

I. Andere physikalische Eigenschaften

Die Einfriertemperaturen von Copolymeren und die Lösungseigenschaften von Polymeren hängen von den Kräften zwischen A- und B-Einheiten und von der Beweglichkeit der A-A-, A-B- und B-B-Bindungen ab. Die Einfriertemperaturen T_g von Copolymeren sind in den meisten theoretischen Ansätzen [81] auf die Copolymerzusammensetzungen bezogen worden. Kanig [82] nimmt an, daß T_g durch intermolekulare Einwirkungen zwischen ähnlichen und unähnlichen Monomereinheiten festgelegt ist. Diese Theorie kann positive und negative Abweichungen von der Linearität erklären, die bei vielen [83] Messungen der Abhängigkeit von T_g und Copolymerzusammensetzung festgestellt wurden. Die relative Steifheit von A-A-, A-B- und B-B-Bindungen könnte T_g in manchen Copolymeren ebenfalls verändern [83–85]. In solchen Fällen wird T_g sowohl von der Sequenzverteilung als auch von der Copolymerzusammensetzung beeinflusst.

[81] R. F. Boyer, Rubber Chem. Technol. 36, 1374 (1963).

[82] G. Kanig, Kolloid-Z. 190, 1 (1963).

[83] K. H. Illers, Kolloid-Z. 190, 16 (1963).

[84] R. B. Beevers u. E. F. T. White, Polymer Letters 1, 171 (1963); 2, 793 (1964).

[85] R. B. Beevers u. E. F. T. White, Trans. Faraday Soc. 56, 1529 (1960).

Die Lösungseigenschaften von regellosen Copolymeren und Blockcopolymeren unterscheiden sich. Huggins [86] und Latout-Magat [87] versuchten die Lösungseigenschaften von Copolymeren theoretisch abzuhandeln. Inagaki [88] bezog Eigenschaften von Copolymeren in Lösung auf ihre Sequenzverteilung. Das scheinbare spezifische Volumen von Vinylacetat-Vinylchlorid-Copolymeren in Dioxan wurde mit der Zusammensetzung und Sequenzverteilung der Copolymeren durch eine (a) analoge Gleichung verknüpft. Unglücklicherweise verwendete der Autor einen inkorrekten Ausdruck für P_{AA} , und seine Berechnungen scheinen nur für die Eigenschaften von A-Einheiten in verschiedenen Umgebungen zu gelten. Wegen der Schwierigkeit, auf intermolekulare Kräfte und Kettenbeweglichkeiten zurückzuführende Effekte abzutrennen, wird es schwer sein, T_g oder Lösungseigenschaften von Copolymeren auf die Verteilung ihrer Sequenzen zu beziehen.

Die Zusammenstellung dieser Arbeit wurde zum Teil durch Zuwendungen der National Science Foundation und der National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, unterstützt.

Eingegangen am 2. März 1965 [A 479]

Übersetzt von Dr. H. Korbanka, Frankfurt/Main-Höchst

[86] M. L. Huggins, J. Polymer Sci. C 4, 445 (1963).

[87] M. Latout-Magat, J. Polymer Sci. C 4, 453 (1963).

[88] H. Inagaki, Makromolekulare Chem. 75, 217 (1964).

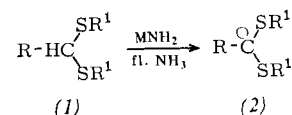
ZUSCHRIFTEN

Carbanionen der 1,3-Dithiane, Reagentien zur C—C-Verknüpfung durch nucleophile Substitution oder Carbonyl-Addition

Von Prof. Dr. E. J. Corey und Dr. D. Seebach

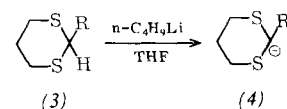
Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

Eine allgemein anwendbare Methode zur reversiblen Umwandlung des C-Atoms einer Carbonylgruppe in ein Nucleophil wäre von großem Nutzen für die organische Synthese. Auf eine Möglichkeit dazu weisen die Arbeiten von Arens et al. [1a], nach denen Mercaptale der Art (1) mit Alkalimetallamiden in flüssigem Ammoniak in die Carbanionen (2) umgewandelt werden können. Diese Anionen sind jedoch nicht allgemein für synthetische Zwecke brauchbar. Beispielsweise läßt sich (2), $R = CH_3$, nur mit einem Überschuß eines prim. Halogenids alkylieren (Ausb. 30–70 %) und reagiert nicht mit Ketonen.



$R = H, CH_3, C_6H_5$; $R^1 = C_2H_5, C_6H_5$

Die mit äquimolaren Mengen n-Butyllithium in Tetrahydrofuran zugänglichen Anionen (4) der Dithiane (3) [1b, 2] unterscheiden sich von den Anionen (2) vor allem durch ihre relative Beständigkeit und durch ihre hohe Reaktionsfähigkeit, besonders dann, wenn eine Alkylgruppe oder ein anderer elektronenabstoßender Substituent am negativ geladenen C-Atom steht.



$R = H$, prim., sek., tert. Alkyl, Allyl, Benzyl, Aryl oder sauerstoff-haltige Gruppen, wie $-CH_2CH(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_5-CH(O^-)-$.

So reagiert (4), $R = H$, glatt mit 1 Mol prim. oder sek. Alkylhalogenid zu 2-Alkyldithianen. Die Ausbeuten betragen 70–90 % und sind bei der Reaktion mit Jodiden am höchsten. Auch die Einführung einer zweiten Alkylgruppe in monosubstituierte 1,3-Dithiane ist möglich (Tabelle 1). Aus

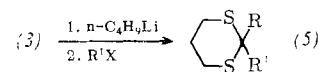


Tabelle 1.

R	R'X	(5), Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] [a]
CH ₃	i-C ₃ H ₇ J	84	60/0,3
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	90	113/0,08
CH ₃	ClCH ₂ CON(C ₂ H ₅) ₂	50	[b]
t-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇ J	45	
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁ Br	82	100/0,05
n-C ₅ H ₁₁	i-C ₃ H ₇ Br	85	84/0,03
n-C ₅ H ₁₁	Geranyl-Br	80	[b]
C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇ Br	90	Fp ≈ 50,5–51,5 °C
H	(C ₂ H ₅ O) ₂ CH-CH ₂ Br	77	115/0,3

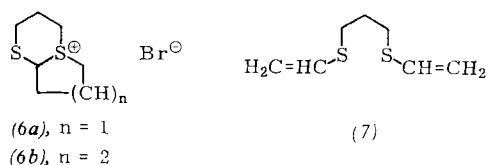
[a] Badtemperatur bei Verwendung einer Mikro-Kurzwehddestillationsapparat.

[b] Nicht destillierbares Öl.

(3), R = H, erhält man durch zweimalige aufeinanderfolgende Zugabe von n-Butyllithium und einem Alkylhalogenid in einer Eintopfreaktion mit hohen Ausbeuten die 2,2-Dialkyldithiane (z. B. 70 % bei (5), R = R' = i-C₃H₇, mit Isopropyljodid).

Die Tendenz der Anionen (4), aus Alkylhalogeniden Halogenwasserstoff abzuspalten, ist überraschend gering, so daß man auch mit solchen Halogeniden, z. B. (C₂H₅O)₂CH-CH₂Br, sauber alkylieren kann, die mit anderen anionischen Reagentien vornehmlich unter Eliminierung reagieren. Nur in sterisch ungünstigen Fällen (z. B. mit Cyclohexyljodid) tritt überwiegend Eliminierung ein.

Mit 1,3-Dibrompropan und 1,4-Dibrombutan reagiert (4), R = H, je nach Mengenverhältnis unter Substitution eines oder beider Bromatome. Beim Umsatz im Molverhältnis 1:1 entstehen die Sulfoniumbromide (6), von denen (6a) durch Base in (7) umgewandelt wird [3].



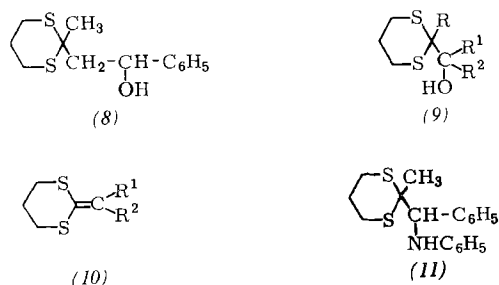
Mit Epoxiden reagieren die Anionen (4) zu den Mercaptalen von β-Hydroxyketonen oder -aldehyden. So entsteht (8) aus Styroloxid und (4), R = CH₃, mit 70 % Ausbeute. (8) ist ein undestillierbares Öl und liefert bei der Hydrolyse und Dehydratisierung Benzylidenaceton.

Tabelle 2.

(4), R =	Aldehyd oder Keton	(9), Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] [b] (Fp [°C])
H	Propionaldehyd	80	—
H	Benzaldehyd	91	(70,5–71,6)
H	Cyclopentanon	70	113/0,02
H	Cyclohexanon	85	145/0,2
H	Benzophenon	80	(136–136,5)
CH ₃	Cyclohexanon	80	165/1,2
CH ₃	Benzophenon	83	(136–137,5)
n-C ₅ H ₁₁	Benzophenon	78	(94–95,5)
i-C ₃ H ₇	Benzophenon	52	(144–145,2)

[a] Die angegebenen Ausbeuten wurden in den meisten Fällen bei einmaliger Durchführung des Versuches erhalten und sind nicht optimal.
[b] Badtemperatur bei Verwendung einer Mikro-Kurzwegdestillationsapparatur.

Die Umsetzung von (4) mit Ketonen oder Aldehyden führt zu den α-Hydroxymercaptalen (9) (Tabelle 2). Ist R = H, so erhält man daraus beim Erhitzen mit katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure in Benzol oder durch aufeinanderfolgende Reaktion mit Thionylchlorid und K-tert.-Butoxyd die Ketenmercaptale (10).



Imine reagieren mit (4) zu α-Aminomercaptalen. So entsteht (11), Fp = 102,5–103,8 °C, mit 70 % Ausbeute aus (4), R = CH₃, und Benzylidenanilin.

Die Mercaptale lassen sich nach mehreren Verfahren [4] in die Carbonylverbindungen überführen.

Die Anionen (4) reagieren mit Sauerstoff und liefern nach der Hydrolyse Carbonsäuren R-CO₂H [5].

Darstellung der Anionen (4)

Zu einer 0,2–0,5 M Lösung des Dithians (3) in wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei –30 °C unter Stickstoff und Rühren die berechnete Menge einer 1,5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (3–5 ml/min). Man hält bei (3), R = H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, n-C₅H₁₁ und C₆H₅ noch 1,5 Std., bei (3), R = t-C₄H₉ noch 8 Std. bei –30 bis –20 °C. Die so erhaltenen klaren und farblosen Lösungen können unter Stickstoff bei –20 °C fast unbegrenzt aufbewahrt werden. Den Gehalt an (4) bestimmt man durch Hydrolyse mit D₂O und NMR-spektroskopische Analyse des isolierten [2-D]-Dithians.

2,2-Diisopropyl-1,3-dithian

Zu einer 30 mMol des Anions (4), R = H, enthaltenden Lösung (Tetrahydrofuran) gibt man bei –5 °C 33 mMol (5,60 g) Isopropyljodid. Man läßt die Lösung 14 Std. bei 0 °C unter Stickstoff stehen, gibt wie oben beschrieben 35 mMol n-Butyllithium in Hexan zu, versetzt mit 35 mMol (5,85 g) Isopropyljodid und läßt 70 Std. bei 0 °C stehen. Man gießt das Gemisch dann in das dreifache Volumen Wasser, bringt den pH-Wert mit Säure auf 5–6, extrahiert fünfmal mit je 30 ml Pentan, vereinigt die Extrakte, wäscht sie nacheinander mit 3-proz. NaHSO₃-Lösung, 5-proz. KOH und Wasser, trocknet über K₂CO₃ und destilliert das Lösungsmittel ab. Zurück bleiben 5,82 g (95 %) einer nahezu farblosen Flüssigkeit, die 15 % 2-Isopropyl- und 85 % 2,2-Diisopropyl-1,3-dithian enthält (NMR-Analyse). Fraktionierung über eine 5-cm-Kolonne ergibt 4,30 g (70 %) reines Diisopropylidithian (5), R=R'=i-C₃H₇, Kp = 95 °C/0,5 Torr, n_D²⁰ = 1,5392.

Eingegangen am 5. Oktober 1965 [Z 75]

[1a] J. F. Arens et al., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 78, 663 (1959); 81, 1009 (1962). – Siehe auch S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno, Tetrahedron 20, 427 (1964); W. E. Truce u. F. E. Roberts, J. org. Chemistry 28, 961 (1963).

[1b] Die nicht-cyclischen Anionen (2) können in gleicher Weise dargestellt werden, bei R = Alkyl ist jedoch die Anwesenheit eines tert. Amins, z. B. Triäthylendiamin, notwendig. So wurde das Produkt aus (2), R = CH₃, R = C₆H₅, und Benzophenon mit 75 % Ausbeute erhalten (Fp = 153–155 °C).

[2] 1,3-Dithian (3), R=H, erhält man durch langsame Zugabe einer Mischung von Dimethoxymethan und Propan-1,3-dithiol in CHCl₃ zu einer siedenden Lösung von BF₃·O(C₂H₅)₂ in CHCl₃. Ausbeute: 85 %. Substituierte Dithiane wurden nach der von R. M. Roberts u. Ch.-Ch. Cheng, J. org. Chemistry 23, 983 (1958), für die Synthese von 1,3-Dithiolanen angegebenen Methode dargestellt.

[3] Vgl. F. Weygand u. H. Daniel, Chem. Ber. 94, 3145 (1961).

[4] J. English jr. u. P. H. Griswold jr., J. Amer. chem. Soc. 67, 2039 (1945); F. Weygand et al., Chem. Ber. 90, 1230 (1957); 91, 1040 (1958).

[5] B. W. Erickson, unveröffentlichte Versuche.

Synthese von 1,n-Dicarbonylverbindungen mit Carbanionen der 1,3-Dithiane

Von Prof. Dr. E. J. Corey und Dr. D. Seebach

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

Die voranstehende Mitteilung [1] berichtet über die Verwendung von Bisthiocarbanionen der Art (1) als Reagentien zur Synthese von Aldehyd- und Keton-Derivaten durch Anlagerung oder Substitution an elektrophilen Kohlenstoffatomen. Diese Mitteilung beschreibt die Verwendung dieser Carbanionen zur Synthese von 1,2- 1,3- und anderen Dicarbonyl-Verbindungen.

Bei der Reaktion von Anionen (1) der Dithiane [1] mit CO bei –70 °C entstehen die Mercaptale (2) von α-Ketocarbon