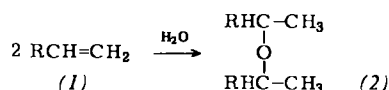


Organische Synthesen mit eingelagerten Reagentien in Schichtsilicaten: Umwandlung von Olefinen in sekundäre Ether bei tiefer Temperatur^[**]

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 Diastereomere können chromatographisch getrennt werden.

Eine Reihe eindeutiger Experimente^[1] ergab, daß der Ethersauerstoff aus dem interlamellaren Wasser stammt (Hydratationssphäre 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 Schichtsilicats (siehe Abb. 1).

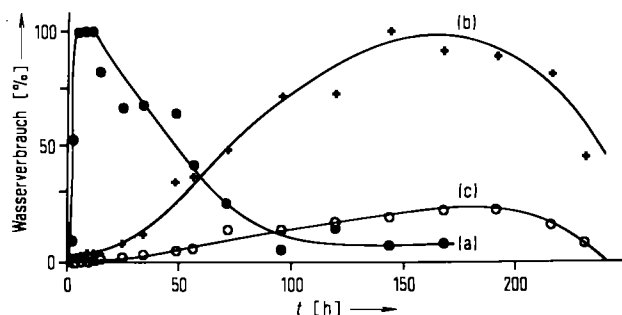


Abb. 1. Ausbeute an Bis(1-methylpentyl)ether (2a) (ausgedrückt als prozentualer Verbrauch des interlamellaren Wassers) als Funktion der Reaktionszeit. Es wurden jeweils 0.5 g Montmorillonit und 5 g 1-Hexen (1a) verwendet. a) Montmorillonit mit einer, b) mit zwei und c) mit drei Wasserschichten zwischen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

Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Montmorillonit hatte ein Kationenaustauschvermögen von 66 mÄquiv./100 g lufttrockenes Aluminosilicat. 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 Aluminosilicat eingesetzt. Die Ausbeuten be-

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 passiert. – 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:

[*] 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.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. F. Heidenhain
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 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.