

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 14¹⁾

Darstellung von Alkinen aus Alkylhalogeniden mit festem Kalium-*tert*-butylat und Kronenether

Eckehard V. Dehmlow*) und Manfred Lissel

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

Eingegangen am 24. April 1979, in veränderter Form am 10. Juli 1979

Präparativ einfach und milde verläuft die HX-Eliminierung mit festem Kalium-*tert*-butylat in Petrolether bei Gegenwart katalytischer Mengen [18]Krone-6. 1,2-Dihalogenide (aus Alkenen) sowie 1,1-Dihalogenide (aus Aldehyden) liefern 1-Alkine, mittelständig geminale Dihalogenide (aus symmetrischen Ketonen) liefern mittelständige Alkine in sehr guten Ausbeuten. 2,2-Dihalogenide (aus Methylketonen) geben nur dann völlig einheitliche 1-Alkine, wenn die 3-Stellung blockiert ist. (*E*)-Halogenalkene führen unter *syn*-Eliminierung ebenfalls zu Alkinen.

Applications of Phase Transfer Catalysis, 14¹⁾. – Preparation of Alkynes from Alkyl Halides with Solid Potassium *tert*-Butoxide and Crown Ether

Preparatively very simple and mild HX eliminations with solid potassium *tert*-butoxide in petroleum ether in the presence of catalytic amounts of [18]crown-6 are described. 1,2-Dihalides (from alkenes) and 1,1-dihalides (from aldehydes) yield 1-alkynes; internal geminal dihalides (from symmetric ketones) give internal alkynes in excellent yields. 2,2-Dihalides (from methyl ketones) yield homogeneous 1-alkynes only if the 3-position is blocked. (*E*)-Haloalkenes lead also to alkynes in a *syn*-elimination process.

Bei Phasentransfer-katalytischen Prozessen²⁾ sind Alkalimetallhydroxide die am häufigsten verwendeten Basen. Zu Alkinen führende β -Eliminierungen mit diesen und katalytischen Mengen eines quartären Ammoniumsalzes oder eines Kronenethers gelingen jedoch nur bei stark aktivierten Substraten³⁾. Beschrieben ist auch die Phasentransfer-katalytische Dehydrobromierung von (*Z*)- β -Brom-*p*-nitrostyrol mit Kaliumfluorid/Dicyclohexano[18]krone-6 in verschiedenen Lösungsmitteln⁴⁾. Wir zeigten vor kurzem, daß festes Kalium-*tert*-butylat in Petrolether in Gegenwart katalytischer Mengen [18]Krone-6 eine präparativ attraktive, einfache Darstellung von Alkinen aus Halogenalkanen gestattet⁵⁾. Hier wird nun über die Ausdehnung dieser Versuche auf Eliminierungen aus geminalen und vicinalen Dihalogeniden sowie aus *E*- und *Z*-Halogenalkanen berichtet.

Es wurde gefunden, daß das System Kalium-*tert*-butylat/0.1 mol-% [18]Krone-6/Petrolether zur Alkindarstellung gut geeignet ist. Das Verfahren hat gegenüber klassischen Methoden folgende Vorteile: geringer apparativer Aufwand; milde Reaktions-

*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten; neue Adresse: Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1.

bedingungen; extrem einfache Aufarbeitung, wenn der Siedepunkt des Petrolethers so gewählt wird, daß er von dem des Produktes stark abweicht.

Wir haben repräsentative Beispiele für folgende Reaktionsfolgen getestet: 1) Alken → *vic*-Dibromalkan → Alkin; 2) Keton → mittelständig geminales Dichlorid → Alkin; 3) Aldehyd → endständig geminales Dichlorid → Alkin. – Da die doppelte Eliminierung aus den Dichloriden schrittweise erfolgt, wurden auch die Reaktionen 4) *E*- und *Z*-Halogenalken → Alkin untersucht.

Alken → Dibromalkan → Alkin

1-Alkine werden im allgemeinen aus Natriumacetylid und Alkylhalogenid in flüssigem Ammoniak dargestellt⁶⁾. Die Reaktionsfolge Bromierung Bisdehydrobromierung der billigen endständigen Olfine wird nicht gern verwendet, da die Dreifachbindung unter den meist drastischen Reaktionsbedingungen leicht in mittlere Positionen wandert. Nur sehr starke Basen (NaNH₂/flüssiges NH₃ oder NaH/DMSO sowie NaNH₂/DMSO) geben wegen der Bildung der Metallacetylide ausschließlich 1-Alkine.

Bearbeitet wurden zunächst 1,2-ständige Dihalogenide, die zu endständigen Alkinen führten, sowie Beispiele für die Gewinnung cyclischer (**1i** → **2i**) und esterkonjugierter (**1j** → **2j**) Alkine, die anders schwer darstellbar sind.

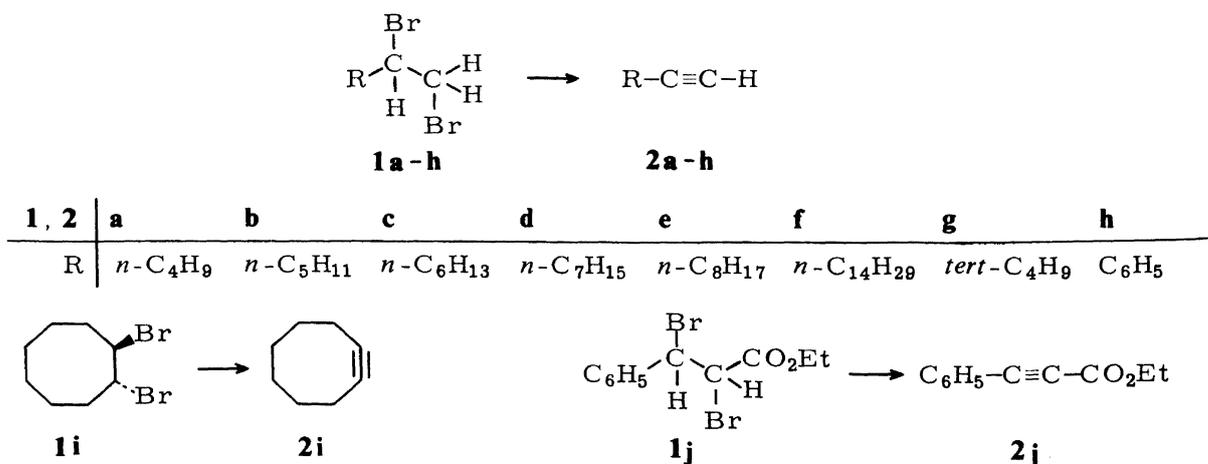


Tabelle 1. Darstellung von Alkinen aus *vic*-Dibromiden (0.05 mol Dibromid, 0.1 mol Kalium-*tert*-butylat, 0.1 mmol [18]Krone-6 in Petrolether)

Edukt Halogenid	Nr.	Produkt Alkin	Nr.	Ausb. (%)	Zeit [h]	Temp. [°C]
1,2-Dibromhexan	1a	1-Hexin	2a	96	2	60
1,2-Dibromheptan	1b	1-Heptin	2b	98	2	60
1,2-Dibromoctan	1c	1-Octin	2c	92	2	60
1,2-Dibromnonan	1d	1-Nonin	2d	90	2	60
1,2-Dibromdecan	1e	1-Decin	2e	88	2	60
1,2-Dibromhexadecan	1f	1-Hexadecin	2f	87	2	60
1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan	1g	3,3-Dimethyl-1-butin	2g	91	2	60
1,2-Dibrom-1-phenylethan	1h	Phenylacetylen	2h	95	0.2	25
<i>trans</i> -1,2-Dibromcyclooctan	1i	Cyclooctin	2i	83	4	80
1,2-Dibrom-1-phenylpropion- säure-ethylester	1j	Phenylpropiolsäure- ethylester	2j	79	0.5	25

Tabelle 1 zeigt die Ausbeuten an Alkinen **2**, die unter den hier verwendeten einfachen und milden Bedingungen erhalten wurden. Die Alkine wurden durch GC, Siedepunkt, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert oder mit authentischen Materialien verglichen. In allen Fällen war das Acetylen einziges Produkt; Isomerisierungen fanden unter den Reaktionsbedingungen nicht statt.

Das aktivierte 1,2-Dibrom-1-phenylethan (**1h**) ging in 15 Minuten bei Raumtemperatur zu 95% in Phenylacetylen (**2h**) über, 2% α -Bromstyrol ließen sich im Rohprodukt nachweisen. Ohne [18]Krone-6 wurde nach 24 h bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 30% Phenylacetylen, 53% α -Bromstyrol und 17% (*Z*)- β -Bromstyrol erhalten. Ebenso rasch verlief die Bisdehydrobromierung aus 1,2-Dibrom-1-phenylpropionsäure-ethylester (**1j**). In 79proz. Ausbeute wurde Phenylpropiolsäure-ethylester (**2j**) isoliert.

Mechanistisch muß die stufenweise Eliminierung aus 1,2-Dihalogeniden komplex sein, da sowohl das 2-Halogen-1-alken als auch die *E/Z*-isomeren 1-Halogen-1-alkene Primärprodukte sein können, von denen dann *syn*- und *anti*-Eliminierungen weiter führen.

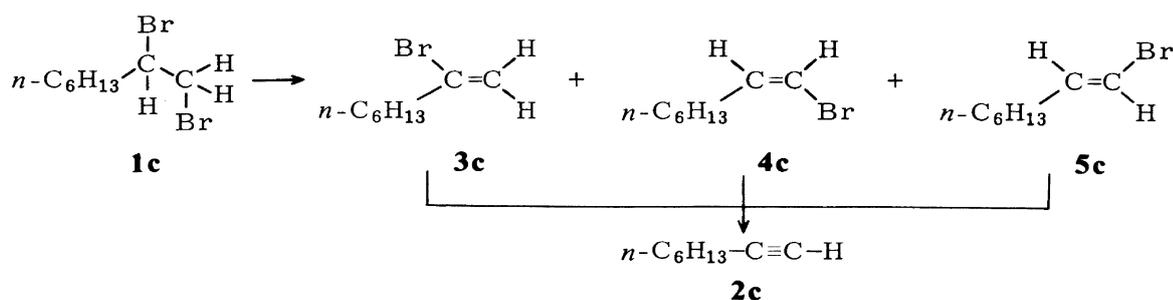


Tabelle 2. Zeitlicher Ablauf der Bisdehydrobromierung von 1,2-Dibromooctan (**1c**) zu 1-Octin (**2c**) über die Bromalkene **3c**, **4c** und **5c** bei verschiedenen Temperaturen (0.005 mol **1c**, 0.1 mol Kalium-*tert*-butylat, 0.1 mmol [18]Krone-6 in Petrolether)

Temperatur	Zeit [min]	% 2c	% 3c	% 4c	% 5c
25 °C	15	33	33	11	23
	30	60	21	5	14
	60	71	13	3	13
	120	81	6	0	13
60 °C	60	91	0	0	9
	120	100	0	0	0
80 °C ^{a)}	600	9	33	23	35

^{a)} Ohne [18]Krone-6.

Die Dehydrobromierung von 1,2-Dibromooctan (**1c**) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bringt näheren Aufschluß (vgl. Tabelle 2): Bereits nach 15 Minuten bei Raumtemperatur ist das Dibromid verschwunden, und es liegt eine gewisse Menge Alkin vor. Im Reaktionsverlauf werden dann die drei Bromooctene entsprechend folgender Reihe mit sinkenden Reaktionsgeschwindigkeiten verbraucht: 2-Bromoocten (**3c**) > (*Z*)-1-Bromoocten (**4c**) > (*E*)-1-Bromoocten (**5c**). Aus 2-Bromoocten (**3c**) entsteht nur 1-Octin, kein 1,2-Octadien. Die Eliminierung aus (*E*)-1-Bromoocten (**5c**) muß ein *syn*-

Prozeß sein, der zwar langsamer als die *anti*-Eliminierung verläuft, aber dennoch effektiv ist. In der Literatur werden *syn*-Eliminierungen durch stark assoziiertes Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol beschrieben. In jenem System bewirkt ein Kronenetherzusatz ein Ansteigen der *anti*-Eliminierung⁷⁾. Ohne [18]Krone-6 entstanden unter unseren Bedingungen auch bei stark verlängerter Reaktionszeit nur geringe Mengen Alkin.

Aldehyd oder Keton → Dichlorid → Alkin

Das durch Umsetzen von Aldehyden oder Ketonen mit PCl_5 erhältliche Gemisch Dichlorid/isomere Chlorolefine wurde für die Zwecke dieser Untersuchung durch fraktionierende Destillation aufgetrennt. Für rein präparative Zwecke ist das meist unnötig, da auch die Halogenalkene eliminierungsfähig sind (s. unten). Tabelle 3 gibt unsere Ergebnisse wieder.

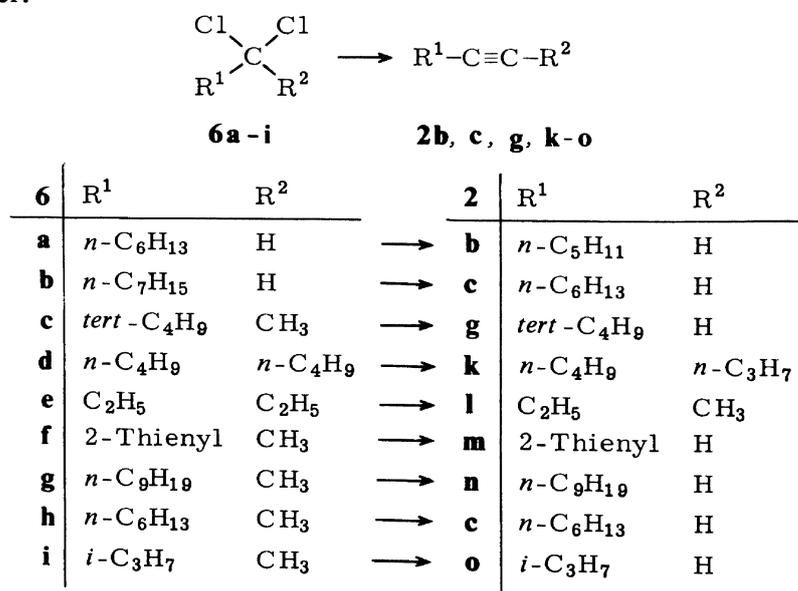
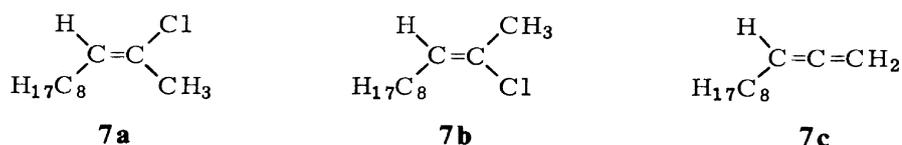


Tabelle 3. Darstellung von Alkinen aus mittelständig oder endständig geminalen Dichloriden (0.05 mol Dichlorid, 0.1 mol Kalium-*tert*-butylat, 0.1 mmol [18]Krone-6 in Petrolether)

Edukt Halogenid	Nr.	Produkt Alkin	Nr.	Ausb. (%)	Zeit [h]	Temp. [°C]
2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan	6c	3,3-Dimethyl-1-butin	2g	99	2	60
5,5-Dichlornonan	6d	4-Nonin	2k	89	6	100
3,3-Dichlorpentan	6e	2-Pentin	2l	83	3	70
2-(1,1-Dichlorethyl)-thiophen	6f	2-Ethynylthiophen	2m	78	3	70
2,2-Dichlorundecan	6g	1-Undecin	2n	66		
		2-Undecin	2r	13	12	80
		1,2-Undecadien	9	7		
2,2-Dichloroctan	6h	1-Octin	2c	62		
		2-Octin	2u	15	12	80
		1,2-Octadien	12	7		
1,1-Dichlorheptan	6a	1-Heptin	2b	86	8	80
1,1-Dichloroctan	6b	1-Octin	2c	84	8	80
2,2-Dichlor-3-methylbutan	6i	3-Methyl-1-butin	2o	78	6	80

Tabelle 4. Darstellung von Alkinen aus Halogenolefinen (2 – 50 mmol Halogenolefin, 2 – 50 mmol Kalium-*tert*-butylat, 0.01 – 0.1 mmol[18]Krone-6 in Petrolether)

Halogenolefin	Edukt	Nr.	Alkin	Produkt	Nr.	Ausb. (%)	Weitere Produkte	Nr.	Zeit [h]	Temp. [°C]
(<i>E</i>)-1-Brom-1-hexen		5a	1-Hexin		2a	93	–	–	2	60
(<i>Z</i>)-1-Brom-1-hexen		4a	1-Hexin		2a	96	–	–	2	25
2-Brom-1-hexen		3a	1-Hexin		2a	92	–	–	1	60
(<i>E</i>)-1-Brom-1-octen		5c	1-Octin		2c	90	–	–	2	60
(<i>Z</i>)-1-Brom-1-octen		4c	1-Octin		2c	92	–	–	2	25
2-Brom-1-octen		3c	1-Octin		2c	90	–	–	1	60
(<i>E</i>)-1-Chlor-2-undecen		7a	2-Undecin		2r	66	3% 1,2-Undecadien 9% 1-Undecin	9 2n	15	90
(<i>Z</i>)-2-Chlor-2-undecen		7b	2-Undecin		2r	71	6% 1,2-Undecadien 5% 1-Undecin	9 2n	6	80
2-Chlor-1-undecen		3n	1-Undecin		2n	61	19% 2-Undecin 8% 1,2-Undecadien	2r 9	6	80
(<i>E</i>)-1-Brom-1-nonen		5d	1-Nonin		2d	92	–	–	2	80
(<i>Z</i>)-1-Brom-1-nonen		4d	1-Nonin		2d	94	–	–	2	25
(<i>Z</i>)-1-Chlor-2-ethoxyethen		4p	Ethoxyethin		2p	89	–	–	2	60
(<i>E</i>)-1-Chlor-2-ethoxyethen		5p	Ethoxyethin		2p		–	–	15	120
1-Brom-1-cycloocten		8	Cyclooctin		2i	86	–	–	4	80

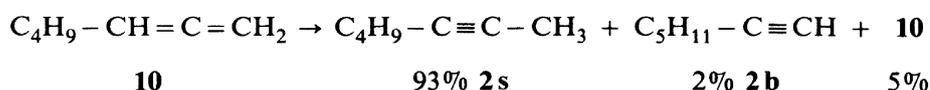


Die *E/Z*-isomeren 1-Chlor-2-ethoxyethene (**4 p/5 p**) lieferten Ethoxyethin (**2 p**), dagegen war die direkte zweistufige Eliminierung aus 1,2-Dibrom- oder 1,2-Dichlor-ethoxyethan keine präparativ brauchbare Reaktion, da unter teilweiser Substitution ein komplexes Gemisch auftrat.

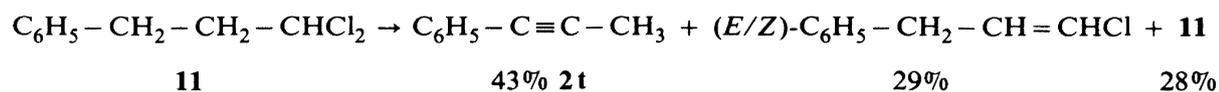
Isomerisierungen

Mit dem hier verwendeten Basensystem wurde in der Mehrzahl aller Fälle ein einheitliches Produkt gebildet; Isomerisierungen spielen offenbar keine wichtige Rolle. Entscheidend dabei ist jedoch, daß kein Überschuß an der festen Base und keine unnötig hohe Temperatur angewendet werden.

Erhitzt man isoliertes 1-Octin mit Kalium-*tert*-butylat und katalytische Mengen [18]Krone-6 für 8 Stunden auf 70 °C so können zu 21% 2-Octin nachgewiesen werden. Erhitzt man auf 150 °C, so läßt sich das thermodynamisch stabilere 2-Octin in 94proz. Ausbeute isolieren. Bei dieser Isomerisierung muß das Allen Zwischenprodukt sein, das aber nur in geringen Mengen gaschromatographisch nachgewiesen werden kann. Geht man von reinem 1,2-Heptadien (**10**) aus, so erhält man nach 2 Stunden bei 70 °C in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat/[18]Krone-6 ein Gemisch aus 93% **2s**, 2% **2b** und 5% **10**.



Demnach muß die Isomerisierung 1-Alkin \rightarrow 1,2-Dien der langsame Schritt sein. Merkbliche Unterschiede im Verhalten des heterogenen Basensystems treten auf, wenn [18]Krone-6 durch Dicyclohexano[18]krone-6 ersetzt wird. In Gegenwart dieses Katalysators genügen 2 Stunden bei 25 °C, um eine 75proz. Umwandlung des 1- in das 2-Octin zu erreichen. Kann die Dreifachbindung in Konjugation zu einem ungesättigten System treten, so findet Isomerisierung auch mit [18]-Krone-6 unter milden Bedingungen statt. So wird bei der Eliminierung an 1,1-Dichlor-3-phenylpropan (**11**) bei 50 °C ein Produktgemisch aus 43% **2t**, 29% (*E/Z*)-1-Chlor-3-phenyl-1-propen und 28% **11** erhalten.



Bei der praktischen Durchführung der Eliminierungen wurden etwa 50 ml Petrol-ether pro 0.05 mol Substrat verwendet. Es muß beachtet werden, daß bei der Umsetzung von Dihalogeniden 0.1 mol *tert*-Butylalkohol entsteht. Dieser kann die Polarität und Basizität des Systems, die Sölvatisierung und Assoziation des komplexierten gelösten Kalium-*tert*-butylats während des Verlaufs der Reaktion verändern. Diese Effekte wurden noch nicht näher untersucht, da sie offenbar präparativ nicht entscheidend sind.

Schlußfolgerungen

Das hier entwickelte Verfahren gestattet allgemein die Herstellung von 1-Alkinen aus 1-Alkenen und aus Aldehyden, von mittelständigen Alkinen aus symmetrischen Ketonen und von 1-Alkinen mit blockierter 3-Position aus Methylketonen. Die Ausbeuten sind durchweg sehr gut, man kommt ohne komplizierte Apparaturen und Aufbereitungsverfahren aus. Eliminierungen aus 2,2-Dihalogenalkanen und 2-Chloralkenen verlaufen auch mit diesem Basensystem nicht völlig einheitlich. Insgesamt ist das Verfahren für Laboransätze gut geeignet, wo der Preis des Kalium-*tert*-butylats und des Kronenethers durch die präparativen Vorteile überkompensiert wird.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

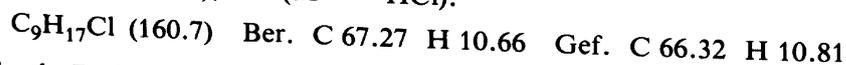
Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur eines Kugelrohrdestillationsapparates. – Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Varian XL 100, EM 360, EM 390 und Bruker WH 270 in CCl_4 aufgenommen; alle δ -Werte beziehen sich auf TMS als internen Standard. Die Massenspektren wurden mit den Geräten Varian MAT 711 oder CH 7 gemessen. – Die analytische Gaschromatographie erfolgte mit dem Gerät 5700 A der Fa. Hewlett-Packard an einer 6-ft-Säule mit 10% SE 30/OV 1 auf Chromosorb W, AW, DMCS 80/100. Die präparative Gaschromatographie erfolgte mit dem Gerät S 750 der Fa. Hewlett-Packard an einer (14 ft \times 1/4 in)-Glassäule mit 10% SE 30 auf Chromosorb W; Trägergas He: 40 ml/min. – Die Elementaranalysen wurden von Frau Dr. U. Faass in unserem Institut bestimmt.

Ausgangsverbindungen

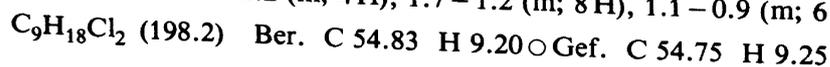
Das käufliche Kalium-*tert*-butylat der Fa. Ferak wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die Dibromide **1a**–**e**⁸⁾, **1f**⁹⁾, **1g**¹⁰⁾, **1h**⁸⁾, **1i**¹¹⁾, **1j**¹²⁾, die Dichloride **6a**¹³⁾, **6b**¹⁴⁾, **6c**¹⁵⁾, **6e**¹⁶⁾, **6f**¹⁷⁾, **6i**¹⁸⁾ und die Verbindungen **4p**³³⁾, **5p**³³⁾, **8**²⁷⁾, **10**³⁴⁾ wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt. Die Identität wurde durch Vergleich der Siede- bzw. Schmelzpunkte und der spektralen Daten sichergestellt.

Geminale Dichloride. – *Allgemeine Vorschrift:* 41.6 g (0.2 mol) PCl_5 werden mit Benzol überschichtet und unter Rühren bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.2 mol Aldehyd oder Keton in 20 ml Benzol versetzt. Man rührt ca. 12 h bei Raumtemp., gießt anschließend in Wasser und extrahiert mit Petrolether. Die vereinigten organischen Phasen werden neutralgewaschen mit Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Fraktionierende Destillation ergibt das Produkt.

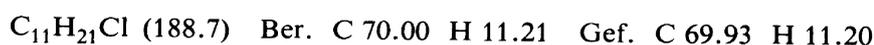
Umsetzung von 5-Nonanon: Nach der allgemeinen Vorschrift werden 28.4 g (0.2 mol) 5-Nonanon umgesetzt. Fraktionierende Destillation ergibt *5-Chlor-4-nonen* [(3:1)-Gemisch der *Z/E*-Isomeren]. Ausb. 18.5 g (57.2%); Sdp. 83 °C/15 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.53$ (t, $J = 7$ Hz; 1 H, *E*-Isomer), 5.40 (t, $J = 7$ Hz; 1 H, *Z*-Isomer), 2.4–1.9 (m; 4H), 1.6–1.2 (m; 8H), 1.0–0.8 (m; 6H). – MS: $m/e = 160$ (M^+), 124 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$).



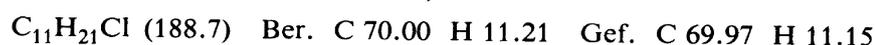
Als höhersiedende Fraktion erhält man 12.3 g (31%) *5,5-Dichlornonan* (**6b**) mit Sdp. 86 °C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.4$ – 2.2 (m; 4H), 1.7–1.2 (m; 8H), 1.1–0.9 (m; 6H).



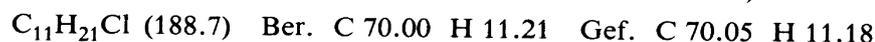
Umsetzung von 2-Undecanon: Nach der allgemeinen Vorschrift werden 34.1 g (0.2 mol) 2-Undecanon umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man durch fraktionierende Destillation ein Isomerengemisch aus 37% **3n**, 53% **7b** und 10% **7a**. Ausb. 19.3 g (52%); Sdp. 47 °C/0.1 Torr. Eine Probe wurde durch präparative Gaschromatographie (Ofentemp. 120 °C) getrennt. Man erhält zuerst 2-Chlor-1-undecen (**3n**). – ¹H-NMR: δ = 5.13 (m; 2H), 2.33 (t, *J* = 7 Hz; 2H), 1.29 (m; 14H), 0.8 (t, 7 Hz; 3H).



Danach erhält man (*Z*)-2-Chlor-undecen (**7b**). – ¹H-NMR: δ = 5.58 (m; 1H), 2.19 (m; 2H), 2.02 (m; 3H), 1.29 (m; 12H), 0.8 (t, *J* = 7 Hz; 3H).

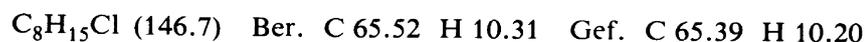


Zuletzt isoliert man (*E*)-2-Chlor-2-undecen (**7a**). – ¹H-NMR: δ = 5.43 (tq, *J* = 7 und 1.5 Hz; 1H), 2.08 (m; 3H), 2.01 (m; 2H), 1.29 (m; 12H), 0.8 (t, *J* = 7 Hz; 3H).



Als höhersiedende Fraktion der PCl₅-Umsetzung erhält man 2,2-Dichlorundecan (**6g**). Ausb. 9.9 g (22%); Sdp. 74 °C/0.06 Torr (Lit.¹⁹); 270 °C). – ¹H-NMR: δ = 2.2 (s; 3H), 1.4 (m; 16H), 0.9 (t, *J* = 7 Hz; 3H).

2,2-Dichlorooctan (6h): Nach der allgemeinen Vorschrift werden 25.6 g (0.2 mol) 2-Octanon umgesetzt. Fraktionierende Destillation ergibt ein Isomerengemisch aus 33% 2-Chlor-1-octan, 57% (*Z*)-2-Chlor-2-octan und 10% (*E*)-2-Chlor-2-octan. Ausb. 16.4 g (56%); Sdp. 65–70 °C/15 Torr. – ¹H-NMR: δ = 5.52–5.40 (m), 5.1–5.05 (m), 2.4–2.0 (m), 1.3 (m), 0.8 (t, *J* = 7 Hz).



Als höhersiedende Fraktion erhält man 9.5 g (26%) **6h** mit Sdp. 75 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR: δ = 2.3 (s; 3H), 1.4 (m; 10H), 0.9 (t, *J* = 7 Hz; 3H).



Halogenolefine

Umsetzung von 1,2-Dibromhexan (1a): 12.1 g (0.05 mol) **1a** werden in 50 ml Petrolether (Sdp. oberhalb 200 °C) gelöst und mit 13.5 g (0.12 mol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Nach 6stdg. Rühren bei 80 °C gießt man in Wasser, trennt, nach Neutralwaschen wird die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und fraktionierend destilliert. Man erhält 320 mg (7.8%) *1*-Hexin (**2a**) mit Sdp. 71 °C (Lit.²⁰); 71.3 °C/760 Torr). Als 2. Fraktion mit Sdp. 140 °C (Lit.²¹); 138–140 °C/747 Torr) erhält man 6.76 g (86%) Isomerengemisch aus 36% **3a**, 25% **4a** und 39% **5a**. Eine Probe wird durch präparative Gaschromatographie getrennt (Ofentemp. 80 °C).

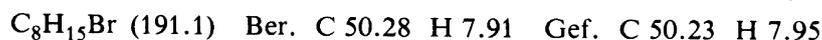
Man erhält als I. Fraktion 2-Brom-1-hexen (**3a**). – ¹H-NMR: δ = 5.4 (m; 2H), 2.4 (t, *J* = 7 Hz; 2H), 1.2–1.5 (m; 4H), 2.4 (t, *J* = 7 Hz; 2H), 1.2–1.5 (m; 4H), 0.9 (t, *J* = 3H).

Als II. Fraktion erhält man (*Z*)-1-Brom-1-hexen (**4a**). – ¹H-NMR: δ = 6.1 (m; 2H), 2.2 (m; 2H), 1.2–1.5 (m; 4H), 0.9 (t, *J* = 7 Hz; 3H).

Als III. Fraktion erhält man (*E*)-1-Brom-1-hexen (**5a**). – ¹H-NMR: δ = 6.2 (dd, *J* = 7 und 14 Hz; 1H), 5.98 (d, *J* = 14 Hz; 1H), 2.0 (m; 2H), 1.2–1.5 (m; 4H), 0.9 (t, *J* = 7 Hz; 3H).

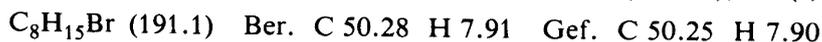
Umsetzung von 1,2-Dibromooctan (1c): Wie voranstehend beschrieben werden 13.6 g (0.05 mol) **1c** in 50 ml Petrolether (Sdp. oberhalb 250 °C) mit 13.5 g (0.12 mol) Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Fraktionierende Destillation ergibt 330 mg (6%) *1*-Octin (**2c**) mit Sdp. 125 °C (Lit.²⁰); 126.2 °C/760 Torr). Als 2. Fraktion mit Sdp. 75 °C/15 Torr [(*Z*)-1-Brom-1-octen in Lit.²³]; 90–91 °C/35 Torr] erhält man 9.55 g (83%) Isomerengemisch aus 38% **3c**, 23% **4c** und 39% **5c**. Eine Probe wird durch präparative Gaschromatographie getrennt (Ofentemp. 130 °C).

Man erhält als I. Fraktion 2-Brom-1-octen (**3c**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.5$ (m, breit, $J = 5$ Hz; 1 H), 5.33 (m, breit, $J = 3$ Hz; 1 H), 2.4 (t, $J = 7$ Hz; 2 H), 1.2–1.5 (m; 8 H), 0.9 (t, $J = 7$ Hz; 3 H).



Als II. Fraktion erhält man (*Z*)-1-Brom-1-octen (**4c**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.0$ –6.2 (m; 2 H), 2.2–2.4 (m; 2 H), 1.2–1.5 (m; 8 H), 0.9 (t, $J = 7$ Hz; 3 H).

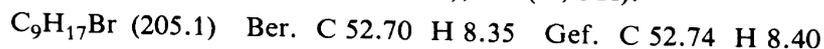
Als III. Fraktion erhält man (*E*)-1-Brom-1-octen (**5c**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.15$ (dd, $J = 7$ und 14 Hz; 1 H), 5.95 (d, $J = 14$ Hz; 1 H), 1.9–2.2 (m; 2 H), 1.2–1.5 (m; 6 H), 0.9 (t, $J = 7$ Hz; 3 H).



Umsetzung von 1,2-Dibromnonan (1d): Wie oben für die Umsetzung von **1a** beschrieben werden 14.3 g (0.05 mol) **1d** in 50 ml Petrolether (Sdp. unterhalb 80 °C) mit 13.5 g (0.12 mol) Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Fraktionierende Destillation ergibt 421 mg (6.8%) *1-Nonin* (**2d**) mit Schmp. 150 °C (Lit.²⁰): 151 °C/760 Torr). Als 2. Fraktion mit Sdp. 85 °C/15 Torr [(*Z*)-1-Brom-1-nonen in Lit.²⁴): 84 °C/11 Torr] erhält man 8.1 g (79%) eines (35:24:41)-Gemisches isomerer Bromhexene. Aus einer Probe werden die *Z/E*-Isomeren durch präparative Gaschromatographie (Ofentemp. 160 °C) abgetrennt.

Man erhält zuerst (*Z*)-1-Brom-1-nonen (**4d**) – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.1$ (m; 2 H), 2.3 (m; 2 H), 1.4 (m; 10 H), 0.9 (m; 3 H).

Danach isoliert man (*E*)-1-Brom-1-nonen (**5d**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.2$ (dd, $J = 7$ und 14 Hz; 1 H), 5.9 (d, $J = 14$ Hz; 1 H), 2.1 (m; 2 H), 1.3 (m; 10 H), 0.9 (m; 3 H).



Alkine

Alkine aus Dihalogeniden. – *Allgemeine Vorschrift*: 0.05 mol Dihalogenid werden in 50 ml Petrolether (der Siedepunkt des Petrolethers wird so gewählt, daß das Produkt leicht abtrennbar ist; Variante A: Sdp. unterhalb 60 °C; Variante B: Sdp. 80–100 °C; Variante C: Sdp. oberhalb 250 °C) gelöst und mit 11.2 g (0.1 mol) Kalium-*tert*-butylat sowie mit 26 mg (0.1 mmol) [18]Krone-6 versetzt. Es wird 0.2 bis 12 h bei 25 bis 100 °C (s. Tabellen 1 und 3) gerührt. Zum Aufarbeiten gießt man in Wasser (Variante A und B), trennt und trocknet mit Na_2SO_4 . Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Alkin durch Destillation gereinigt. Beim Verfahren nach Variante C wird das leichter siedende Alkin während der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch in eine gekühlte Vorlage destilliert. Eventuell mitdestillierter *tert*-Butylalkohol wird durch Waschen mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Alkin nochmals destilliert.

Alkine aus Halogenolefinen. – *Allgemeine Vorschrift*: Wie voranstehend beschrieben werden 2 mmol Halogenolefin in 3 ml Petrolether (Varianten wie oben) gelöst und mit 224 mg (2 mmol) Kalium-*tert*-butylat sowie 2.6 mg (0.01 mmol) [18]Krone-6 versetzt. Temperatur und Reaktionszeit s. Tabelle 4.

1-Hexin (2a): Dargestellt nach den allgemeinen Vorschriften, Varianten C.

- Aus 12.2 g 1,2-Dibromhexan (**1a**); Ausb. 3.93 g (96%).
- Aus 326 mg (*E*)-1-Brom-1-hexen (**5a**); Ausb. 153 mg (93%).
- Aus 326 mg (*Z*)-1-Brom-1-hexen (**4a**); Ausb. 157 mg (96%).
- Aus 326 mg 2-Brom-1-hexen (**3a**); Ausb. 151 mg (92%).
- Aus 8.15 g Gemisch der isomeren Bromhexene; Ausb. 3.81 g (93%); Sdp. 71 °C (Lit.²⁰): Sdp. 71.3 °C/720 Torr).

1-Heptin (2b): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C.

- Aus 12.9 g 1,2-Dibromheptan (**1b**); Ausb. 4.7 g (98%).
- Aus 8.45 g 1,1-Dichlorheptan (**6a**); Ausb. 4.1 g (86%); Sdp. 99 °C (Lit.²⁰): Sdp. 99.7 °C/760 Torr).

1-Octin (2c): Dargestellt nach den allgemeinen Vorschriften, Varianten C.

- a) Aus 13.6 g 1,2-Dibromoctan (**1c**); Ausb. 5.1 g (92%).
- b) Aus 9.2 g 1,1-Dichloroctan (**6b**); Ausb. 4.6 g (84%).
- c) Aus 382 mg (*E*)-1-Brom-1-octen (**5c**); Ausb. 198 mg (90%).
- d) Aus 382 mg (*Z*)-1-Brom-1-octen (**4c**); Ausb. 202 mg (92%).
- e) Aus 382 mg 2-Brom-1-octen (**3c**); Ausb. 199 mg (90%).
- f) Aus 9.5 g Gemisch der isomeren Bromoctene; Ausb. 5.0 g (91%); Sdp. 125 °C (Lit.²⁰): 126.2 °C/760 Torr).

1-Nonin (2d): Dargestellt nach den allgemeinen Vorschriften, Varianten B.

- a) Aus 14.3 g 1,2-Dibromnonan (**1d**); Ausb. 5.6 g (90%).
- b) Aus 205 mg (*E*)-1-Brom-1-nonen (**5d**); Ausb. 114 mg (92%).
- c) Aus 205 mg (*Z*)-1-Brom-1-nonen (**4d**); Ausb. 116 mg (94%).
- d) Aus 10.2 g Gemisch der isomeren Bromnonene; Ausb. 5.5 g (89%); Sdp. 151 °C (Lit.²⁰): Sdp. 151 °C/760 Torr).

1-Decin (2e): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante A, aus 15 g 1,2-Dibromdecan (**1e**); Ausb. 6.1 g (88%); Sdp. 78 °C/15 Torr (Lit.²⁰): Sdp. 174 °C/760 Torr).

1-Hexadecin (2f): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante A, aus 19.2 g 1,2-Dibromhexadecan (**1f**); Ausb. 9.6 g (87%); Sdp. 95 °C/0.1 Torr (Lit.²⁰): Sdp. 284 °C/760 Torr).

3,3-Dimethyl-1-butin (2g): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C.

- a) Aus 12.2 g 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**1g**); Ausb. 3.7 g (91%).
- b) Aus 7.75 g 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan (**6c**); Ausb. 4.0 g (99%); Sdp. 37 °C (Lit.²⁵): Sdp. 37 °C/760 Torr).

Phenylacetylen (2h): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante A, aus 13.2 g 1,2-Dibrom-1-phenylethan (**1h**); Ausb. 4.8 g (95%); Sdp. 42 °C/15 Torr (Lit.²⁶): 141.7 °C).

Cyclooctin (2i): Dargestellt nach den allgemeinen Vorschriften, Varianten C.

- a) Aus 13.5 g 1,2-Dibromoctan (**1i**); Ausb. 4.4 g (83%).
- b) Aus 9.5 g 1-Bromcyclo-1-octen (**8**); Ausb. 4.6 g (86%); Sdp. 80 °C/60 Torr (Lit.²⁷): Sdp. 51 – 52 °C/22 Torr). – ¹H-NMR: $\delta = 1.3 - 2.3$ (m; 12H). – Zusätzlich charakterisiert durch das Addukt mit Tetracyclon; Ausb. 82%; Schmp. 225 – 226 °C (Lit.²⁷): Schmp. 224 – 225 °C). – ¹H-NMR: $\delta = 7.1$ (s; 10H), 6.75 (s; 10H), 2.65 – 2.85 (m; 4H), 1.5 (m; 8H). – MS: $m/e = 464$ (M⁺).

Phenylpropionsäure-ethylester (2j): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante A, aus 16.8 g 1,2-Dibrom-1-phenylpropionsäure-ethylester (**1j**); Ausb. 6.9 g (79%); Sdp. 148 °C/15 Torr (Lit.²⁸): Sdp. 139.8 – 140.1 °C/13 Torr).

4-Nonin (2k): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante B, aus 9.85 g 5,5-Dichlornonan (**6d**); Ausb. 5.5 g (89%); Sdp. 160 °C (Lit.²⁹): Sdp. 150 – 154 °C/750 Torr).

2-Pentin (2l): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C, aus 7.0 g 3,3-Dichlorpentan (**6e**); Ausb. 2.8 g (83%); Sdp. 56 °C (Lit.²⁵): Sdp. 56 °C/760 Torr). – ¹H-NMR: $\delta = 2.0$ (dq, $J = 7$ und 2.5 Hz; 2H), 1.7 (t, $J = 2.5$ Hz; 3H), 1.1 (t, $J = 7$ Hz; 3H).

2-Ethynylthiophen (2m): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante B, aus 8 g 2-(1,1-Dichlorethyl)thiophen (**6f**); Ausb. 4.3 g (78%); Sdp. 34 °C/13 Torr (Lit.³¹): Sdp. 31 °C/3.5 Torr).

Umsetzung von 2,2-Dichlorundecan (6g): Aus 11.2 g **6g** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C, 6.5 g (86%) Gemisch aus 77% **2n**, 8% **9** und 15% **2r** mit Sdp. 82 °C/15 Torr. Dieses Gemisch wird durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt.

Als 1. Fraktion erhält man *1-Undecin* (**2n**). – ¹H-NMR: $\delta = 2.18$ (dt, $J = 7$ und 2.5 Hz; 2H), 1.93 (t, $J = 2.5$ Hz; 1H), 1.29 (m; 14H), 0.88 (t, $J = 7$ Hz; 3H).

Als 2. Fraktion erhält man *1,2-Undecadien* (**9**). – ¹H-NMR: $\delta = 4.64$ (m; 3H), 2.0 (m; 2H), 1.3 (m; 12H), 0.9 (t, $J = 7$ Hz; 3H).

Als 3. Fraktion erhält man *2-Undecin* (**2r**). – ¹H-NMR: $\delta = 2.11$ (tq, $J = 7$ und 2.5 Hz; 2H), 1.78 (t, $J = 2.5$ Hz; 3H), 1.29 (m; 12H), 0.88 (t, $J = 7$ Hz; 3H).

Umsetzung von (E)-2-Chlor-2-undecen (**7a**): Aus 377 mg **7a** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante B, 120 mg (79%) eines Dreikomponentengemisches. Durch analytische Gaschromatographie ermittelt man 12% *1-Undecin* (**2n**), 4% *1,2-Undecadien* (**9**) und 84% *2-Undecin* (**2r**).

Umsetzung von (Z)-2-Chlor-2-undecen (**7b**): Aus 377 mg **7b** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante B, 124 mg (82%) eines Dreikomponentengemisches. Durch analytische Gaschromatographie ermittelt man 6% *1-Undecin* (**2n**), 8% *1,2-Undecadien* (**9**) und 86% *2-Undecin* (**2r**).

Umsetzung von 2-Chlor-1-undecen (**3n**): Aus 377 mg **3n** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante B, 133 mg (83%) eines Dreikomponentengemisches. Durch analytische Gaschromatographie ermittelt man 70% *1-Undecin* (**2n**), 10% *1,2-Undecadien* (**9**) und 22% *2-Undecin* (**2r**).

Umsetzung von 2,2-Dichloroctan (**6h**): Aus 9.1 g **6h** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C, 6.1 g (84%) eines Dreikomponentengemisches mit Sdp. $125 - 140$ °C. Durch analytische Gaschromatographie ermittelt man 74% *1-Octin* (**2c**), 8% *1,2-Octadien* (**12**) und 18% *2-Octin* (**2u**).

3-Methyl-1-butin (**2o**): Aus 7.0 g *2,2-Dichlor-3-methyl-1-butin* (**6i**) erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C, 2.6 g (78%) **2o** mit Sdp. 26 °C (Lit.²⁰): Sdp. 26.3 °C/760 Torr).

Ethoxyacetylen (**2p**): Dargestellt nach der allgemeinen Vorschrift, Variante C.

a) Aus 5.3 g *(Z)-1-Chlor-2-ethoxyethen* (**4p**); Ausb. 3.1 (89%).

b) Aus 5.3 g *(E)-1-Chlor-2-ethoxyethen* (**5p**); Ausb. 2.6 g (73%); Sdp. 51 °C (Lit.³²): Sdp. 51 °C/760 Torr).

Umsetzung von 1,1-Dichlor-3-phenylpropan (**11**): Aus 9.5 g **11** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift, Variante B, 2.5 g (43%) *1-Phenyl-1-propin* (**2t**) mit Sdp. 129 °C/200 Torr (Lit.²²): Sdp. 113 °C/84 Torr) und 2.2 g (29%) *1-Chlor-3-phenyl-1-propen* (*E/Z*-Gemisch) mit Sdp. 93 °C/15 Torr (Lit.³⁰): 97 °C/18 Torr).

1) 13. Mitteilung: E. V. Dehmlow und S. Barahona, J. Chem. Res. (S) 1979, 238.

2) Übersichten: 2a) E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); 89, 521 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974); 16, 493 (1977). – 2b) E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1979, im Druck. – 2c) W. P. Weber und G. W. Gokel, Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, Springer, Berlin 1977. – 2d) C. M. Starks und C. Liotta, Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques, Academic Press, New York 1978.

3) A. Gorgues und A. LeCoq, Tetrahedron Lett. 1976, 4723; Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, II, 125.

4) F. Naso und L. Ronzini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 340.

5) E. V. Dehmlow und M. Lissel, Synthesis, 1979, 372.

6) T. L. Jacobs, Organ. React. 5, 1 (1949).

7) R. A. Bartsch, Acc. Chem. Res. 8, 239 (1975).

8) Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.

9) S. L. Langedijk und P. L. Stedehander, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 56, 526 (1937).

10) W. L. Collier und R. S. Macomber, J. Org. Chem. 38, 1367 (1973).

- 11) *P. Maitte*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 499.
- 12) *T. W. Abbott* und *D. Althousen*, Org. Synth. Coll. Vol. II, 270 (1943).
- 13) *G. B. Bachmann* und *A. J. Hill*, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2730 (1934).
- 14) *D. L. Ransley*, J. Org. Chem. **34**, 2618 (1969).
- 15) *P. D. Bartlett* und *L. J. Rosen*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 543 (1942).
- 16) *A. L. Henne* und *E. G. de Witt*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1548 (1948).
- 17) *A. Vaitiekunas* und *F. F. Nord*, J. Org. Chem. **19**, 902 (1954).
- 18) *A. G. Giumanini*, Boll. Chim. Farm. **106**, 230 (1967).
- 19) *Giesecke*, Z. Chem. **1980**, 431, zitiert nach *Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Hauptwerk Bd. 1, S. 170, Springer, Berlin 1918.
- 20) Selected Values of Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Thermodynamics Res. Cent., API 44 Hydrocarbon Projekt, Texas A & M University, College Station, Texas 1978.
- 21) *B. Bachmann*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4282 (1933).
- 22) *K. N. Cambell* und *M. J. O'Connor*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2897 (1939).
- 23) *H. C. Brown*, *T. Hamaoka* und *N. Ravindran*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6456 (1975).
- 24) *J. F. Normant*, *C. Chuit*, *G. Cahiz* und *J. Villieras*, Synthesis, **1974**, 803.
- 25) *H. N. Miller*, *K. W. Greenlee*, *J. M. Derfer* und *C. E. Boord*, J. Org. Chem. **19**, 1882 (1954).
- 26) *T. H. Vaughn*, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2064 (1954).
- 27) *G. Wittig* und *H. L. Dorch*, Liebigs Ann. Chem. **711**, 46 (1968).
- 28) *K. W. Kohlrausch* und *A. Pongratz*, Monatsh. Chem. **64**, 374 (1934).
- 29) *T. H. Vaughn*, *G. F. Hennion*, *R. R. Vogt* und *J. A. Nieuwland*, J. Org. Chem. **2**, 1 (1938).
- 30) *L. Bert*, Bull. Soc. Chim. Fr. [4] **37**, 880 (1925).
- 31) *H. Keskin*, *R. E. Miller* und *F. F. Nord*, J. Org. Chem. **16**, 199 (1951).
- 32) *W. F. Truce* und *D. L. Goldhamer*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 5798 (1959).
- 33) *D. A. van Dorp*, *J. F. Arens* und *O. Stephenson*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **70**, 289 (1951).
- 34) *W. R. Moore* und *H. R. Ward*, J. Org. Chem. **27**, 4179 (1962).