

Abb. 1. Konformationen von Alkylketten mit isolierter *gauche*-Bindung und mit Kinken ($\delta_x = 1.78$, $\delta_y = 1.27$, $\delta_z = 1.27 \text{ \AA}$). [Z 887.1]

sondern zeigt ebenfalls drei deutlich ausgeprägte λ -Übergänge, die bei den gleichen Temperaturen auftreten, bei denen sich der Schichtabstand sprunghaft ändert. Die einzelnen Kinkblockstrukturen können als diskrete Phasen betrachtet werden.

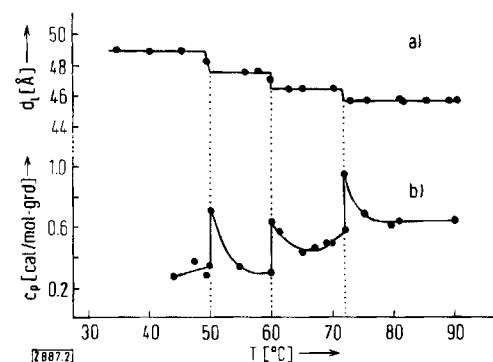


Abb. 2. Änderung des Schichtabstandes d_L (a) und der spezifischen Wärme c_p (b) von n-Tetradecylammonium-Beidellit/n-Tetradecanol mit der Temperatur (die c_p -Werte sind auf 1 mol n-Tetradecylammonium-Beidellit bezogen). [Z 887.2]

Tabelle 1. Umwandlungsenthalpien und -entropien im System n-Tetradecylammonium-Beidellit/n-Tetradecanol.

Umwandlungs-temp. [°C]	ΔH [kcal/mol Beidellit]	ΔS [cal/mol·grd]
50	0.73	2.3
60	0.72	2.3
72	0.68	2.3

Aus den c_p -Werten lassen sich durch graphische Integration die Umwandlungsenthalpien und aus den c_p/T -Werten die Umwandlungsentropien ermitteln (Tabelle 1). Beide Größen sind für alle drei Phasenübergänge gleich. Pro Formeleinheit Schichtsilicat sind 0.43 n-Alkylammonium-Ionen und ca. 1.58 n-Alkanol-Moleküle gebunden, so daß insgesamt zwei Alkylketten vorhanden sind. Da diese sich zu einem bimolekularen Film anordnen, stehen pro Formeleinheit Silicat gerade zwei Alkylketten mit ihren Achsen übereinander. Aus der Verkürzung des Schichtabstandes um jeweils 1.2–1.3 Å pro Stufe geht hervor, daß dabei nur in einer der beiden Ketten eine 2gl-Kinke eingebaut wird. Die Enthalpie- und Entropieänderungen in Tabelle

1 beziehen sich daher auf die Bildung einer einzigen Kinke in einer der beiden Alkylketten. Die Zunahme der Entropie um einen konstanten Wert weist darauf hin, daß der Übergang zwischen den einzelnen Phasen jeweils durch den Einbau einer weiteren 2gl-Kinke in die Alkylketten bewirkt wird und kaum durch die Umwandlung bestehender 2g1-Kinken in Kinken höherer Ordnung, etwa nach ...tttgtgtt... (=2g1) → ...ttgttgtt... (=2g2) → ...tgttttgt... (=2g3).

Aus den Meßwerten ergibt sich eine Umwandlungsenthalpie von 0.7 kcal/mol. Sie hat die gleiche Größenordnung wie berechnete Werte für die Kinkenbildung von 1.2 kcal/mol in einer isolierten n-Alkylkette sowie von 0.95 kcal/mol in einem Bündel paralleler Polyäthylenmoleküle^[5]. Daß die experimentellen Werte etwas niedriger sind, hängt wahrscheinlich mit der lockeren Packung der Ketten in unserem Modellsystem zusammen.

Eingegangen am 29. Juni 1973 [Z 887]

[1] S. Blasenbrey u. W. Pechhold, Rheol. Acta 6, 174 (1967); W. Pechhold, Kolloid Z. Z. Polym. 228, 1 (1968).

[2] H. A. Stuart, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 739 (1970); R. Hosemann, ibid. 74, 756 (1970); W. Pechhold, E. Liska u. A. Baumgärtner, Kolloid Z. Z. Polym. 250, 1017 (1972).

[3] W. Pechhold u. B. Stoll, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 888 (1970); B. Stoll, W. Pechhold u. S. Blasenbrey, Kolloid Z. Z. Polym. 250, 1111 (1972).

[4] G. Lagaly u. A. Weiss, Kolloid Z. Z. Polym. 248, 979 (1971); Angew. Chem. 83, 580 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 558 (1971); A. Weiss, J. Spieß, E. Stuke u. G. Lagaly, Z. Naturforsch. 27b, 317 (1972).

[5] G. Webser u. P. C. Hägele, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 896 (1970); S. Blasenbrey u. W. Pechhold, ibid. 74, 784 (1970); P. C. Hägele u. W. Pechhold, Kolloid Z. Z. Polym. 241, 977 (1970).

Nucleophile Ätherspaltungen durch 1,1-Diphenylhexyllithium^[**]

Von Gert Köbrich und Annegrit Baumann^[*]

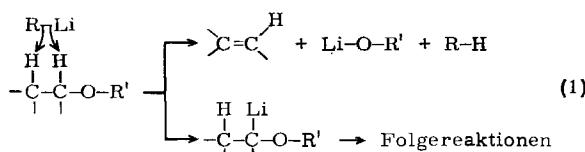
Ätherspaltungen durch Organometall-, insbesondere Organolithium-Verbindungen besitzen wegen der Rolle von ätherischen Lösungsmitteln bei Organometall-Reaktionen große Bedeutung. Nach früheren Untersuchungen^[1] werden sie normalerweise durch eine Deprotonierung am α - oder β -Kohlenstoffatom des Äthers ausgelöst; jüngste

[*] Prof. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. A. Baumann
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1B

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

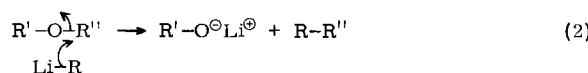
Untersuchungen^[2] haben am Beispiel Diäthyläther/Alkyllithium eine interessante Verzahnung von α -, β - und α',β' -Eliminierung aufgedeckt. Wir möchten sie unter dem Oberbegriff „protophile Ätherspaltung“ zusammenfassen, denn ihr gemeinsames Merkmal ist die Protonenabstraktion vom Äthermolekül im Primärschritt [Gl. (1)].

Protophile Ätherspaltung:



Wir berichten hier über die „nucleophile Ätherspaltung“ als weiteren Reaktionstyp. Sie ist eine nucleophile Substitution durch die Organolithium-Verbindung [Gl. (2)], bei der ein RO-Rest des Äthers die Abgangsgruppe darstellt und damit die gleiche Rolle spielt wie Halogenatome bei der Kupplung von Alkylhalogeniden.

Nucleophile Ätherspaltung:

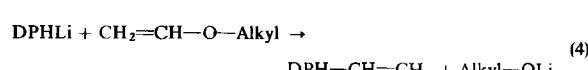


Sieht man von den formal ähnlichen, aber wohl wesensverschiedenen Reaktionen ab, denen eine Komplexbildung am O-Atom durch eine Lewis-Säure vorangeht (wie bei Trityl-Anionen in Gegenwart von Triphenylboran und -alan^[3a] oder bei Grignard-Verbindungen^[3b]), so sind nucleophile Ätherspaltungen hauptsächlich bei den ringgespannten Oxiranen^[4a] und Oxetanen^[4b], im übrigen nur gelegentlich bei Tetrahydrofuran (THF) (mit $R_3SiLi^{[5a]}$ und Trityllithium^[5b]) beobachtet worden.

Als Organometall-Reagens diente uns 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi)^[6], welches außer cyclischen Äthern auch Phenylalkyl-, Allyl- und Vinyläther glatt zerlegt (Tabelle 1).

1). Stets dominiert die nucleophile gegenüber der protophilen Spaltung, wie die geringen Ausbeuten an 1,1-Diphenylhexan (DPH-H), dem Protonierungsprodukt von DPHLi, bekunden. Die Produktanalyse^[7] lässt u.a. folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

1. Die Reaktionsbereitschaft cyclischer Äther wächst mit abnehmender Ringgröße, entsprechend zunehmender Ringspannung. Tetrahydropyran wird nucleophil nicht mehr angegriffen; seine protophile Spaltung durch DPHLi ist bei 70 °C gleichfalls gering. Die Verbindung eignet sich daher als Solvens für Umsetzungen von DPHLi besser als das gebräuchliche, jedoch weniger resistente THF.
2. Während Phenyl-alkyläther ihren Alkylrest auf DPHLi übertragen [Gl. (3)], geben Vinyl-alkyläther die ungesättigte Gruppe ab [Gl. (4)]. Diese „Umpolung“ legt als Mechanismus für die Vinyläther-Spaltungen eine Additions-Eliminierungs-Reaktion nahe. Sie verläuft schneller als die S_N2 -artige Übertragung von Alkylgruppen.



3. Mit der Spaltung substituierter Allyläther kann eine Allylumlagerung einhergehen: Aus 3-Phenoxy-1-but en entsteht ausschließlich das thermodynamisch günstigere, umgelagerte Produkt mit Crotyl-Struktur. Aus dem isomeren 4-Phenoxy-2-but en resultiert in THF überwiegend das nicht umgelagerte, in Hexan (bei Gegenwart von 1 mol Tetramethyläthylendiamin) dagegen vornehmlich das umgelagerte, sterisch ungünstigere Kupplungsprodukt (Tabelle 1). Die Produktbildung wird demnach vom Reaktionsmedium beeinflusst.

4. Allyläther-Bindungen werden besonders leicht gespalten; sogar anionisierter Allylalkohol wird glatt zerlegt (1 : 1, 6 h bei 70 °C in THP, 100 % relative Ausbeute) [Gl. (5)]:

Tabelle 1. Bedingungen und Produkte der Umsetzung von 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) mit Äthern [6, 7].

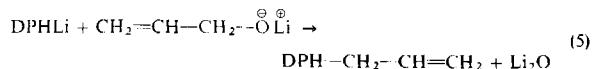
Äther	Äther: DPHLi	Reaktionsbedingungen [b]	Produkte u. Relativausbeuten [d]
<i>a) cyclische Äther</i>			
Oxiran	1:1	bei 0 °C momentan in THF	DPH-CH ₂ -CH ₂ -OH (70%) + DPH-H (30%)
Oxetan	1:1	12 h bei RT in THP	DPH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH (100%)
Tetrahydrofuran (THF)	[a]	120 h bei RT u. 22 h bei 70 °C	DPH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH (84%) + DPH-H (16%)
Tetrahydropyran (THP)	[a]	96 h bei RT u. 22 h bei 70 °C [Umsatz: 16%]	DPH-H (16%)
<i>b) acyclische Äther</i>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(n)$	2:1	72 h bei RT u. 10 h bei 70 °C in THP	DPH-CH=CH ₂ (95%) + DPH-H (5%)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{iso})$	2:1	72 h bei RT u. 10 h bei 70 °C in THP	DPH-CH=CH ₂ (92%) + DPH-H (8%)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$	[a]	18 h bei RT	DPH-CH ₃ (90%) + DPH-H (<10%)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$	1:1	22 h bei RT in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	DPH-CH=CH-C ₆ H ₅ (<i>trans</i> 78%, <i>cis</i> 14%) + DPH-CH ₃ (5%) + DPH-H (3%)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1:1	15 h bei RT in THF	DPH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃ (94%) + DPH-CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (6%)
	1:1	48 h bei RT in Hexan [c]	DPH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃ (9%) + DPH-CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (91%)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1:1	3 h bei RT in THF	DPH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃ (100%)
	1:1	36 h bei RT in Hexan [c]	DPH-CH ₂ -CH=CH-CH ₃ (100%)

[a] Der untersuchte Äther diente als Solvens.

[b] Falls nicht anders angegeben, war DPHLi restlos umgesetzt; RT = Raumtemperatur.

[c] In Gegenwart von 1 Äquiv. Tetramethyläthylendiamin.

[d] Bezogen auf DPHLi; isolierte Ausbeuten davon 80–90%.



5. Die Geschwindigkeit der nucleophilen Spaltung von C—O-Bindungen durch DPHLi wird durch die Folge Allyl—O—> Vinyl—O—> Alkyl—O—> Phenyl—O— wiedergegeben.

Viele der in der Tabelle verzeichneten Äther wurden – mit qualitativ gleichen und quantitativ ähnlichen Ergebnissen – auch mit Benzhydryllithium anstatt DPHLi umgesetzt. Wahrscheinlich ist die nucleophile Ätherspaltung eine charakteristische Reaktion mesomerer Carbanionoide, die bedingt ist durch ihre im Vergleich mit anderen Organolithium-Verbindungen geringe Basizität und durch ihre hohe Nucleophilie, wie sie sich auch in der extrem schnellen Kupplung mit Alkylhalogeniden kundtut^[8].

Eingegangen am 25. Juli 1973 [Z 897]

- [1] P. Schorigin, Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 1931 (1910); G. Wittig u. L. Lömann, Liebigs Ann. Chem. 550, 260 (1942); A. Lüttringhaus, G. Wagner-v. Säuf, E. Sucker u. G. Borth, ibid. 557, 46 (1944); K. Ziegler u. H.-G. Gellert, ibid. 567, 185 (1950); H. Gilman, A. H. Haubein u. H. Hartzfeldt, J. Org. Chem. 19, 1034 (1954); R. L. Letsinger u. D. F. Pollart, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6079 (1956).
- [2] A. Maercker u. W. Demuth, Angew. Chem. 85, 90 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 75 (1973); s. auch A. Maercker u. W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 747, 70 (1971).
- [3] a) G. Wittig u. A. Rückert, Liebigs Ann. Chem. 566, 111 (1949); G. Wittig u. G. Kolb, Chem. Ber. 93, 1469 (1960); b) M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. Prentice-Hall, New York, 1954, S. 961, 1022.
- [4] a) Siche z. B. B. M. Mikhailov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1948, 420; Chem. Abstr. 43, 208 (1949); H. Gilman u. J. L. Towle, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 428 (1950); b) S. Searles, J. Amer. Chem. Soc. 73, 124 (1951).
- [5] a) D. Wittenberg, D. Aoki u. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5933 (1958); A. G. Evans, M. L. Jones u. N. H. Rees, J. Chem. Soc. B 1969, 894; b) G. Carpenter, A. G. Evans u. N. H. Rees, J. C. S. Perkin II 1972, 1598.
- [6] Es wurden lithiumsalz-freie, aus 1,1-Diphenyläthylen und petrolätherischem n-Butyllithium bereitete ca. 0.5 M DPHLi-Lösungen verwendet. Die Umsetzungen beendete man durch Zugabe von überschüssigem n-Butylbromid (vgl. [8b]).
- [7] Die Produkte wurden säulenchromatographisch getrennt. Ihre Strukturen sicherten wir elementaranalytisch und spektroskopisch, teilweise zudem durch Vergleichspräparate. Die in Tabelle 1 angegebenen Relativausbeuten wurden gaschromatographisch anhand reiner Proben bestimmt.
- [8] a) K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 473, 1 (1929); b) G. Köbrich u. I. Stöber, Chem. Ber. 103, 2744 (1970).

Tris(dimethylamino)azacyclobutadien^[**]

Von Günther Seybold, Ulrich Jersak und Rudolf Gompper^[*]

Die berechneten Resonanzenergien von Cyclobutadien (-18 kcal/mol)^[1] und Azacyclobutadien (Azet) (-15.5 kcal/mol)^[2] lassen einerseits den antiaromatischen Charakter dieser Verbindungen, andererseits die stabilisierende Wirkung des N-Atoms^[3] erkennen. Angesichts der negativen Resonanzenergien ist es nicht überraschend, daß Ver-

[*] Dr. G. Seybold, Dipl.-Chem. U. Jersak und Prof. Dr. R. Gompper

Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Blitzthermolysen organischer Verbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Aufnahme des 220-MHz-¹H-NMR-Spektrums verdanken wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, die des ¹³C-NMR-Spektrums der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe.

suche zur Herstellung von monocyclischen Aza- und Diaza-cyclobutadienen bis jetzt fehlgeschlagen sind^[4–7]. Auch die Pyrolyse bzw. Photolyse von Trimethyl- und Triphenyl-1,2,3-triazin^[8,9] lieferte lediglich Acetylene und Nitrile. Im Gegensatz dazu führte die Gasphasenpyrolyse von 4-Phenylbenzo- und 4-Phenylnaphtho-1,2,3-triazin zu 2-Phenylbenzazet und 2-Phenylnaphthazet, die bei -80 bzw. 20°C stabil sind^[10].

Eine ausreichende Stabilisierung monocyclischer Aza- und 1,3-Diazacyclobutadiene sollte nach dem „push-pull“-Prinzip (vgl.^[11]) durch Einführung von Aminogruppen zu erreichen sein. Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir die Photolyse und die Blitzthermolysen des aus Tris(dimethylamino)cyclopropeniumperchlorat und Kaliumazid in Anlehnung an bekannte Verfahren^[12] gewonnenen 4,5,6-Tris(dimethylamino)-1,2,3-triazins^[13] (1) untersucht.

Die Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von (1) mit einer 400-W-Hanovia-Lampe führte innerhalb kurzer Zeit zur vollständigen Zersetzung des Moleküls. Im Reaktionsgemisch ließ sich lediglich Dimethylcyanamid nachweisen. Die Blitzthermolysen von (1) wurde in einem elektrisch beheizten Quarzrohr (25 cm Länge, 1.5 cm Durchmesser) bei 527°C und 10^{-4} Torr durchgeführt. Das Quarzrohr war mit Quarzwolle beschickt; um Sekundärreaktionen zu vermeiden, wurde das Pyrolysat unmittelbar nach Austritt aus der Heizzone auf -196°C abgeschreckt. Im Verlauf der Pyrolyse bildete sich ein tiefroter Belag in der Kühlzelle. Er wurde bei -80°C in Methylenchlorid gelöst. Die rote Farbe der Methylenchloridlösung, in der außer einer roten Verbindung dünnenschichtchromatographisch das Triazin (1) sowie gaschromatographisch Dimethylcyanamid nachgewiesen werden konnte, verblaßte langsam bei Raumtemperatur.

Die Untersuchung der roten Lösung des Pyrolysats erbrachte folgende Ergebnisse:

1. *Massenspektren*: Bei einer Temperatur des Direkteinlaßstabes von -25°C ist $m/e=182$ das Ion mit der höchsten Masse. Ab -10°C erscheint mit $m/e=210$ die Molekül-Massenlinie von (1), die mit steigender Temperatur zunehmend stärker hervortritt ($m/e=182$ wird dabei immer schwächer). Bei 100°C entspricht das Spektrum dem des reinen Triazins (1), in dem das Ion $m/e=182$ nur eine Intensität von 1.3% hat. – Das Massenspektrum einer Pyrolysatlösung, die zwei Tage bei Raumtemperatur gestanden hat, zeigt keine Massenlinie bei $m/e=182$ mehr. Dafür sind ab 0°C Massenlinien zwischen $m/e=210$ und 340 zu sehen.

Das Ion $m/e=182$ im Spektrum der frischen Pyrolysatlösung betrachten wir als das Molökülion der roten Verbindung, die offenbar relativ leicht flüchtig und bei Raumtemperatur instabil ist. Es wäre zwar auch denkbar, daß es sich bei dem roten Produkt um ein thermolabiles Valenzisomeres von (1) handelt, das im Massenspektrometer bereits bei -25°C Stickstoff verliert und eine Masse von 182 vortäuscht. Proben des Reaktionsprodukts ließen jedoch selbst bei Raumtemperatur niemals eine Gasentwicklung erkennen (Abspaltung von N_2 tritt während der Thermolyse auf, erkennbar an der Druckzunahme von $5 \cdot 10^{-6}$ auf 10^{-4} Torr).

Die Bestimmung des Molkulargewichts durch massenspektrometrische Hochauflösung liefert den Wert 182.1486; daraus folgt die Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4$, der sich die Strukturen (2)–(6) zuordnen lassen.

Die Möglichkeit der Bildung von (2) und (3) aus (1) ist mechanistisch naheliegend. Die Umwandlung von (1)