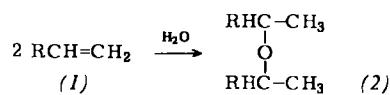


Organische Synthesen mit eingelagerten Reagentien in Schichtsilikaten: Umwandlung von Olefinen in sekundäre Ether bei tiefer Temperatur^[**]

Von John M. Adams, James A. Ballantine, Samuel H. Graham, Richard J. Laub, J. Howard Purnell, Paul I. Reid, Wafa Y. M. Shaman und John M. Thomas^[*]

Wir fanden, daß Montmorillonite nach Kationenaustausch imstande sind, 1-Alkene (1) glatt in die sekundären Ether (2) zu überführen. Dazu werden Lösungen von (1) in Hexan mit dem vorbehandelten Montmorillonit 5 bis 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt.



(a), R = n-C₄H₉; (b), R = n-C₅H₁₁; (c), R = n-C₆H₁₃

Die Ether (2) wurden durch GLC, Massen- und ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. Wirkungsvolle präparative Methoden für ihre Synthese waren bisher nicht bekannt. Die Diastereomeren können chromatographisch getrennt werden.

Eine Reihe eindeutiger Experimente^[1] ergab, daß der Ethersauerstoff aus dem interlamellaren Wasser stammt (Hydratationsphäre des eingelagerten anorganischen Kations) und daß die Reaktion im Raum zwischen den Schichten des Montmorillonits stattfindet. Dabei existiert für ein gegebenes Kation ein optimaler Wassergehalt des ursprünglichen Schichtsilikats (siehe Abb. 1).

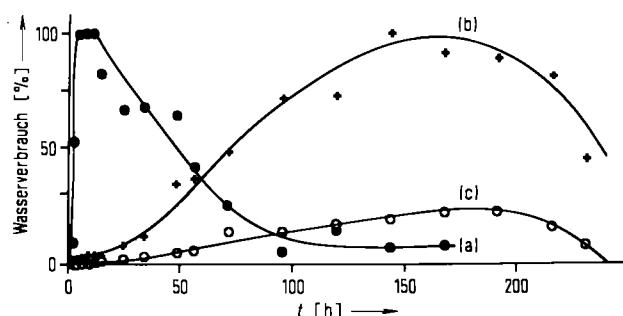


Abb. 1. Ausbeute an Bis(1-methylpentyl)ether (2a) (ausgedrückt als prozentualer Verbrauch des interlamellaren Wassers) als Funktion der Reaktionszeit. Es wurden jeweils 0.5 g Montmorillonit und 5 g 1-Hexen (1a) verwendet. a) Montmorillonit mit einer, b) mit zwei und c) mit drei Wasserschichten zwischen den Aluminosilicatschichten.

Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Montmorillonit hatte ein Kationenaustauschvermögen von 66 mÄquiv./100 g lufttrockenes Aluminosilikat. Tests mit Montmorilloniten verschiedener Herkunft ergaben, daß alle die Umwandlung (1) → (2) bewirkten. In den hier beschriebenen ersten Versuchen wurde das Alken (1) in beträchtlichem Überschuß gegenüber dem Aluminosilikat eingesetzt. Die Ausbeuten be-

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas [+], Dr. J. M. Adams, Dr. S. H. Graham, P. I. Reid

Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales Aberystwyth SY23 1NE (UK)

Prof. Dr. J. H. Purnell, Dr. J. A. Ballantine, Dr. R. J. Laub, W. Y. M. Shaman

Department of Chemistry, University College of Swansea Singleton Park, Swansea SA2 8PP (UK)

[+] Neue Adresse: Department of Physical Chemistry, University Chemical Laboratories Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (UK)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.

trugen bis zu 65 % bezogen auf umgesetztes 1-Alken und bis zu 100 % bezogen auf interlamellares Wasser.

Die Reaktion (1) → (2) wird durch zahlreiche Kationen erleichtert; am wirkungsvollsten sind Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ und Al³⁺. Für Cu²⁺ betrug das optimale Verhältnis Metall: Wasser ca. 1:12. Obwohl die Bedingungen im interlamellaren Raum entscheidend für die Reaktion sind, ist auch die Silicatschicht selbst nicht ohne Bedeutung: Ein Cu²⁺-haltiges Schichtphosphat, Cu(UO₂PO₄)₂·6H₂O, das Cu²⁺-Analogon^[2] des Minerals Autunit^[3], Ca(UO₂PO₄)₂·nH₂O, bewirkt keine Umwandlung des Alkens.

Arbeitsvorschrift

Zum Kationenaustausch wird der Montmorillonit 48 h mit einer wässrigen Lösung (0.3–1.0 M) des gewünschten Kations behandelt. Der Montmorillonit wird sodann mit entionisiertem Wasser kationenfrei gewaschen, von überschüssigem Wasser durch Dekantieren befreit, bei 80°C getrocknet und anschließend gemahlen, so daß er ein ASTM-150-mesh-Sieb passt. – Ein 250 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler und mechanischem Rührer wird mit 6.4 g 1-Alken (1), 12 ml n-Hexan und 1 g des vorbehandelten Montmorillonits gefüllt. Nach Erhitzen am Rückfluß (bis zu 24 h) wird die Mischung abgekühlt, filtriert und gas-flüssigkeits-chromatographisch analysiert (3 m-Kolonne mit 3% PEG 20 M auf Chromosorb G; 5-Nonanon in bekannter Menge als Standard). Der Ether (2) kann durch präparative GLC isoliert werden.

Eingegangen am 2. Januar 1978,
ergänzt am 7. Februar 1978 [Z 932]

[1] J. M. Thomas et al., noch unveröffentlicht.

[2] Wir danken Dr. A. T. Howe, University of Leeds, für dieses Material.

[3] J. Beintema, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 57, 155 (1938).

Alkalimetallsalze RC(O)-substituierter Cyclononatraenyl-Anionen: Aromatische [9]Annulen-Anion- oder olefinische Nonafulven-Struktur als Funktion von Gegenion und Lösungsmittel^[**]

Von Gernot Boche und Frank Heidenhain^[*]

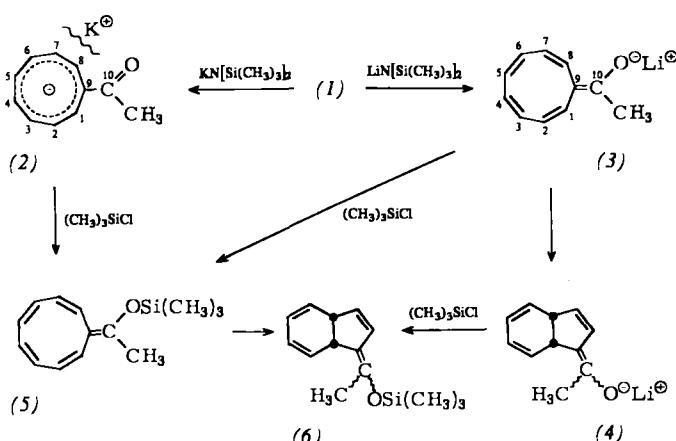
Alkalimetallsalze von Acceptor-substituierten Cyclononatraenyl-Anionen können ein aromatisches oder ein olefinisches 10π-Elektronensystem – z. B. (2) bzw. (3) – aufweisen^[1]. Wir berichten hier über solche Verbindungen mit RC(O)-Substituenten. Der strukturelle Aspekt ist von Interesse im Hinblick auf die Struktur von Metall-Enolaten^[2] sowie von RC(O)-substituierten Azoninen^[3]. Darüber hinaus eignen sich die Verbindungen als Zwischenstufen für die Synthese von Nonafulvenen^[1b].

Umsetzung von 9-Acetyl-cis,cis,cis,cis-cyclonona-1,3,5,7-tetraen (1)^[4] mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid in Tetrahydrofuran bei -78°C führte zum Anion (2), dessen aromatischer Charakter durch spektroskopische und chemische Daten bestätigt wird. ¹H-NMR (THF, δ rel. TMS int.): 6.83 (m, H² bis H⁷), 7.75 (d, H¹ und H⁸, J=12.5 Hz); ¹³C-NMR (s. o.): 107.2, 111.7, 112.3, 114.8, 117.0 (C⁹), 205.1 (C¹⁰); somit erscheinen die Signale von (2) im Bereich der des aromatischen all-cis-[9]Annulen-Anions^[1a] (¹H-NMR: δ=7.02; ¹³C-NMR:

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. F. Heidenhain
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für Cyclooctatetraen.

$\delta = 109.5$). Die hohe thermische Stabilität von (2) – selbst bei 4d Erwärmen auf 60°C trat keine Isomerisierung ein – ist in Einklang mit den NMR-Befunden.



Ein völlig verschiedenes Ergebnis brachte die analoge Umsetzung von (1) mit *Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*. In diesem Fall weisen alle Daten des Produkts die Fulven-Struktur (3) als die richtige aus. ¹H-NMR (s. o.): 5.02 (dd, H⁴ und H⁵, J=12.5 bzw. 3.5 Hz), 5.37–5.88 (m, H², H³, H⁶, H⁷), 6.33 (d, H¹ und H⁸, J=12.5 Hz); ¹³C-NMR (s. o.): 116.0 (C⁹), 124.3–130.6 (C¹ bis C⁸), 146.8 (C¹⁰). Die in Tetrahydrofuran bei 50°C mit einer Halbwertszeit von 14 min beobachtbare Isomerisierung zum Dihydroinden-Derivat (4) ist in Einklang mit den NMR-Befunden.

Umsetzung von (2) oder (3) mit Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran bei -78°C führte mit 95 % Ausbeute zum Silyl-Enolether (5). ¹H-NMR (CDCl₃, -25°C, δ rel. TMS int.): 0.23 (s, Si(CH₃)₃), 1.95 (s, CH₃), 5.47 (dd, H⁴ und H⁵, J=12.5 bzw. 3.5 Hz), 5.66–6.07 (m, H², H³, H⁶, H⁷), 6.27 (d, H¹ und H⁸, J=12.5 Hz); ¹³C-NMR (s. o.): 116.0 (C⁹), 122.5–129.0 (C¹ bis C⁸), 150.2 (C¹⁰). Mit diesen spektroskopischen Daten und der leichten Isomerisierung ($\tau_{1/2}$ in CDCl₃ bei 50°C: 3 min) zu (6)^[5], das auch aus (4) und Trimethylsilylchlorid zugänglich ist, bekräftigt auch der Silyl-Enolether (5) die Fulvenstruktur der Lithiumverbindung (3).

Die Neigung des Lithium-Kations, feste Kontakt-Ionenpaare mit dem Enolat-Sauerstoff zu bilden^[2, 6], wird durch die Zerstörung des aromatischen Charakters in (3) drastisch illustriert. Nahezu wie im Silyl-Enolether (5) besitzt der Neunring kaum mehr negative Ladung. Ähnliches Verhalten wie (3) zeigt auch die entsprechende Natriumverbindung in THF bei Raumtemperatur. Bei der Kaliumverbindung (2) kommt es – im Gegensatz zu „normalen“ Kalium-Enolaten^[6] – zur sprunghaften Änderung. Der Raumbedarf des Neunrings und die Tendenz zur Ladungsdelokalisierung bewirken die Spaltung des schwachen Kontakt-Ionenpaares unter Bildung eines Solvens-getrennten Ionenpaares. Für dessen Vorliegen in (2) spricht, daß Hexamethylphosphorsäure-triamid- oder Dimethylsulfoxid-enthaltende THF-Lösungen von (3) das gleiche ¹H-NMR-Spektrum zeigen wie (2). Aromatizität wird daher zu einem Ionenpaar-Effekt!^[7].

Bemerkenswert ist das unterschiedliche Ausmaß an Störung, das die RC(O)-Gruppe an den aromatischen 10π-Elektronen-Perimetern des [9]Annulen-Anions und des Azonins verursacht: Während bei dem Solvens-getrennten Anion (2) kaum ein Einfluß feststellbar ist, sind RC(O)-substituierte Azonine als Olefine zu charakterisieren^[3].

Wie der in hoher Ausbeute (95 %) gebildete Silyl-Enolether (5) zeigt, bieten RC(O)-substituierte Cyclononatetraenyl-Anionen einen bequemen Zugang zu Nonafulvenen^[1b]. So

führt die Umsetzung von (2) mit Acetylchlorid zu 10-Acetoxy-10-methylnonafulven in 80 % Ausbeute^[8].

Eingegangen am 6. Februar 1978 [Z 934a]

- [1] Vgl. a) G. Boche, D. Martens, W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 984 (1969); G. Boche, H. Weber, D. Martens, A. Bieberbach, Chem. Ber., im Druck; zit. Lit.; b) K. Hafner, H. Tappe, Angew. Chem. 81, 564 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 593 (1969). M. Neuenschwander, A. Frey, Chimia 29, 212 (1975); 31, 333 (1977); zit. Lit.
- [2] Zusammenfassung: L. M. Jackman, B. C. Lange, Tetrahedron 33, 2737 (1977); R. Gompper, H. U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [3] Zusammenfassung: A. G. Anastassiou, Acc. Chem. Res. 5, 281 (1972); s. auch A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, S. J. Girgenti, J. Am. Chem. Soc. 99, 7393 (1977).
- [4] (1) wurde aus Natrium-cyclononatetraenid und Acetylchlorid in Tetrahydrofuran bei -20°C mit 95 % Ausbeute hergestellt.
- [5] Das Gemisch der Isomere bezüglich der exocyclischen Doppelbindung wurde noch nicht getrennt.
- [6] H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Phillips, J. Org. Chem. 41, 1209 (1976); L. M. Jackman, R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc. 95, 3687 (1973); zit. Lit.
- [7] Die Eigenschaften der den Acetylverbindungen (2) und (3) entsprechenden Benzoylverbindungen sind ganz analog.
- [8] Daneben erhält man in 12 % Ausbeute ein Gemisch von C-Acylierungsprodukten.

Reduktion von 1,3-Diphenylallyl-Anionen über Dianion-Radikale zu Trianionen mit Lithium, Natrium, Kalium und Caesium als Gegenionen^[**]

Von Gernot Boche und Klaus Buckl^{[*}]

Elektronentransfer-Reaktionen sind präparativ sowie aus mechanistischer Sicht von weitreichender Bedeutung. Über die Oxidation von Allyl-Anionen zu Allyl-Radikalen haben wir vor kurzem berichtet^[1]; im folgenden wird die Reduktion zu Allyl-Dianion-Radikalen und Allyl-Trianionen beschrieben.

Reaktion von 1,3-Diphenylallyl-lithium^[2] (1a), R'=H, mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) führte nach 3–10 h Rühren bei Raumtemperatur und Aufarbeitung mit D₂O in 15±5 % Ausbeute^[3] zum vierfach deuterierten Kohlenwasserstoff (5), dessen Konstitution durch unabhängige Synthese^[4] gesichert wurde. Da (5) aus dem Triaanion (4) entstand und dieses durch Dimerisierung des Dianion-Radikals (2c), R'=H, gebildet wurde, beweist diese, nur bei (1a), R'=H, beobachtbare Reaktionsfolge die primäre Einelektronenübertragung. Nicht dimerisiertes Dianion-Radikal wurde zum Trianion (3c), R'=H, weiterreduziert. Dessen Struktur konnte durch Protonierung mit H₂O bzw. Deuterierung mit D₂O zu (7), R'=H, E=H^[5a] bzw. D bewiesen werden^[5b].

Triphenylallyl-lithium^[6] (1a), R'=C₆H₅, ließ sich mit Li-, Na- und K-Dihydronaphthylid^[7] sowie mit Lithium, Natrium, Kalium und Caesium reduzieren. Dabei wurde – wohl aus sterischen Gründen^[4b] – in keinem Fall Dimerisierung der Dianion-Radikale (2a–d), R'=C₆H₅, sondern ausschließlich Bildung der rotbraunen (3a–c), R'=C₆H₅, oder schwarzen (3d), R'=C₆H₅, Allyl-Trianionen festgestellt.

Der Strukturbeweis gelang wieder durch Umsetzung mit Elektrophilen. So ergab die Protonierung mit H₂O den Kohlenwasserstoff (7), E=H, R'=C₆H₅^[5a], während mit D₂O die entsprechende Trideuterioverbindung (7), E=D,

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. K. Buckl
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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