nucleofug absplittbar. In bestimmten Fällen sollte man jedoch zumindest versuchen, Einflüsse elektronischer und sterischer Natur sorgfältiger auseinander zu halten.

### 5.3.2. Lösungsmittel und Ionenpaar-Bildung

Man könnte versucht sein, die Erleichterung der *syn*-Eliminierung in Benzol oder tert.-Butanol allein auf die – im Vergleich mit einem alkoholischen Medium – erhöhte Basizität des Alkoholats zurückzuführen. Dann sollte aber beim Überwechseln zu Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid der Anteil des *syn*-koplanaren Prozesses weiter anwachsen, weil erst in diesen Lösungsmitteln Alkoholate die ihnen innewohnende Basizität voll entfalten. Das Gegenteil ist der Fall!

Deshalb dürfte für den ungewöhnlichen stereochemischen Verlauf von Eliminierungsreaktionen in wenig polaren Solventien hauptsächlich die unter diesen Verhältnissen obligatorische Ionenpaar-Bildung verantwortlich sein. Diese Ionenpaar-Assoziation kann auch im sechszentrisch-cyclischen Übergangszustand (40) einer *syn*-Eliminierung aufrecht erhalten werden, nicht jedoch bei einer *anti*-koplanaren Anordnung, wodurch diese klar benachteiligt wird.



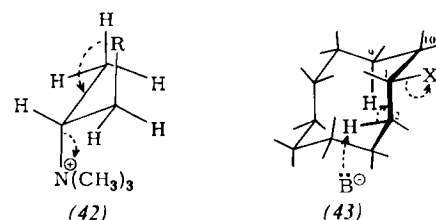
Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch auf den Abbau von Ammonium-Verbindungen mit Alkoholaten in unpolaren Medien anwenden. Dort würde wiederum eine enge Assoziation von Ammonium-Ion und Alkoholat-Ion günstige Voraussetzung für den *syn*-spezifischen Eliminationsablauf [Übergangszustand (41)] schaffen.

Mit cyclischen Mehrzentren-Mechanismen versuchte man übrigens schon früher das Zustandekommen von *syn*-Eli-

minierungen<sup>[99]</sup> sowie neuerdings von – acetylenbildenden – *cis*-Eliminierungen<sup>[100]</sup> zu erklären.

### 5.3.3. Das Kohlenstoff-Skelett des Substrats

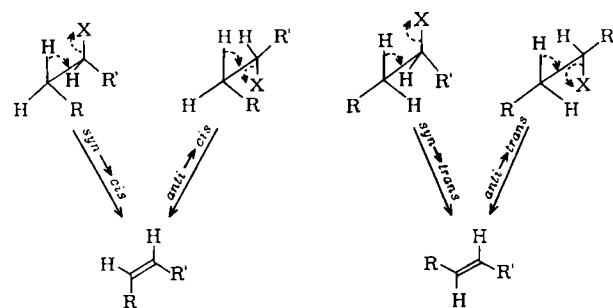
Längerkettige und verzweigt substituierte Alkyl-Reste fördern, wie erinnerlich (vgl. Abschnitt 4), den *syn*-Prozeß. Die Ursache hat man wohl in einer sterischen Behinderung des Basenzutritts bei *anti*-koplanarer Ausrichtung zu sehen<sup>[70][9]</sup>. Zugrunde liegt die plausible Annahme, eine sek.-Alkyl-trimethylammonium-Verbindung bevorzuge die Konformation (42), in welcher der Alkyl-Rest R und die sperrige Trimethylammonio-Gruppe größtmöglichen Abstand einhalten. Dann erkennt man unmittelbar, daß die Gruppe R – sofern R ≠ H – den Basenangriff auf das β-ständig abzuspaltende Wasserstoff-Atom beträchtlich erschweren kann. Die *syn*-Eliminierung erlangt auf diese Weise relativ einen Vorsprung.



Die stereochemischen Verhältnisse liegen bei cyclischen Substraten ganz ähnlich<sup>[71]</sup>. In der Konformation (43) ist der zur Abgangsgruppe X *anti*-ständige Wasserstoff aufgrund seiner Nachbarstellung zur C<sup>9</sup>-C<sup>10</sup>-Bindung sowie seiner intraannularen Lage einem Basenangriff kaum noch zugänglich. Damit – von anderen Faktoren einmal abgesehen<sup>[57]</sup> – wird verständlich, weshalb *trans*-Cycloalkene mittlerer Ringgröße weitgehend oder völlig aus *syn*-Eliminierungen hervorgehen<sup>[53]</sup>.

### 5.4. Spekulative Betrachtungen über die Ursachen der *syn*- und *anti*-Stereo Selektivität von Eliminierungsreaktionen

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir uns damit begnügt, lediglich zwischen *syn*- und *anti*-koplanar verlaufenden Abspaltungen zu unterscheiden. Abschließend wollen wir den stereochemischen Verlauf jener Reaktionen,



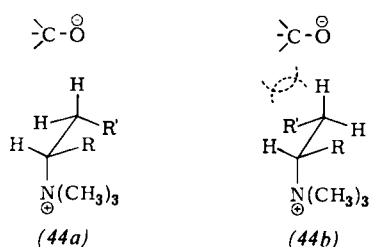
Schema 11.

[\*] Eine wichtige Rolle könnte auch die sterische Behinderung der Solvation des austretenden Anions spielen (vgl. J. Sicher, G. Jan u. M. Schlosser, Angew. Chem. 83, 1012 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 926 (1971)).

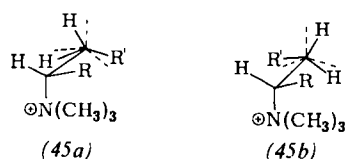
die zu *cis/trans*-isomeren Olefinen führen, genauer diskutieren und dabei die vier – bei Koplanarität – möglichen Wege auseinanderhalten: *cis*- und *trans*-olefin-bildende *syn*-Eliminierung (*syn* → *cis* und *syn* → *trans*) sowie *cis*- und *trans*-olefin-bildende *anti*-Eliminierung (*anti* → *cis* und *anti* → *trans*) (Schema 11).

Der Befund, daß *syn*-Eliminierungen ganz überwiegend zu *trans*-Olefinen führen, leuchtet ohne weiteres ein. Der *syn* → *cis*-Weg erfordert die ekliptische Anordnung zweier benachbarter Alkyl-Reste (R, R') und ist deshalb klar im Nachteil.

Umgekehrt liefert die *anti*-Eliminierung meist hauptsächlich *cis*-Olefin. Es fällt schwerer, auch hierfür eine stichhaltige Erklärung zu liefern. Ein Versuch wurde auf der Grundlage bereits früher diskutierter Modellvorstellungen (siehe Abschnitt 5.3.3) unternommen<sup>[70]</sup>. Demnach soll die Base bei „nicht-linearem“ Angriff bequemer an den  $\beta$ -ständigen Wasserstoff in der „einseitig offenen“ Konformation (44a) als in der „beidseits abgeschirmten“ Konformation (44b) herantreten können, insbesondere wenn es sich um eine sperrige Base handelt.



Eine etwas modifizierte Betrachtungsweise<sup>[101]</sup> vermag vielleicht die Befunde überzeugender zu deuten. Das entscheidende Argument liegt in der Annahme, vicinale Bindungen müßten nicht notwendigerweise Diederwinkel von genau 60° einschließen, sondern würden im Gegenteil von der perfekt gestaffelten Anordnung etwas abirren, wenn dadurch die intramolekularen Abstoßungskräfte insgesamt geringer würden. Da sich der Alkyl-Rest R' und die Trimethylammonio-Gruppe gegenseitig am meisten behindern, würden die Konformere (44a) und (44b) in die günstigeren Anordnungen (45a) bzw. (45b) ausweichen.



Diese Diederwinkel-Anpassung könnte auch noch für den Übergangszustand der Eliminierung gelten, da dieser vermutlich nur äußerst geringen Doppelbindungscharakter besitzt. Die Base träfe somit den zur *trans*-Olefin-Bildung abzuspaltenden Wasserstoff in (45b) in einer abriegelnden Umgebung an, während der zur *cis*-Olefin-Bildung abzulösende Wasserstoff in (45a) gut zugänglich geworden wäre.

Allerdings sind die hier zugrunde gelegten Annahmen speziell auf den Fall eines basen-induzierten Ammoniumsalz-

Abbaus zugeschnitten. Der *anti* → *cis*-Weg erweist sich jedoch auch bei Tosylat-Eliminierungen dem *anti* → *trans*-Weg überlegen. So etwa erhält man mehr *cis*- als *trans*-Buten, wenn man 2-Butyl-tosylat mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol behandelt<sup>[102, 103]</sup>, obwohl die Eliminierung zweifellos überwiegend oder ausschließlich *anti*-koplanar abgewickelt wird. Auf der Grundlage des oben erläuterten Modells hätten wir anzunehmen, daß die sterischen Effekte zwar nicht ausreichen, um die *anti*-Eliminierung völlig zurückzudrängen, wohl aber, um sie größtenteils auf den *anti* → *cis*-Weg zu lenken<sup>[\*]</sup>.

Ein völlig verschiedenartiger Deutungsversuch<sup>[104]</sup> stützt sich auf die Tatsache, daß die beiden  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome eines Eliminierungssubstrates zueinander diastereotop sind. Deshalb könnten sie auch mit unterschiedlichen „inneren Reaktivitäten“ ausgestattet sein; der Unterschied bliebe unabhängig von der jeweiligen konformativen Ausrichtung erhalten<sup>[\*\*]</sup>. Wie aus der Betrachtung der vier reaktionsbereiten Konformere in Schema 11 ersichtlich, kommen in der Tat die rasch ablaufenden Eliminierungsschritte *syn* → *trans* und *anti* → *cis* unter Ablösung des *pro-threo*-, die diskriminierten Abspaltungswege *syn* → *cis* und *anti* → *trans* hingegen unter Ablösung des *pro-erythro*-Wasserstoffs zustande. Freilich handelt es sich hier um eine post-hoc-Begründung, die ihrerseits zur Erklärung der chemischen Nichtäquivalenz beider  $\beta$ -ständiger Wasserstoffatome neuartige Effekte postulieren muß.

Eingegangen am 24. April 1970 [A 848]

Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Manfred Schlosser, Heidelberg

- [1] C. H. DePuy, R. D. Thurn u. G. F. Morris, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1314 (1962).
- [2] M. M. Kreevoy, J. W. Gilje, L. T. Ditsch, W. Batorewicz u. M. A. Turner, J. Org. Chem. 27, 726 (1962).
- [3] J. Závada, J. Krupička u. J. Sicher, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 1664 (1963).
- [4] D. V. Banthorpe, E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1960, 4054.
- [5] C. H. DePuy u. R. W. King, Chem. Rev. 60, 431 (1960).
- [6] W. S. Saunders in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964.
- [7] R. A. Bartsch u. J. F. Bunnett, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1376 (1969).
- [8] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- [9] M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, K. K. Mandour, G. A. Maw u. L. I. Woolf, J. Chem. Soc. 1948, 2093.
- [10] E. D. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. 57, 708 (1935).
- [11] C. K. Ingold, Proc. Chem. Soc. 1962, 265.
- [12] K. Fukui, Tetrahedron Lett. 1965, 2427; K. Fukui u. H. Fujimoto, ibid. 1965, 4303; Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2018 (1967); K. Fukui, H. Hao u. H. Fujimoto, ibid. 42, 348 (1969).
- [13] W. T. Dixon, Chem. Ind. (London) 1967, 789.
- [14] Nguyen Trong Anh, Chem. Commun. 1968, 1089.
- [15] Vgl. auch E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 483.
- [16] J. Hine, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5525 (1966).
- [17] P. S. Skell u. R. G. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5383 (1959); P. S. Skell, R. G. Allen u. G. K. Helmkamp, ibid. 82, 410 (1960).

[\*] Ältere Deutungsversuche der beobachteten *cis*-Selektivität [102, 103] sollen hier ebenso außer Betracht bleiben wie der interessante, aber komplizierte Zusammenhang zwischen dem *cis-trans*-Produktverhältnis und der relativen thermodynamischen Stabilität der beiden Isomere, der an anderer Stelle [43] ausführlich erörtert worden ist.

[\*\*] Hier sei an die unterschiedlichen Protonbeweglichkeiten erinnert, die für die diastereotopen Wasserstoffe mehrerer Sulfoxide nachgewiesen worden sind ([105], vgl. aber auch [106]).

- [18] P. S. Skell u. W. L. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2851 (1963).
- [19] M. C. Hoff, K. W. Greenlee u. C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 3329 (1951).
- [20] F. C. Bordwell u. P. S. Landis, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1593 (1957).
- [21] W. E. Truce u. J. J. Breiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1623 (1962).
- [22] S. W. Staley u. R. F. Doherty, *Chem. Commun.* 1969, 288; s. Fußnote.
- [23] A. Michael u. G. Tissot, *J. prakt. Chem.* 46, 392 (1892).
- [24] Holmberg, *Ark. Kemi. Min. Geol.* 8, Nr. 2 (1920).
- [25] E. D. Hughes u. J. C. Maynard, *J. Chem. Soc.* 1960, 4087.
- [26] D. J. Cram, F. D. Greene u. C. H. DePuy, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 790 (1956).
- [27] J. Weinstock u. F. G. Bordwell, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6706 (1955).
- [28] G. Ayrey, E. Buncel u. A. N. Bourns, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 458.
- [29] A. C. Cope, G. A. Berchtold u. D. L. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 3859 (1961).
- [30] S. J. Cristol u. F. R. Stermitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4692 (1960).
- [31] M. A. Baldwin, D. V. Banthorpe, A. G. Loudon u. F. D. Waller, *J. Chem. Soc. B* 1967, 509.
- [32] J. Levisalles, J. C. N. Ma u. J.-P. Pete, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 1126.
- [33] a) R. D. Stolor, T. Groom u. D. I. Lewis, *Tetrahedron Lett.* 1969, 913; b) E. J. Gabe u. D. F. Grant, *Acta Cryst.* 15, 1074 (1962).
- [34] C. H. DePuy, G. F. Morris, J. S. Smith u. R. J. Smat, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2421 (1965).
- [35] C. W. Bird, R. C. Cookson, J. Hudec u. R. O. Williams, *J. Chem. Soc.* 1963, 410; siehe auch J. L. Coke u. M. P. Cooke jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2779 (1967).
- [36] H. Kwart, T. Takeshita u. J. L. Nyce, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2606 (1964).
- [37] J. K. Stille, F. M. Sonnenberg u. T. H. Kinstle, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4922 (1966).
- [38] J. K. Stille u. F. M. Sonnenberg, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4587.
- [39] J. L. Coke u. M. P. Cooke, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6701 (1967).
- [40] J. Závada, M. Pánková u. J. Sicher, *Chem. Commun.* 1968, 1145.
- [41] N. A. LeBel, P. D. Beirne, E. R. Karger, J. C. Powers u. P. M. Subramanian, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3199 (1963).
- [42] Siehe auch S. J. Cristol u. E. F. Hoegger, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 3438 (1957); N. A. LeBel, P. D. Beirne u. P. M. Subramanian, *ibid.* 86, 4144 (1964).
- [43] Einzelheiten dazu siehe J. Sicher, *Rev. Pure Appl. Chem.* 25, 655 (1971).
- [44] J. Sicher in P. B. D. de la Mare u. W. Klyne: *Progress in Stereochemistry*. Butterworth, London 1962, Bd. 3.
- [45] R. Heck u. V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* 38, 1541 (1955).
- [46] H. C. Brown u. G. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2735 (1956).
- [47] H. C. Brown u. K. Ichikawa, *Tetrahedron* 1, 221 (1957).
- [48] R. Huisgen, I. Ugi, M. T. Assemi u. J. Witte, *Liebigs Ann. Chem.* 602, 127 (1957).
- [49] C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 82, 845 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 830 (1970).
- [50] J. Sicher, J. Závada u. J. Krupička, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1619.
- [51] J. Sicher u. J. Závada, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 2122 (1967).
- [52] J. Závada u. J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 3701 (1967).
- [53] J. Sicher u. J. Závada, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 1278 (1968).
- [54] M. R. V. Sahyun u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1263 (1963).
- [55] A. C. Cope u. E. R. Trumbull, *Org. Reactions* 11, 317 (1960).
- [56] D. C. Cram u. J. E. McCarty, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 5740 (1954); A. C. Cope u. E. M. Acton, *ibid.* 80, 355 (1958).
- [57] J. Závada, J. Krupička u. J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31, 4273 (1966).
- [58] J. Závada, J. Krupička u. J. Sicher, *Chem. Commun.* 1967, 66.
- [59] J. Závada, J. Krupička u. J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 1393 (1968).
- [60] M. S. Silver, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 3482 (1961).
- [61] J. L. Coke, M. P. Cooke u. M. C. Mourning, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2247.
- [62] J. L. Coke u. M. C. Mourning, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5561 (1968).
- [63] J. Závada, M. Svoboda u. J. Sicher, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1627.
- [64] J. Závada, M. Svoboda u. J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 4027 (1968).
- [65] M. P. Cooke u. J. L. Coke, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5556 (1968).
- [66] W. H. Saunders u. T. A. Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4473 (1969); dort Hinweis auf unveröffentlichte Ergebnisse von K. C. Brown.
- [67] K. T. Finley u. W. H. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 898 (1967).
- [68] M. Svoboda, J. Závada u. J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 1415 (1968).
- [69] D. H. Froemsdorf, H. R. Pinnick u. S. Meyerson, *Chem. Commun.* 1968, 1600.
- [70] D. S. Bailey u. W. S. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6904 (1970).
- [71] D. S. Bailey, Dissertation, University of Rochester 1969; vgl. auch *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6911 (1970).
- [72] M. Pánková, J. Závada u. J. Sicher, *Chem. Commun.* 1968, 1142.
- [73] M. Pánková, J. Sicher u. J. Závada, *Chem. Commun.* 1967, 394.
- [74] D. H. Froemsdorf, W. Dowd, W. A. Gifford u. S. Meyerson, *Chem. Commun.* 1966, 449.
- [75] D. H. Froemsdorf, persönliche Mitteilung.
- [76] D. L. Griffith u. B. Singerman, *Chem. Commun.* 1968, 438.
- [77] M. Svoboda, J. Závada u. J. Sicher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [78] D. V. Banthorpe: *Elimination Reactions*. Elsevier, Amsterdam 1963.
- [79] J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* 74, 731 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 225 (1962).
- [80] D. V. Banthorpe in J. H. Ridd: *Studies on Chemical Structure and Reactivity*. Methuen, London 1966.
- [81] J. F. Bunnett: *Survey of Progress in Chemistry*. Academic Press, New York 1969, Bd. 5.
- [82] Christian Morgenstern, aus „Palmström“.
- [83] G. Wittig u. T. F. Burger, *Liebigs Ann. Chem.* 632, 85 (1960).
- [84] A. C. Cope u. A. S. Mehta, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1949 (1963).
- [85] L. Kniežo, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [86] D. J. McLennan, *Quart. Rev.* 21, 490 (1967).
- [87] H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4393.
- [88] D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*. Academic Press, New York 1965, S. 176.
- [89] M. Schlosser u. V. Ladenberger, *Chem. Ber.* 104, 2873 (1971).
- [90] W. H. Kwok, W. G. Lee u. S. I. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 468 (1969).
- [91] S. Winstein, D. Darwish u. N. J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 2915 (1956).
- [92] G. M. Fraser u. H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. B* 1967, 425.
- [93] A. J. Parker, M. Ruane, G. Biale u. S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2113.
- [94] D. N. Kevill, G. A. Coppens u. N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* 28, 567 (1963).
- [95] D. Eck u. J. F. Bunnett, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3099 (1969); R. J. Anderson, P. Ang, B. D. England, V. H. McCann u. D. J. McLennan, *Austral. J. Chem.* 22, 1427 (1969).
- [96] D. J. McLennan u. R. J. Wong, *Tetrahedron Lett.* 1970, 881.
- [97] Allerdings wurde gerade diese Schlußfolgerung angezweifelt: W. H. Saunders, D. G. Bushman u. A. F. Cockerill, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1775 (1968).
- [98] H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4393; G. M. Fraser u. H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. B* 1967, 265; vgl. aber auch A. F. Cockerill, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4913.
- [99] R. P. Holysz, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 4432 (1953); R. L. Letsinger u. E. Bobko, *ibid.* 75, 2649 (1953).
- [100] M. Schlosser u. M. Zimmermann, *Chem. Ber.* 104, 2885 (1971), bes. S. 2887 und 2888.
- [101] H. Felkin, persönliche Mitteilung.
- [102] H. C. Brown u. R. L. Klimisch, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5517 (1965).
- [103] D. M. Froemsdorf, W. Dowd u. K. E. Leimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 2345 (1966).
- [104] J. Sicher, J. Závada u. M. Pánková, *Chem. Commun.* 1968, 1147; J. Sicher, *Pure Appl. Chem.* 25, 655 (1971).
- [105] A. Rauk, E. Buncel, R. T. Moir u. S. Wolfe, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5498 (1965); J. E. Baldwin, R. E. Hackler u. R. M. Scott, *Chem. Commun.* 1969, 1415; B. J. Hutchinson, K. K. Andersen u. A. R. Katritzky, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3839 (1969).
- [106] R. A. Bartsch, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3683 (1971), bes. S. 3686.