

## 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 Copolymerzusammensetzung bezogen worden. Kanig [82] nimmt an, daß  $T_g$  durch intermolekulare Einwirkungen zwischen ähnlichen und unähnlichen Monomer-Einheiten 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).

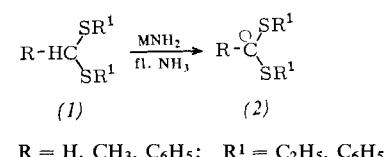
## ZUSCHRIFTEN

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

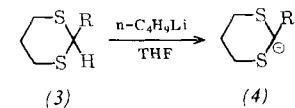
Von Prof. Dr. E. J. Corey und Dr. D. Seebach

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 Alkali-metallamiden 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.



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. Alkyl-halogenid 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

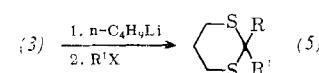


Tabelle 1.

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

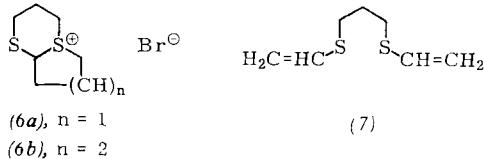
[a] Badtemperatur bei Verwendung einer Mikro-Kurzweidestillationsapparatur.

[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),  $R = R' = i-C_3H_7$ , mit Isopropyljodid).

Die Tendenz der Anionen (4), aus Alkylhalogeniden Halogenwasserstoff abzuspalten, ist überraschend gering, so daß man auch mit solchen Halogeniden, z.B.  $(C_2H_5O)_2CH-CH_2Br$ , sauber alkylieren kann, die mit anderen anionischen Reagenzien 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<sup>[3]</sup>.



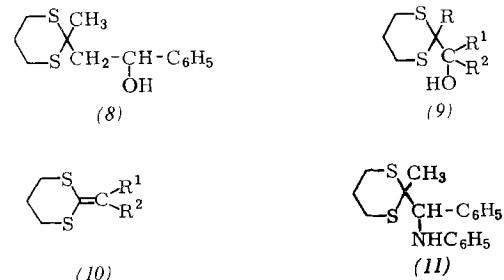
Mit Epoxyden reagieren die Anionen (4) zu den Mercaptalenen von  $\beta$ -Hydroxyketonen oder -aldehyden. So entsteht (8) aus Styroloxd und (4), R = CH<sub>3</sub>, mit 70 % Ausbeute. (8) ist ein undestillierbares Öl und liefert bei der Hydrolyse und Dehydratisierung Benzylidenaceton.

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 <sub>3</sub>	Cyclohexanon	80	165/1,2
CH <sub>3</sub>	Benzophenon	83	(136—137,5)
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Benzophenon	78	(94—95,5)
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	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  $\alpha$ -Hydroxymercaptalen (9) (Tabelle 2). Ist R = H, so erhält man daraus beim Erhitzen mit katalytischen Mengen p-Toluolsulfinsäure in Benzol oder durch aufeinanderfolgende Reaktion mit Thionylchlorid und K-tert.-Butoxyd die Ketenmercaptale (10).



Imine reagieren mit (4) zu  $\alpha$ -Aminomercaptalen. So entsteht (11),  $F_p = 102,5\text{--}103,8^\circ\text{C}$ , mit 70 % Ausbeute aus (4),  $R = \text{CH}_3$ , und Benzylidenanilin.

Die Mercaptale lassen sich nach mehreren Verfahren<sup>[4]</sup> in die Carbonylverbindungen überführen.

Die Anionen (4) reagieren mit Sauerstoff und liefern nach der Hydrolyse Carbonsäuren  $R-CO_2H$  [5].

### Darstellung der Anionen (4)

Zu einer 0,2–0,5 M Lösung des Dithians (3) in wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man bei  $-30^{\circ}\text{C}$  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),  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_5\text{H}_{11}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  noch 1,5 Std., bei (3),  $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$  noch 8 Std. bei  $-30$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ . Die so erhaltenen klaren und farblosen Lösungen können unter Stickstoff bei  $-20^{\circ}\text{C}$  fast unbegrenzt aufbewahrt werden. Den Gehalt an (4) bestimmt man durch Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  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  $-5^{\circ}\text{C}$  33 mMol (5,60 g) Isopropyljodid. Man lässt die Lösung 14 Std. bei  $0^{\circ}\text{C}$  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  $0^{\circ}\text{C}$  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.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung, 5-proz. KOH und Wasser, trocknet über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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),  $\text{R}=\text{R}'=\text{i-C}_3\text{H}_7$ ,  $K_p = 95^{\circ}\text{C}/0.5 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,5392$ .

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  $R = \text{Alkyl}$  ist jedoch die Anwesenheit eines tert. Amins, z. B. Triäthylendiamin, notwendig. So wurde das Produkt aus (2),  $R = \text{CH}_3$ ,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ , und Benzophenon mit 75 % Ausbeute erhalten ( $F_p = 153\text{--}155^\circ\text{C}$ ).

[2] 1,3-Dithian (3),  $R=\text{H}$ , erhält man durch langsame Zugabe einer Mischung von Dimethoxymethan und Propan-1,3-dithiol in  $\text{CHCl}_3$  zu einer siedenden Lösung von  $\text{BF}_3\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in  $\text{CHCl}_3$ . 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<sup>[1]</sup> berichtet über die Verwendung von Bisthiocarbanionen der Art (I) 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<sup>[1]</sup> mit CO bei  $-70^{\circ}\text{C}$  entstehen die Mercaptale (2) von  $\alpha$ -Ketocarbonaten