

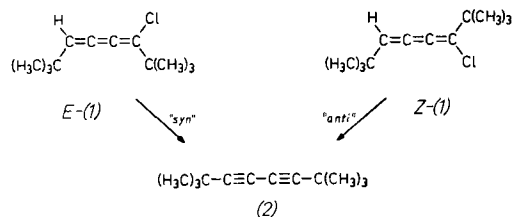
- [3] V. A. Bessonov, P. P. Alikhanov, E. N. Guryanova, A. P. Simonov, I. O. Schapiro, E. A. Yakovleva, A. I. Schatenstein, Zh. Obshch. Khim. 37, 109 (1967); Chem. Abstr. 66, 115041u (1967); V. Halaška, L. Lochmann, D. Lim. Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3245 (1968).
- [4] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 104, 2873 (1971).
- [5] Hergestellt durch Anlagerung von 3,3-Dimethyl-1-butyllithium an Propenal, 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. 1 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).

### Base-induzierte 1,4-Eliminierungen: Über die Ursachen möglicher *syn*-Stereoselektivität<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Schlosser, Claudio Tarchini, Tran Dinh An, Renzo Ruzziconi und Paul J. Bauer<sup>[\*]</sup>

Bei der Aufklärung der Mechanismen von durch Basen bewirkten Eliminierungsreaktionen<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup>. Wir haben nun ein acyclisches Modellsystem entwickelt, an dem sich die Eigenheiten der 1,4-konjugierten Eliminierung besser erkennen lassen sollten.

Aus 2,2,7,7-Tetramethyl-4-octin-3,6-diol<sup>[4]</sup> (*meso*/*dl*-Gemisch) entsteht durch Umsetzung mit Triphenylphosphan und Tetrachlormethan das 3,6-Dichlor-Derivat (*meso*/*dl*-Gemisch, Kp = 58–60°C/0.2 Torr)<sup>[5]</sup>. 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%, Kp = 63–64°C/2 Torr)<sup>[5,6]</sup>, die sich gaschromatographisch trennen ließ<sup>[7]</sup>. Beim Erhitzen mit Alkoholaten bilden beide Isomere unter 1,4-Dehydrochlorierung quantitativ 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (*2*)<sup>[5]</sup>.



[\*] 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 Kernforschungsanlage  
Postfach 19 13, 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).

Durch UV-Messungen (*Z*- und *E*-(1):  $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 48000$ ), 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  $k_{\text{syn}}/k_{\text{anti}}$  ( $= k_E/k_Z$ ) 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).

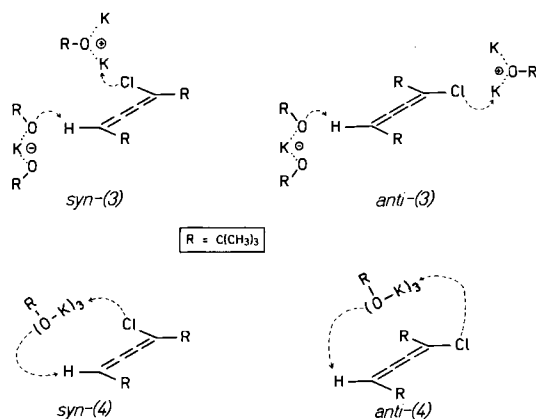
Tabelle 1. Dehydrohalogenierung von (*E*)- und (*Z*)-3-Chlor-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (*1*): Relativgeschwindigkeiten von *syn*- und *anti*-Eliminierungen ( $k_{\text{syn}}/k_{\text{anti}}$ ) aus Konkurrenzversuchen.

Base/Solvens-System [a]	in Gegenwart von [18]Krone-6	ohne [18]Krone-6
KOCH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> OH	—	3.2
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	0.95	0.96
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	1.8	35
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	2.0	> 35
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	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 CH<sub>3</sub>OD, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COD oder (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO kein Deuterium auf. Auch ließ sich unter den Reaktionsbedingungen keine *Z*/*E*-Isomerisierung von (*1*) nachweisen<sup>[8]</sup>. Demnach dürfte in Methanol und Dimethylsulfoxid entweder ein irreversibler E1cb-Prozeß oder ein konzertierter, obschon immer noch E1cb-ähnlicher Mechanismus zum Zuge kommen<sup>[9]</sup>. Wir neigen zur zweiten Annahme, da die Reaktionsgeschwindigkeit von *Z*- und *E*-(1) in Methanol, verglichen mit der verwandter Substrate<sup>[10]</sup>, recht hoch ist. Die geringe Stereoselektivität ist somit 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<sup>[11]</sup>, 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“ Base-Konzentration geht in die Geschwindigkeitsgleichung mit dem Exponenten 0.8 ein, was für den Angriff einer trimeren Baseneinheit auf beide Isomere spricht (vgl. <sup>[11]</sup>). Zwei komplexe Ionen<sup>[12]</sup> [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>COK<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>COKOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 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<sup>[13]</sup> zurückzuführen, wodurch insgesamt der Konzertiertheitsgrad des Eliminierungsablaufs erhöht würde. Diese Deutung widerspräche 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<sup>[11]</sup> mit den Übergangszuständen *syn*- und *anti*-(4) als den wahrscheinlichsten an. Der *syn*-Verlauf ist somit aus simplen räumlichen Gründen bevorzugt.



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

Eingegangen am 2. Juli 1981 [Z 934b]

- [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. Pfohl, *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 Elcb-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 sonstige 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) ( $\delta(^1\text{H})=5.47, 1.18, 1.01$  in Benzol) zwischen  $-8$  und  $-6^\circ\text{C}$  schmilzt, wird *E*-(1) ( $\delta(^1\text{H})=5.36, 1.19, 0.98$ ), das auf Carbowax-Säulen längere Retentionszeiten zeigt, beim Abkühlen zähflüssig und erstarrt schließlich unterhalb  $-40^\circ\text{C}$  glasartig. Übrigens schmelzen die sterisch ähnlichen *E*- und *Z*-Isomere ( $\delta(^1\text{H})=5.50$  und  $1.09$  bzw.  $5.45$  und  $1.12$  in  $\text{CDCl}_3$ ) 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  $64-65^\circ\text{C}$  bzw.  $21-23^\circ\text{C}$ . 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. Tigheelaar, H. Kleijn, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* 1981, 2237).
- [7] 6 m Glassäule, 30% Diethylen glycolsuccinat auf Chromosorb WAW 60/80, 10 min  $120^\circ\text{C}$ , dann  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  bis  $200^\circ\text{C}$ , Einlaß- und Detektortemperatur  $150^\circ\text{C}$ .
- [8] Allenyl- und Butatrienyl-Anionen sollten rasch invertieren oder sogar, wie einige isoelektronische Ketenimine, 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  $\text{pK}_a$ -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).

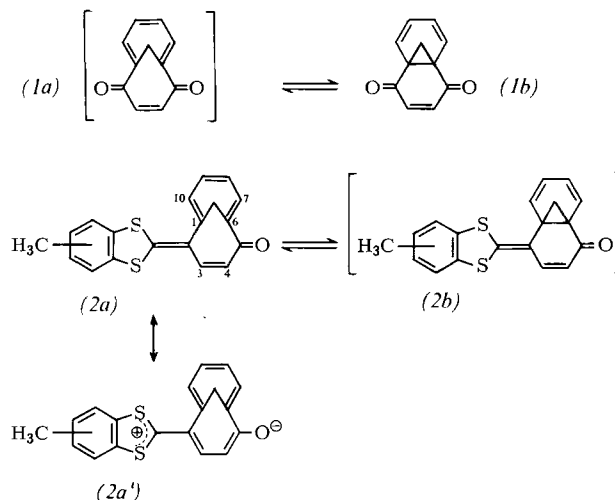
- [11] M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne, J. Sicher, *Helv. Chim. Acta* 56, 1630 (1973); M. Schlosser, Tran Dinh An, *ibid.* 62, 1194 (1979); *Angew. Chem.* 93, 1114 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 12 (1981).
- [12] Gleiche und ähnliche Ionen wurden schon früher bei einer  $\alpha$ -Deprotonierung 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.  $[\text{K}(\text{HOC}(\text{CH}_3)_3)]^0$  und  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{COK}]_2\text{Cl}]^0$ ).
- [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. Kreft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3850, 3851 (1977); J. Staroschik, 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. Kreft, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1035; S. Godfredsen, J. P. Obrecht, D. Arigoni, *Chimia* 31, 62 (1977).

## Donor-Acceptor-stabilisierte 1,6-Methano[10]annulen-Derivate<sup>[\*\*]</sup>

Von Richard Neidlein und Hartmut Zeiner<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>. (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)<sup>[3]</sup>, informiert Schema 1.

Die bicyclische Cycloheptatrien-Struktur von (2a) wird aus den Spektren abgeleitet: So zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die  $\text{CH}_2$ -Brückenprotonen zwei Dubletts (AX-System) mit der geminalen Kopplung  $^2J_{\text{AX}} = 10.7 \text{ Hz}$ ; 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.