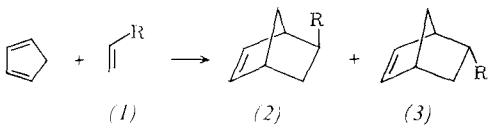


Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten in heterogener Phase

Von Harun Parlar und Rotraud Baumann^[*]

Bei der Addition von Acrylsäure-Derivaten (*1a*)–(*1c*) an Cyclopentadien in homogener Phase läßt sich das Isomerenverhältnis der Produkte kaum durch Lösungsmittel oder Katalysatoren beeinflussen^[1]; das Verhältnis von *endo*- zu *exo*-Addukt beträgt bei den Dienophilen Acrolein (*1a*) und Acrylsäuremethylester (*1b*) ca. 3:1, bei Acrylonitril (*1c*) dagegen ca. 3:2.



(*a*), R = CHO; (*b*), R = CO₂CH₃; (*c*), R = CN

Tabelle 1. Prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten, adsorbiert an verschiedenen aktivierten Oberflächen. Die Werte in Klammern beziehen sich auf Reaktionen an nicht aktivierten Oberflächen [a].

| (1) | Silicagel | Montigel [b] | Al ₂ O ₃ (neutral) | Seesand | Cellulose | (2) | (3) | (2) | (3) | (2) | (3) | (2) | (3) | |
|--------------|----------------|-----------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|-----|-----|--|
| (<i>a</i>) | 22.0 (19.2) | 77.7 (80.1) | 27.7 (20.4) | 68.9 (79.6) | 43.9 (48.8) | 47.3 (51.2) | 31.3 (22.6) | 68.0 (76.5) | 25.1 (26.7) | 73.9 (72.8) | | | | |
| (<i>b</i>) | 10.5 (13.2) | 87.5 (84.3) | 6.6 (12.9) | 90.7 (83.4) | 2.9 (2.8) | 93.7 (93.8) | 23.5 (24.2) | 71.1 (72.2) | 24.3 (23.6) | 71.4 (72.5) | | | | |
| (<i>c</i>) | 32.8 (35.8) | 50.4 (60.1) | 25.9 (32.0) | 67.2 (65.0) | 37.0 (38.3) | 60.3 (58.1) | 37.5 (38.0) | 59.0 (57.5) | 36.5 (36.7) | 57.0 (58.4) | | | | |

[a] In homogener Phase (2 h bei 60 °C) werden aus Cyclopentadien und (*1a*), (*1b*) oder (*1c*) folgende Produktverhältnisse erhalten: (*2a*):(*3a*) = 24.4:75.3; (*2b*):(*3b*) = 24.2:71.5; (*2c*):(*3c*) = 40.2:58.2. [b] Montigel ist ein Montmorillonit.

Wir konnten bei einer rein heterogenen Reaktion von Cyclopentadien mit Acrolein (*1a*) auf nicht aktiviertem, neutralem Al₂O₃ ein Isomerenverhältnis von fast 1:1 erreichen. Bei der Addition von Acrylonitril (*1c*) an Cyclopentadien auf aktiviertem Montigel entsteht wesentlich mehr *endo*-Isomer (*3c*) als bei der gleichen Reaktion in homogener Phase. Noch eindrucksvoller ist, daß bei der Reaktion von Acrylsäuremethylester (*1b*) mit Cyclopentadien auf nicht aktiviertem Al₂O₃ die Bildung des *exo*-Isomers fast vollständig unterdrückt wird (Tabelle 1). Die Isomerenverhältnisse sind von der Temperatur (40–70 °C) fast unabhängig. Eine gegenseitige Umwandlung der Addukte ist auszuschließen, da sie unter den gleichen Bedingungen stabil sind.

Nach Messungen zum Adsorptionsverhalten der Ausgangsverbindungen bei einer maximalen Belegungsdichte von 10¹⁵ Teilchen/cm² auf verschiedenen Oberflächen bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbereichen beeinflußt die chemische Zusammensetzung des Adsorbens die Belegungsdichte (die Bindungsstärke beträgt 25 kcal/mol) nur wenig; deshalb kann eine spezielle Wechselwirkung der Edukte mit der Oberfläche, die eine Lockerung der intramolekularen Wechselwirkungen hervorrufen könnte, ausgeschlossen werden^[2]. Wahrscheinlich ist ein geringer Teil der Moleküle an der Oberfläche erheblich stärker adsorbiert. Unter diesen Bedingungen wird vermutlich einer der beiden Übergangszustände durch symmetriekontrollierte sekundäre Orbitalwechselwirkungen gegenüber dem anderen stabilisiert^[3].

Arbeitsvorschrift

Die Lösungen von 0.05 mol Cyclopentadien, das aus Dicyclopentadien durch Thermolyse hergestellt wird, und von 0.05 mol des frisch destillierten Acrylsäure-Derivats in je 50 mL Diethylether werden nacheinander auf 30 g eines der Trägermaterialien bei 20 °C aufgezogen. Nach vorsichtigem Verdampfen des Lösungsmittels bei 35 °C unter Normaldruck wird das heterogene Gemisch 4 h bei 50 °C unter ständigem Rühren erwärmt und anschließend fünfmal mit 200 mL Aceton in einer Soxhlet-Apparatur jeweils 6 h extrahiert. Nach Abdampfen des Acetons unter verminderter Druck werden die Produktgemische über eine kurze Silicagelsäule (Silicagel 60, Merck, l = 15 cm, d = 4 cm, Petrolether 60–90 °C) gereinigt. Die Produktgemische werden gaschromatographisch (Glassäule: 2 m, d = 0.4 cm, 3% OV 17 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80–100 mesh, T = 60 °C, Trägergas: N₂, 50 mL/min) analysiert.

Eingegangen am 15. April 1981 [Z 933]

- [1] K. Alder, G. Stein, E. Rolland, Justus Liebigs Ann. Chem. 525, 247 (1936); G. Calinaert, H. Soroos, H. Shapiro, Ind. Eng. Chem. 36, 1055 (1944); C. D. Ver Nooy, C. S. Rondestvedt, J. Am. Chem. Soc. 77, 3583 (1955); K. Alder, K. Heimbach, R. Reubke, Chem. Ber. 91, 1516 (1958); W. R. Böhme, E. Schipper, W. G. Sharpf, J. Nichols, J. Am. Chem. Soc. 80, 5488 (1958); A. C. Cope, E. Ciganek, N. A. Le Bel, ibid. 81, 2799 (1959); N. A. Belikova, V. G. Berezin, A. F. Platé, Zh. Obshch. Khim. 32, 2942 (1962); J. Gen. Chem. USSR 32, 2896 (1962); F. Kasper, Z. Chem. 5, 152 (1965); P. Wilder, D. B. Knight, J. Org. Chem. 30, 3078 (1965).

[2] W. Roth, Hoechst AG, Frankfurt, persönliche Mitteilung (1978).

[3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 4388 (1965); Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

Alkoholat-Bündel („Aggregate“) und ihre Rolle bei Alkin-bildenden Eliminierungsreaktionen^[**]

Von Manfred Schlosser und Tran Dinh An^[*]

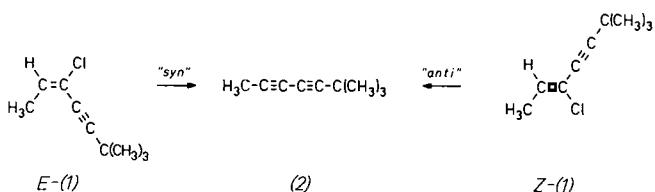
In Einklang mit einer Voraussage^[1] wurden ungewöhnliche Reaktionsordnungen für Kalium-*tert*-butylalkoholat gefunden, wenn dieses in wenig polaren Lösungsmitteln Dehydrohalogenierungen bewirkt. Für den Exponenten *n* in der Geschwindigkeitsgleichung, der den Einfluß der Base-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt, resultieren bei *syn*-Eliminierungen Werte zwischen 0.50 und 0.75 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.5^[2a]; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.5 bzw. 0.7^[2b]), bei *anti*-Eliminierungen Werte zwischen 0.75 und 1.2 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.75^[2a], *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexan in Toluol: 1.0^[2a]; *meso*- oder *dl*-4,5-Dichloroctan in Benzol: 0.75^[2a]; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.8 bzw. 1.2^[2b]). Unter der begründeten^[3], aber nicht streng bewiesenen Annahme, Kalium-*tert*-butylalkoholat liege in wenig polaren Lösungsmitteln überwiegend als tetrameres „Aggregat“ vor, werden diese Reaktionen also hauptsächlich durch dimere und trimere, gelegentlich durch tetramere Base-Verbände induziert.

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. Tran Dinh An
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.128.0-78). Prof. J. F. Bennett, Santa Cruz (Calif.), sei für seine Gastfreundschaft und Diskussionsbeiträge gedankt; in seinem Laboratorium wurde der überwiegende Teil der Arbeit ausgeführt.

[*] Dr. habil. H. Parlar, R. Baumann
Institut für Ökologische Chemie
der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München
D-8050 Freising-Attached

Wir wollten die Untersuchungen auf acetylen-bildende Eliminierungen ausdehnen, da sich diese von den olefinbildenden in mehreren Punkten^[4] unterscheiden. Als Modellsubstrate wurden (*Z*- und (*E*)-3-Chlor-6,6-dimethyl-2-hepten-4-in (1)^[5,6] gewählt, weil so Störreaktionen wie E2cb-Prozesse^[7] oder Allen-Bildung^[8] ausgeschlossen waren. In der Tat entstand daraus bei Base-Einwirkung 6,6-Dimethyl-2,4-heptadiin (2) als einziges Produkt.



Die Reaktionsordnungen (siehe Abb. 1 und Tabelle 1) betragen für die *syn*-Eliminierung in drei verschiedenen Lösungsmitteln rund 0.6 und für die *anti*-Eliminierung rund 0.8 (in Tetrahydrofuran sowie Toluol) oder 1.1 (in *tert*-Butylalkohol). Nach dem „Modell des variablen Übergangszustandes“^[9] sind die Mechanismen von acetylenbildenden Eliminierungen viel E1cb-ähnlicher als die von olefinbildenden. Dennoch sind hier wie dort im reaktionsentscheidenden Schritt dimere, trimere oder – seltener – tetramere Alkoholat-Aggregate beteiligt. Sie üben auf das umzusetzende Halogenid eine Schub-und-Zug-Wirkung aus und ermöglichen eine cyclisch-geschlossene Elektro-

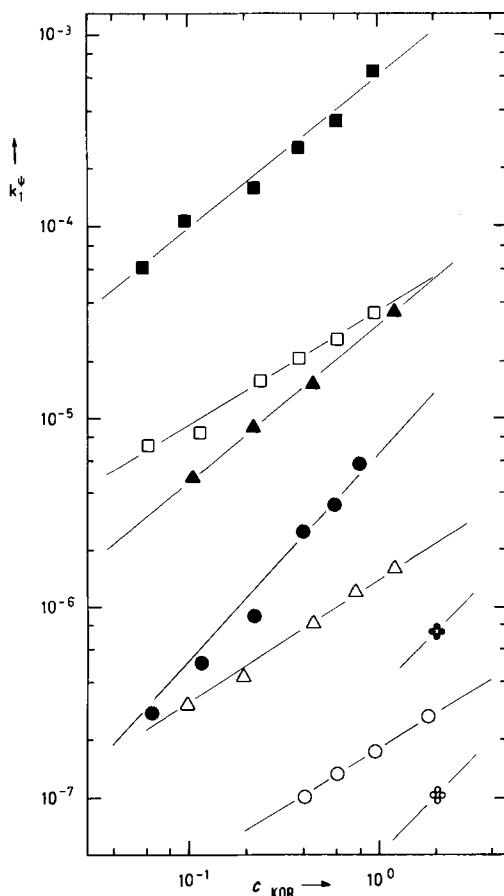


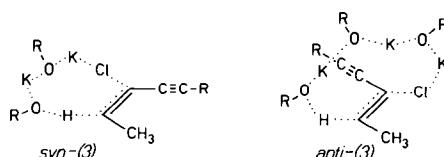
Abb. 1. Doppel-logarithmische Auftragung der Pseudokonstanten k_1^ψ [s^{-1}] gegen die „formale“ Alkoholat-Konzentration [mol/L]. Helle und dunkle Symbole kennzeichnen *syn*- bzw. *anti*-Eliminierungen; Vierecke, Dreiecke und Kreise: mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran, Toluol bzw. *tert*-Butylalkohol; Rosetten: mit Kalium-ethanolat in Ethanol.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der *syn*- und *anti*-periplanaren Chlorwasserstoff-Abspaltung aus (*E*)- bzw. (*Z*)-3-Chlor-6,6-dimethyl-2-hepten-4-in mit Kalium-*tert*-butylalkoholat oder -ethanolat: Einfluß des Lösungsmittels und der Base-Konzentration.

| Solvans (Temperatur) | <i>syn</i> -Eliminierung [a] | | | <i>anti</i> -Eliminierung [a] | | |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------|-------------------------------|-----------------------|-----------|
| | c_{KOR} | $k_1^\psi \cdot 10^6$ | tan | c_{KOR} | $k_1^\psi \cdot 10^6$ | tan |
| C_6H_6O (60 °C) | 0.063 | 7.1 | | 0.060 | 60 | |
| | 0.12 | 8.3 | | 0.10 | 104 | |
| | 0.25 | 15.1 | | 0.23 | 156 | |
| | 0.40 | 20.3 | | 0.40 | 252 | |
| | 0.63 | 25.6 | | 0.63 | 352 | |
| | 1.00 | 34.7 | 0.60 | 1.00 | 526 | 0.80 |
| $C_6H_5CH_3$ (80 °C) | 0.10 | 0.30 | | 0.11 | 4.8 | |
| | 0.20 | 0.42 | | 0.23 | 8.8 | |
| | 0.46 | 0.80 | | 0.46 | 14.4 | |
| | 0.79 | 1.18 | | 0.47 | 14.8 | |
| | 0.80 | 0.72 [b] | | 0.79 | 23.4 | |
| | 1.26 | 1.55 | 0.63 | 1.26 | 35.5 | 0.83 |
| $(CH_3)_3COH$ (80 °C) | — | — | | 0.065 | 0.27 | |
| | — | — | | 0.12 | 0.50 | |
| | 0.42 | 0.10 | | 0.23 | 0.88 | |
| | 0.61 | 0.13 | | 0.42 | 2.46 | |
| | 0.97 | 0.17 | | 0.61 | 3.40 | |
| | 1.90 | 0.26 | 0.60 | 0.83 | 5.70 | 1.1 |
| C_2H_5OH (70 °C) | 2.13 | 0.1 [c] | (1.0) [d] | 2.13 | 7.1 [c] | (1.0) [d] |

[a] In der ersten Spalte bezeichnet c_{KOR} die „formale“ oder „titrierbare“ Konzentration des Alkoholats; sie wird durch titrimetrische Bestimmung der Hydroxid-Konzentration (mol/L) nach Hydrolyse ermittelt. Die zweite Spalte enthält Pseudokonstanten k_1^ψ für eine Reaktion 1. Ordnung (Dimension: s^{-1}), die sich bei der Auftragung der Chlordimethylheptenin-Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ergeben; um wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu erhalten, müßte man die Pseudokonstanten durch die – unbekannte – Konzentration an „aktiver Base“ dividieren. In der dritten Spalte steht der Tangens-Wert (tan), der bei Auftragung der Pseudokonstanten k_1^ψ gegen die jeweiligen Formalkonzentrationen c_{KOR} die Neigung der die Punkte verbindenden Geraden festlegt (Abb. 1); dieser Wert, vervielfacht um den Aggregationsgrad des Kalium-*tert*-butylalkoholats im Grundzustand, ergibt die Zahl der Base-Moleküle, die im Verbund „aktiv“ die Reaktion auslösen. – [b] Diese Messung, da offensichtlich verfälscht, ist in Abb. 1 unberücksichtigt. – [c] Statt wie hier rund 70, beträgt das *syn/anti*-Reaktivitätsverhältnis für die HCl-Abspaltung aus *trans*- bzw. *cis*-Propenylchlorid rund 800 [S. I. Miller, J. Org. Chem. 26, 2619 (1961)]. – [d] Da Kalium-ethanolat in diesem Konzentrationsbereich noch weitgehend in Einzelionen dissoziert vorliegt (und so auch reagiert), ist – von Salzeffekten (vgl. [2b]) abgesehen – mit einer Reaktionsordnung 1.0 bezüglich der Base zu rechnen.

nen- sowie Teilchen-Bewegung („Förderband-Mechanismus“ wie z. B. in *syn*-(3) und *anti*-(3) angedeutet).



Es ist wenig sinnvoll, stereo- oder regiochemisch verschiedene Wege, die einer Eliminierungsreaktion offen stehen, miteinander zu vergleichen, solange es fraglich ist, ob stets die gleichen Reagentien (etwa monomeres, dimeres oder oligomeres Kalium-*tert*-butylalkoholat) im Spiele sind. Die Angabe von *syn/anti*- oder *Hofmann/Saytzeff*-Verhältnissen sollte deshalb die Kenntnis der Reaktionsordnung bezüglich der Base voraussetzen.

Eingegangen am 10. Juni 1981 [Z 934 a]

[1] M. Schlosser in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b, S. 40, Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

[2] a) M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne, J. Sicher, Helv. Chim. Acta 56, 1630 (1973); b) M. Schlosser, Tran Dinh An, ibid. 62, 1193 (1979).

- [3] V. A. Bessonov, P. P. Alikhanov, E. N. Guryanova, A. P. Simonov, I. O. Schapiro, E. A. Yakovleva, A. I. Schatench. Khim. 37, 109 (1967); Chem. Abstr. 66, 115041 u (1967); V. Halaška, L. Lochmann, D. Lim, Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3245 (1968).
- [4] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 104, 2873 (1971).
- [5] Hergestellt durch Anlagerung von 3,3-Dimethyl-1-butinylolithium an Propanal, Oxidation mit Chromoxid und Behandeln mit Phosphorpentachlorid; Isomerentrennung durch präparative Gaschromatographie (6 m, 15% Silicongummi UCW-98, 120°C).
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert.
- [7] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 100, 3877, 3893, 3901 (1967).
- [8] Vgl. D. R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967); F. Naso, L. Ronzini, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1974, 340.
- [9] J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 225 (1962); Surv. Prog. Chem. 5, 53 (1969).

Durch UV-Messungen (*Z*- und *E*-(1): $\lambda_{\max} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 48000$), NMR-Spektroskopie (unter Benutzung der *tert*-Butyl-Signale als interner Standard) oder Gaschromatographie (45 m Carbowax Glas-Kapillarsäule, 80°C) konnten wir die Abnahme der Konzentration von (1) verfolgen. Überdies wurden die Relativgeschwindigkeiten k_{syn}/k_{anti} ($= k_E/k_Z$) in Konkurrenzversuchen mit unterstöchiometrischen Mengen Base ermittelt. In Methanol sowie Dimethylsulfoxid oder in Gegenwart von [18]Krone-6 zeigten beide Isomere etwa gleiche Reaktivität. In *tert*-Butylalkohol, Tetrahydrofuran oder Benzol jedoch reagierte *E*-(1) unter *syn*-Eliminierung wenigstens 35mal rascher als sein *Z*-Isomer zum Diacetylen (2) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dehydrohalogenierung von (*E*)- und (*Z*)-3-Chlor-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (1): Relativgeschwindigkeiten von *syn*- und *anti*-Eliminierungen (k_{syn}/k_{anti}) aus Konkurrenzversuchen.

| Base/Solvans-System [a] | in Gegenwart von [18]Krone-6 | ohne [18]Krone-6 |
|---|---------------------------------|---------------------|
| KOCH ₃ /CH ₃ OH | — | 3.2 |
| KOC(CH ₃) ₃ /(CH ₃) ₂ SO | 0.95 | 0.96 |
| KOC(CH ₃) ₃ /(CH ₃) ₂ COH | 1.8 | 35 |
| KOC(CH ₃) ₃ /C ₄ H ₈ O | 2.0 | >35 |
| KOC(CH ₃) ₃ /C ₆ H ₆ | 2.4 | >35 |

[a] Konzentration von Alkoholat und Substrat (1) ca. 0.6 bzw. 1.2 M; bei den Versuchen mit Methanol betrug die Temperatur 50°C, in allen anderen Fällen 25°C.

Die Chlorcumulene nahmen in CH₃OD, (CH₃)₃COD oder (CD₃)₂SO kein Deuterium auf. Auch ließ sich unter den Reaktionsbedingungen keine *Z*/*E*-Isomerisierung von (1) nachweisen^[8]. Demnach dürfte in Methanol und Dimethylsulfoxid entweder ein irreversibler E1cb-Prozeß oder ein konzertierter, obwohl immer noch E1cb-ähnlicher Mechanismus zum Zuge kommen^[9]. Wir neigen zur zweiten Annahme, da die Reaktionsgeschwindigkeit von *Z*- und *E*-(1) in Methanol, verglichen mit der verwandten Substrate^[10], recht hoch ist. Die geringe Stereoselektivität ist so mit dem Abstand zwischen den Reaktionszentren zu erklären, der beim Übergang von Alkin-bildenden 1,2- zu 1,4-Eliminierungen erheblich zunimmt. Unterschiede in den Orbitalwechselwirkungen und folglich auch zwischen *syn*- und *anti*-Eliminierung klingen dadurch ab.

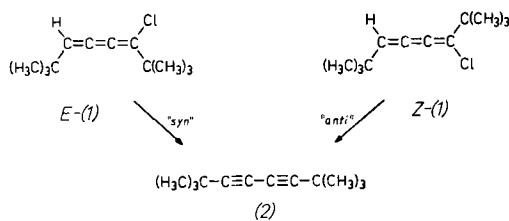
Das Wiedererscheinen der Stereoselektivität in Lösungsmitteln geringer Polarität muß durch Sondereinflüsse verursacht werden. Wie schon gezeigt^[11], wirken hier oligomere Alkoholat-Spezies, sogenannte „Aggregate“ oder deren Bruchstücke, als die tatsächlichen Reagentien. Dies gilt auch für die Reaktion von *Z*- und *E*-(1) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in *tert*-Butylalkohol: Die „formale“ Basenkonzentration geht in die Geschwindigkeitsgleichung mit dem Exponenten 0.8 ein, was für den Angriff einer trimeren Baseneinheit auf beide Isomere spricht (vgl. ^[11]). Zwei komplexe Ionen^[12] [(H₃C)₃COK][±] und [(H₃C)₃COKOC(CH₃)₃][±], die gemeinsam gemäß den Übergangszuständen *syn*- und *anti*-(3) die Eliminierung induzieren, stünden mit dieser Folgerung in bestem Einklang. Die beobachtete *syn*-Stereoselektivität wäre dann auf die elektrophile Mitwirkung des Kations^[13] zurückzuführen, wodurch insgesamt der Konzertiertheitsgrad des Eliminierungsablaufs erhöht würde. Diese Deutung widerspricht jedoch der gewohnten Auffassung, der Wechsel von Methanolat zur stärkeren Base *tert*-Butylalkoholat mache den Mechanismus zwangsläufig mehr, nicht weniger E1cb-ähnlich. Daher nehmen wir *einmal mehr einen „Förderband“-Prozeß*^[11] mit den Übergangszuständen *syn*- und *anti*-(4) als den wahrscheinlichsten an. Der *syn*-Verlauf ist somit aus simplen räumlichen Gründen bevorzugt.

Base-induzierte 1,4-Eliminierungen: Über die Ursachen möglicher *syn*-Stereoselektivität^{**}

Von Manfred Schlosser, Claudio Tarchini, Tran Dinh An, Renzo Ruzziconi und Paul J. Bauer^[*]

Bei der Aufklärung der Mechanismen von durch Basen bewirkten Eliminierungsreaktionen^[11] ist zur Zeit die Frage aktuell, wie sich Konzertiertheit und Stereoselektivität ändern, wenn man von 1,2- zu 1,3- oder 1,4-Eliminierungen übergeht^[2], d. h. die beiden Reaktionszentren durch Einschieben von einem oder zwei Kohlenstoffatomen trennt. Bisher blieb die Untersuchung 1,4-konjugierter Eliminierungen auf cyclische Modellverbindungen beschränkt, die vermutlich einen Boot-förmigen Übergangszustand begünstigen, der die *syn*-periplanare Abspaltung erleichtert und die *anti*-Eliminierung erschwert^[3]. Wir haben nun ein acyclisches Modellsystem entwickelt, an dem sich die Eigenheiten der 1,4-konjuguierten Eliminierung besser erkennen lassen sollten.

Aus 2,2,7,7-Tetramethyl-4-octin-3,6-diol^[4] (*meso/dl*-Gemisch) entsteht durch Umsetzung mit Triphenylphosphan und Tetrachlormethan das 3,6-Dichlor-Derivat (*meso/dl*-Gemisch, $K_p = 58-60^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$)^[5]. Einwirkung von Kalium-*tert*-butylalkoholat in Pentan bei -50°C führt zur Umwandlung in eine 3:1-Mischung von (*Z*)- und (*E*)-3-Chlor-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (1) (30%, $K_p = 63-64^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$)^[5,6], die sich gaschromatographisch trennen ließ^[7]. Beim Erhitzen mit Alkoholaten bilden beide Isomere unter 1,4-Dehydrochlorierung quantitativ 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadien (2)^[5].



[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. C. Tarchini, Dipl.-Chem. Tran Dinh An, Dr. R. Ruzziconi
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dr. P. J. Bauer
Institut für Neurobiologie der Kernforschungsanstalt
Postfach 1913, D-5170 Jülich 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.293.0-74, 2.467.0-75, 2.693.0-76, 2.128.0-78).