

- [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.

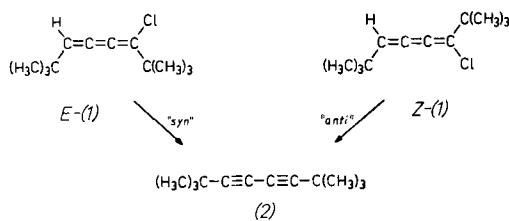
Das Wiedererscheinen der Stereoselektivität in Lösungsmitteln geringer Polarität muß durch Sondereinflüsse verursacht werden. Wie schon gezeigt^[11], wirken hier oligomere Alkoholat-Spezies, sogenannte „Aggregate“ oder deren Bruchstücke, als die tatsächlichen Reagentien. Dies gilt auch für die Reaktion 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.

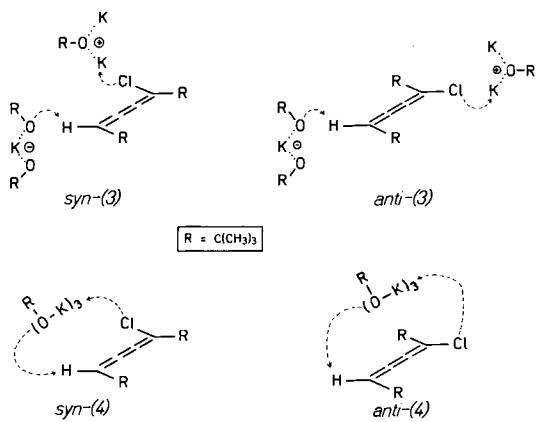
Aus 2,2,7,7-Tetramethyl-4-octin-3,6-diol^[4] (*meso/dl*-Gemisch) entsteht durch Umsetzung mit Triphenylphosphan und Tetrachlormethan das 3,6-Dichlor-Derivat (*meso/dl*-Gemisch, $K_p = 58-60^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$)^[5]. Einwirkung von Kalium-*tert*-butylalkoholat in Pentan bei -50°C führt zur 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).



Möglicherweise hängt auch die Stereoselektivität vinyloiger Substitutionen (S_N2' -Reaktionen), die mit den 1,4-konjugierten Eliminierungen elektronisch verwandt sind, mehr von äußerer Einflüssen als von inhärenter Orbital-Kontrolle ab. Dadurch würde verständlich, weshalb bald der *syn*-, bald der *anti*-Verlauf überwiegen kann^[14].

Eingegangen am 2. Juli 1981 [Z 934 b]

- [1] J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 225 (1962); J. Sicher, ibid. 84, 177 (1972) bzw. 11, 200 (1972); F. G. Bordwell, Acc. Chem. Res. 5, 374 (1972); M. Schlosser in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b, S. 9-44, Thieme Verlag, Stuttgart 1972; W. H. Saunders, Acc. Chem. Res. 9, 19 (1976); W. H. Saunders, A. F. Cockerill: Mechanisms of Elimination Reactions, Wiley, New York 1973.
- [2] a) 1,3-Cyclisierungen: M. Schlosser, G. Fouquet, Chem. Ber. 107, 1162, 1171 (1974); D. E. Applequist, W. F. Pföhler, J. Org. Chem. 43, 867 (1978); - b) 1,4-Fragmentierungen: C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1 (1967); C. A. Grob, ibid. 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969); B. Spahić, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 63, 1242 (1980); - c) 1,4-konjugierte Eliminierungen: S. J. Cristol, Acc. Chem. Res. 4, 393 (1971); R. K. Hill, M. G. Bock, J. Am. Chem. Soc. 100, 637 (1978).
- [3] Vgl. [2c]: 9,10-Dihydroanthracene bevorzugen bereits im Grundzustand eine Boot-Konformation; die Überlappung zwischen dem entstehenden Carbanion (bei einem Mechanismus vom E1cb-Typ!) und den benachbarten aromatischen Ringen sollte diese Tendenz noch verstärken. Die konformativen Merkmale des Übergangszustandes der Dichlorbenzoate von 2-Cyclohexenolen lassen sich weniger zuverlässig vorhersehen; da jedoch in einem nicht-dissoziierenden Lösungsmittel (Toluol) anscheinend eine monomere Base beteiligt ist, dürfte ein pericyclischer Übertragungsmechanismus (der die *syn*-Eliminierung begünstigen muß) sehr wahrscheinlich sein.
- [4] W. B. Sudweeks, H. S. Broadbent, J. Org. Chem. 40, 1131 (1975).
- [5] Alle neuen oder sonstwie wichtigen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR-, UV-, IR- und Massenspektren identifiziert.
- [6] Nur Dipolmomentmessungen ermöglichen eine zweifelsfreie Zuordnung der Konfigurationen (P. J. Bauer, noch unveröffentlicht). Während Z-(1) ($\delta(^1H)$) = 5.47, 1.18, 1.01 in Benzol) zwischen -8 und -6°C schmilzt, wird E-(1) ($\delta(^1H)$) = 5.36, 1.19, 0.98), das auf Carbowax-Säulen längere Retentionszeiten zeigt, beim Abkühlen zähflüssig und erstarrt schließlich unterhalb -40°C glasartig. Übrigens schmelzen die sterisch ähnlichen E- und Z-Isomere ($\delta(^1H)$) = 5.50 und 1.09 bzw. 5.45 und 1.12 in CDCl₃) des halogenfreien „Di-tert-butylbutatriens“ (mit Zink aus meso- und dl-3,6-Dichlor-2,2,7,7-tetramethyl-4-octin hergestellt und gaschromatographisch getrennt) bei 64-65°C bzw. 21-23°C. Keiner dieser Schmelzpunkte wurde bisher erwähnt, obwohl auch andere Autoren berichten, sie hätten eines oder beide Isomere isoliert (H. Yamazaki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 841; M. Tigchelaar, H. Kleijn, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, Tetrahedron Lett. 1981, 2237).
- [7] 6 m Glassäule, 30% Diethylenglycolsuccinat auf Chromosorb WAW 60/80, 10 min 120°C, dann 3°C/min bis 200°C, Einlaß- und Detektortemperatur 150°C.
- [8] Allenyl- und Butatrienyl-Anionen sollten rasch invertieren oder sogar, wie einige isoelektronische Ketennimine, permanent linear sein (vgl. J. J. Daly, J. Chem. Soc. 1961, 2801).
- [9] Die Acidität der Methingruppe, zugleich in olefinischer und allylischer Stellung, könnte gerade den pK_a-Schwellenwert von 28 erreichen, der erforderlich ist, damit unter Methanolat-Einwirkung ein Carbanion entstehen kann (S. Andreades, J. Am. Chem. Soc. 86, 2003 (1964)).
- [10] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 104, 2873 (1971).

- [11] M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne, J. Sicher, Helv. Chim. Acta 56, 1630 (1973); M. Schlosser, Tran Dinh An, ibid. 62, 1194 (1979); Angew. Chem. 93, 1114 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 12 (1981).

[12] Gleiche und ähnliche Ionen wurden schon früher bei einer α -Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Betracht gezogen (J. G. Pritchard, A. A. Bothner-By, J. Phys. Chem. 64, 1271 (1960)). Die Kinetik wäre andererseits auch vereinbar mit der Annahme, neutrale Teilchen – nämlich ein Monomer und ein Dimer des Kalium-*tert*-butylalkoholats – würden bei der Eliminierung im gemeinsamen Zusammenwirken ionische Teilchen erzeugen (z. B. $[K(HOC(CH_3)_3)]^{\oplus}$ und $((CH_3C_2O_2K)_2Cl]^{\ominus}$).

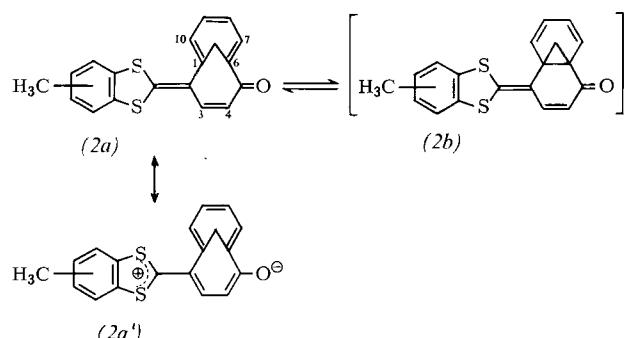
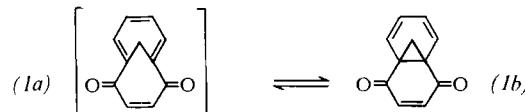
- [13] Vgl. D. H. Hunter, D. J. Shearing, J. Am. Chem. Soc. 93, 2348 (1971); R. A. Bartsch, Acc. Chem. Res. 8, 239 (1975).
- [14] G. Stork, A. F. Kretz, J. Am. Chem. Soc. 99, 3850, 3851 (1977); J. Starosik, B. Rickborn, ibid. 93, 3046 (1971); D. M. Wieland, C. R. Johnson, ibid. 93, 3047 (1971); H. L. Goering, R. R. Josephson, ibid. 98, 7854 (1976); W. Kirmse, F. Scheidt, H. J. Vater, ibid. 100, 3945 (1978); A. Kretz, Tetrahedron Lett. 1977, 1035; S. Godtfredsen, J. P. Obrecht, D. Arigoni, Chimia 31, 62 (1977).

Donor-Acceptor-stabilisierte 1,6-Methano[10]annulen-Derivate^[**]

Von Richard Neidlein und Hartmut Zeiner^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Das zum 1,4-Naphthochinon homologe Diketoderivat (1a) des 1,6-Methano[10]annulens lässt sich nicht herstellen^[1], da es unerwarteterweise thermodynamisch instabiler ist als sein Valenzisomer (1b).



Überraschend stabil gegenüber dem tricyclischen Valenzisomer wird jedoch die bicyclische chinoide Struktur, wenn sie wie in (2a) als integraler Bestandteil eines „push-pull“-Systems auftritt. Hinweise auf die Existenz des Valenzisomers (2b) konnten noch nicht erhalten werden^[2]. (2a) ist unseres Wissens das erste „push-pull“-stabilisierte Chinonmethid, dessen chinoide Teilstruktur sich nicht von einem benzoaromatischen System ableitet.

Über den Zugang zu (2a), ausgehend vom Tautomeren-/alenzisomeren-Gemisch (3)^[3], informiert Schema 1.

Die bicyclische Cycloheptatrien-Struktur von (2a) wird aus den Spektren abgeleitet: So zeigen im ¹H-NMR-Spektrum die CH₂-Brückenprotonen zwei Doublets (AX-System) mit der geminalen Kopplung ²J_{AX} = 10.7 Hz; für eine tricyclische Norcaradien-Struktur wie in (2b) hingegen er-

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. H. Zeiner
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.