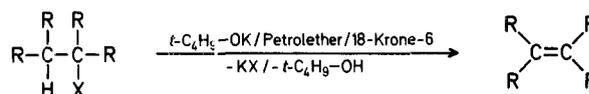


chungen mit mehreren Basen und Lösungsmitteln vor kurzem bekannt³. Als besonders geeignet zur Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 1-Chloralkanen wurde ein katalytischer Prozeß befunden, bei dem kleine Mengen Trimethylamin zunächst zur Quarternisierung dienen und dann im Hofmann-Abbau zurückgebildet werden (Lösungsmittel: Tetraethylenglykol-dimethylether, Reaktionszeit 50 h bei 100°)³. Bei phasentransfer-katalytischen (PTC) Prozessen⁴ sind Alkalimetall-hydroxide die am meisten verwendeten Basen. β -Eliminierungen mit diesen plus Katalysator gelingen jedoch nur dann, wenn eine Aktivierung durch benachbarte oder allyl-ständige Phenyl-Gruppen⁵ oder Halogen-Atome⁶ vorhanden ist. Darüber hinaus sind phasentransfer-katalytische HX-Eliminierungen aus sekundären und tertiären Substraten mit Nucleophilen wie Fluorid und Acetat bekannt⁴.

Wir berichten jetzt über eine PTC-Variante, die in kurzer Reaktionszeit unter schonenden Bedingungen gute Ausbeuten an Alken sogar aus nicht-aktivierten 1-Chloralkanen liefert. Als Base dient festes, käufliches Kalium-*t*-butoxid, als Katalysator 1 mol% 18-Krone-6 und als Solvens Petrolether⁷. Dabei wird der Siedebereich des Petrolethers zweckmäßig so gewählt, daß die Abtrennung des Olefins ohne Schwierigkeiten möglich ist. Quartäre Ammoniumsalze, besonders das in Petrolether leicht lösliche Aliquat 336⁸ sind hier weniger geeignet, da unter Reaktionsbedingungen Zersetzung erfolgt⁹. Ohne Kronenether war keine Reaktion zu beobachten.



X = Cl, Br

Vergleichende Versuche mit Alkalimetall-hydroxiden waren wie erwartet wenig erfolgreich. So wurde bei der Reaktion von 1-Bromhexadecan mit festem Kaliumhydroxid/18-Krone-6 (12 h, 80°) nur 8% 1-Hexadecen erhalten, und mit festem Kaliumcarbonat/18-Krone-6 (12 h, 150°) konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Erwartungsgemäß benötigen Chloride längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen als Bromide. Selbst niedere 1-Halogenide liefern überwiegend E₂-Produkte. Bei den langkettigen Bromiden entspricht das Olefin/Ether-Verhältnis den Ergebnissen mit 1 molaren Kalium-*t*-butoxid in *t*-Butanol¹⁰ (vgl. auch³), jedoch wird bei dem herkömmlichen Verfahren 20 h auf 80° erhitzt¹⁰, während hier 3 h bei 60° genügen.

Bornylbromid läßt sich in 6 h bei 120° in 92% Ausbeute in Bornen umwandeln, das frei von Tricylen und Camphen ist. Eine vergleichbare Selektivität wird konventionell nur erzielt, wenn man mit Kalium-2-butylcyclohexanolat in 2-Butylcyclohexanol auf 200° erhitzt¹¹. Zudem wird beim Literaturverfahren eine aufwendige Trennung notwendig, da der Alkohol im gleichen Siedebereich wie Bornen liegt.

Ein weiteres Beispiel für die präparative Einfachheit der hier eingeführten PTC-Variante ist die Umsetzung von 2,5-Dibrom-2,5-dimethyl-3-hexyn. Das entstehende, leicht polymerisierende Dienyn kann in 86% Ausbeute isoliert werden. Die Zersetzung wird gering gehalten durch die niedere Reaktionstemperatur und die Verwendung eines hochsiedenden Lösungsmittels, aus dem das Olefin bei vermindertem Druck abdestilliert werden kann.

Die Zusammensetzung des aus 2-Brompentan erhaltenen Isomeren-Gemisches (Verhältnis 1-Penten/2-Penten) ähnelt den mit Kalium-*t*-butoxid/Krone in *t*-Butanol⁷ erhaltenen

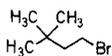
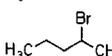
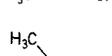
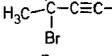
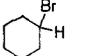
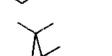
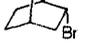
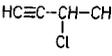
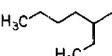
Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse; 9¹. Neue phasentransfer-katalytische Herstellung von Alkenen aus Alkyl-halogeniden

Eckehard V. DEHMLOW*, Manfred LISSEL

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Für die basen-katalysierte Abspaltung von Halogenwasserstoffen aus primären Alkyl-halogeniden sind Alkalimetallalkoxide klassisch nur begrenzt anwendbar, da meist Etherbildung vorherrscht². Dazu wurden vergleichende Untersu-

Tabelle. Dehydrohalogenierung von Chlor- und Bromalkanen mit Kalium-*t*-butoxid/1 mol% 18-Krone-6/Petrolether [Alkyl-chloride 4–8 h, 120°; Alkyl-bromide: 3 h, 60°]

Alkyl-halogenid	Alken Ausbeute ^a [%]	Kp/torr		Alkyl- <i>t</i> -butyl-ether (Nebenprodukt) Ausbeute ^a [%]		
		gefunden	Lit.	gefunden	Lit.	
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-X}$	X = Br X = Cl	73 86	63°/760	63.4°/760 ¹⁵	24 10	59°/15 64°/21 ¹⁸
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-X}$	X = Br X = Cl	76 83	121°/760	121.3°/760 ¹⁵	18 12	98°/15 83–85°/9 ¹⁹
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-X}$	X = Br X = Cl	87 85	95°/15	213°/760	12 14	158°/15 ^b
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-X}$	X = Br	87	150°/15	148–149°/12 ¹⁴	13	192°/0.3 ^b
		95 ^{c, d}	41°/760	41.2°/760 ¹²	—	—
		97	30–36°/760	—	—	—
		41% 1-Penten 56% 2-Penten ^e	—	—	—	—
		86 ^c	123°/760	123–124°/760 ²⁰	—	—
		83	82°/760	82.9°/760 ¹⁵	—	—
		92 ^{c, f} (Bornen)	150°/760	150–151°/760 ¹¹	—	—
		83 ^c	—	5°/760 ¹⁶	—	—
		93 ^c	119°/760	117.5°/760 ¹³	—	—
		86 ^c (2-Menthen)	58°/15	55.5°/16 ¹⁷	—	—

^a Wenn nicht anders erwähnt, gas-chromatographisch bestimmt und mit authentischem Material verglichen. (6 ft. Säule, OV 17 auf Chromosorb G).

^b Korrekte Mikroanalyse liegt vor: C, ± 0.1 %; H, ± 0.1 .

^c Ausbeute an isoliertem Produkt.

^d 12 h, 26°.

^e $E/Z = 3.8$, gas-chromatographisch bestimmt (10 ft Säule, 20 % β, β -Oxydipropionitril + 5 % AgNO_3 auf Chromosorb P).

^f 6 h, 120°.

Ergebnissen; der hohe *E*-Anteil im 2-Penten übertrifft jedoch die in Lit. ⁷ angegebenen Werte.

Die Reaktionsprodukte wurden durch G.C.-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Bei den isolierten Verbindungen erfolgte außerdem ein Vergleich der ¹H-N.M.R.-Spektren. Für neue Verbindungen liegen korrekte Mikroanalysen vor.

Methode A, für niedrig siedende Alkene:

3,3-Dimethyl-1-buten:

Eine Lösung von 1-Brom-3,3-dimethylbutan (3.3 g, 20 mmol) in Petrolether (Kp: 120–130°; 20 ml) wird mit Kalium-*t*-butoxid (2.44 g, 22 mmol) und 18-Krone-6 (0.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 25° gerührt. Zum Aufarbeiten wird in Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Petrolether extrahiert; die organischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Einstichkolonne fraktionierend destilliert; Ausbeute: 1.6 g (95%); Kp: 41° (Lit. ¹², Kp: 41.2°).

Methode B, für Alkene mit mittlerem Siedebereich:

2-Ethyl-1-hexen:

Eine Lösung von 1-Chlor-2-ethylhexan (2.97 g, 20 mmol) in Petrolether (Kp: 160–180°; 20 ml) wird mit Kalium-*t*-butoxid (2.46 g,

22 mmol) und 18-Krone-6 (0.2 mmol) versetzt. Das Gemisch wird 7 h bei 130° gerührt und dann wie bei Methode A aufgearbeitet; Ausbeute: 2.44 g (93%); Kp: 119° (Lit. ¹³, Kp: 117.5°).

Methode C, für hochsiedende Alkene:

1-Hexadecen:

Eine Lösung von 1-Bromhexadecan (3.05 g, 10 mmol) in Petrolether (Kp: 50–60°; 10 ml) wird mit Kalium-*t*-butoxid (1.22 g, 11 mmol) und 18-Krone-6 (0.1 mmol) versetzt. Das Gemisch wird 3 h bei 60° gerührt und dann in Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und die wäßrige Phase mit Petrolether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Petrolether wird abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit im Wasserstrahl-Vakuum fraktionierend destilliert; Ausbeute: 1.8 g (80%); Kp: 150°/15 torr (Lit. ¹⁴, Kp: 148–149°/12 torr).

Der Rückstand der Destillation wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält *t*-Butyl-hexadecyl-ether; Ausbeute: 270 mg (9%); Kp: 192°/0.3 torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	ber.	C 80.44	H 14.19
(298.3)	gef.	80.51	14.08

¹H-N.M.R. (CCl_4): $\delta = 3.25$ (t, 2H, $J = 6$ Hz); 1.5–0.8 ppm (m, 40H).

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingang: 30. Oktober 1978
(überarbeitete Fassung: 11. Dezember 1978)

* Korrespondenz-Adresse.

- ¹ 8. Mitteilung: M. Lissel, E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3689.
- ² Übersichten:
C. A. Buehler, D. E. Pearson, *Survey of Organic Syntheses*, Vol. 1, Vol. 2, Interscience Publishers, New York 1970, 1977.
M. Schlosser, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band V/1b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, p. 134-180.
- ³ M. Schlosser, C. Tarchini, *Helv. Chim. Acta* **60**, 3060 (1977).
- ⁴ Übersichten:
E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); **89**, 521 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974); **16**, 483 (1977).
E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, in press.
W. P. Weber, G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, 1977.
G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis* **1976**, 176.
- ⁵ J. Dockx, *Synthesis* **1973**, 441.
M. S. Newman et al., *J. Org. Chem.* **41**, 3925 (1976).
A. Gorgues, A. LeCoq, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4723; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 125.
- ⁶ J. B. Campbell, J. W. Crary, C. A. Hargreaves, S. J. Piaseczinski, *Franz. Patent* 2002799 (1969) = *U.S.-Patent* 3639493 (1972), DuPont; *C. A.* **72**, 78366 (1970).
J. B. Campbell, R. E. Tarney, *Franz. Patent* 1525661 (1968); *U. S. Patent* 3981937 (1976), DuPont; *C. A.* **71**, 80648 (1969); **86**, 30812 (1977).
R. G. Gordon, *U.S. Patent* 3664966 (1972), Continental Oil Co; *C. A.* **77**, 75756 (1972).
E. T. McBee, R. O. Bolt, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 412 (1947).
- ⁷ Zu Eliminierungen in homogener Phase mit Kalium-*t*-butoxid/18-Krone-6 vgl.: R. A. Bartsch, *Acc. Chem. Res.* **8**, 239 (1974).
- ⁸ Handelsname für ein technisches Gemisch, das im wesentlichen aus Methyltrioctylammonium-chlorid besteht; Fluka A.G., Buchs, Schweiz.
- ⁹ Vgl. E. V. Dehmlow, M. Slopianka, J. Heider, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2361.
- ¹⁰ P. Veeravagu, R. T. Arnold, E. W. Eigenmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3072 (1964).
- ¹¹ M. Hanack, R. Hähnle, *Chem. Ber.* **95**, 191 (1962).
- ¹² D. L. Camin, F. B. Rossini, *J. Phys. Chem.* **60**, 1446 (1950).
- ¹³ J. W. Cornforth, R. M. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* **1959**, 112.
- ¹⁴ H. Waldmann, H. Schubert, *Chem. Ber.* **84**, 139 (1951).
- ¹⁵ F. D. Rossini, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Pittsburgh, 1953.
- ¹⁶ J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4197 (1931).
- ¹⁷ W. Hüchel, W. Tappe, G. Legutke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **543**, 191 (1940).
- ¹⁸ T. W. Campbell, W. Burney, T. L. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2735 (1950).
- ¹⁹ S. O. Lawesson, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4230 (1959).
- ²⁰ S. S. Dehmlow und E. V. Dehmlow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1753.