

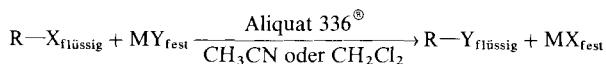
- Übersicht über Strukturen von Verbindungen mit Metall-Schwefel-Metall-Gruppen: *H. Vahrenkamp*, *ibid.* 87, 363 (1975) bzw. 14, 322 (1975).
- [3] Das Spektrum wurde mit einer ^{197}Pt -Quelle (aus ^{196}Pt durch Einfang thermischer Neutronen erhalten) bei 4.2 K, normaler Transmissionsgeometrie und integrierender Zähltechnik aufgenommen (Geschwindigkeitsmessung mit einem Michelson-Interferometer). Vgl. *M. P. A. Viegers, J. M. Trooster*, *Nucl. Instrum. Methods* 118, 257 (1974).
- [4] Vgl. *P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1434; *M. P. A. Viegers*, Thesis, University Nijmegen 1976.

Quartäre Ammoniumsalze als Katalysatoren bei nucleophilen Substitutionsreaktionen im Fest-Flüssig-Zweiphasensystem

Von *Andrzej Jończyk, Maria Ludwikow und Mieczysław Mąkosza*^[*]

Makrocyclische Polyether (Kronenether) bilden stabile Komplexe mit Alkalimetall-Kationen und machen so viele anorganische Salze in mäßig polaren Solventien löslich^[1, 2]; die Anionen werden dabei nur schwach solvatisiert und zeigen hohe Reaktivität („nackte Anionen“)^[3]. Praktisch genügen 5–10 Molprozent Kronenether, um – durch kontinuierlichen Transfer der Anionen vom Festkörper in die Lösung – vollständige Umsetzung mit einem Substrat herbeizuführen^[1–3]. In Analogie zu Flüssig-Flüssig-Reaktionen mit Phasentransfer-Katalyse (PTC)^[4] sollten sich hierzu auch die viel billigeren Tetraalkylammonium(TAA)-Salze eignen.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen^[5] haben wir jetzt gefunden, daß lipophile TAA-Salze tatsächlich die Reaktionen anorganischer Salze im Fest-Flüssig-System zu katalysieren vermögen^[6]:



RX	MY	Solvans	t [a] [h]	Umsatz [b] [%]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	NaOAc	CH_3CN	4.5 [c]	100 [d]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}_2\text{CH}_3$	NaOAc	CH_3CN	5.0	61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	KSCN	CH_3CN	1.5	100 [e]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	KSCN	CH_3CN	2.0	98 [e]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	KF	CH_3CN	25.0	30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	KBr	CH_3CN	5.0	39
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}_2\text{CH}_3$	KNO_2	CH_2Cl_2	30.0	32
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	NaCN	CH_3CN	10.0	88

[a] Reaktionszeit nicht optimiert. [b] Bestimmt durch GLC-Analyse. [c] Nach 1 h betrug der Umsatz 81 %. [d] Ohne Katalysator wurde ein Umsatz von ca. 10 % gefunden. [e] Mit und ohne Katalysator gleicher Umsatz.

Wird die Lösung eines Alkylhalogenids oder -methansulfonats in Acetonitril oder Dichlormethan mit einem getrockneten und pulverisierten Natrium- oder Kaliumsalz (Tabelle) im Überschuß und mit 1–3 Molprozent Aliquat 336[®] (Handelsname des technischen, nicht ganz einheitlichen Methyl-triptycylammoniumchlorids) unter Rühren zum Rückfluß erwärmt, so findet nucleophile Substitution statt. Die Daten in der Tabelle bestätigen die Katalysatorwirkung der quartären Ammoniumverbindung. Daß diese nicht ganz an den Effekt von Kronenethern im gleichen System heranreicht, erklären wir mit unterschiedlichen Strukturen der Ionenpaare in Lösung (Kation-Anion-Wechselwirkung). Im Einzelfall sollte sich die Produktausbeute durch Wahl des passenden Katalysators

[*] Prof. Dr. M. Mąkosza, Dr. A. Jończyk, Dipl.-Chem. M. Ludwikow
Institute of Organic Chemistry and Technology,
Technical University (Politechnika)
Koszykowa 75, PL-00-662 Warszawa 10 (Polen)

und Optimierung der Reaktionsbedingungen noch stark verbessern lassen.

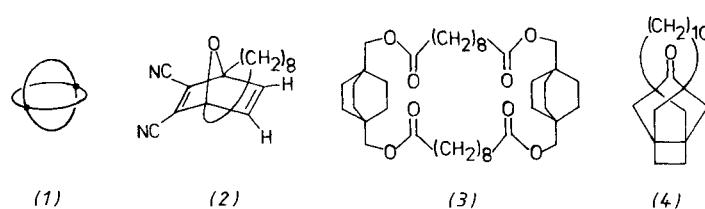
Eingegangen am 8. September 1977 [Z 848]

- [1] *C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff*, *Angew. Chem. 84*, 16 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 16 (1972).
- [2] *G. W. Gokel, H. D. Durst*, *Synthesis* 1976, 168.
- [3] *C. L. Liotta, H. P. Harris*, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2250 (1974).
- [4] a) *C. M. Starks*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 195 (1971); b) vgl. auch *E. V. Dehmow*, *Angew. Chem.* 89, 521 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 493 (1977).
- [5] *C. M. Starks, R. M. Owens*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3613 (1973).
- [6] In der Patentliteratur findet man Hinweise auf durch Tetraalkylammonium-chloride katalysierte Synthesen von Isocyanaten aus Alkylhalogeniden im Zweiphasensystem Fest-Flüssig, vgl. z. B. *Y. Nadachi, M. Kogura*, *Jpn. Pat.* 7595289 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 164852 (1976).

Triptycenophane – Synthese via „doppelt nichtbenzylische Sulfonpyrolyse“^[1]

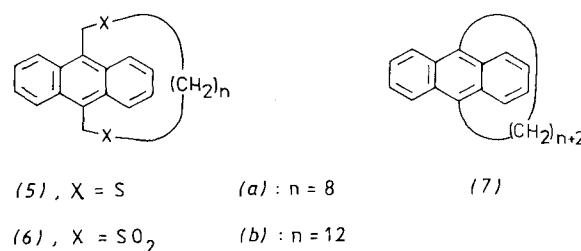
Von *Fritz Vögtle und Philippe Koo Tze Mew*^[*]

Das als „Paddlan“^[2] bezeichnete tricyclische Molekülgerüst (1) ist zwar oft angestrebt, jedoch erst in wenigen Einzelfällen (2), (3), (4) angenähert worden^[2a–c].



Wir beschreiben neuartige Synthesewege zu bisher unbekannten, in 9,10-Stellung mit einer Alkanette überbrückten Triptycen-Kohlenwasserstoffen (9), verwandten Diels-Alder-Addukten (10) sowie deren Stereochemie.

Synthesen: Ausgehend von den nach Verdünnungsprinzip-Methoden erhältlichen Dithia(9,10)anthracenophanen (5) und den daraus durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoësäure dargestellten Bissulfonen (6) führt die Diels-Alder-Addition mit Benzyn in 5 % Gesamtausbeute zu den Triptycenophanderivaten (8) (vgl. Tabelle 1).



Erstaunlicherweise ergibt die „doppelt nichtbenzylische Sulfonpyrolyse“^[3] – unter Rekombination der aliphatischen Brücke mit den am Brückenkopf befindlichen Methylengruppen – den Kohlenwasserstoff (9b) vom Typ des $[(n+2).2.2.2]$ Paddlans, wenn auch mit geringer Ausbeute^[4] (vgl. Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P. Koo Tze Mew
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn