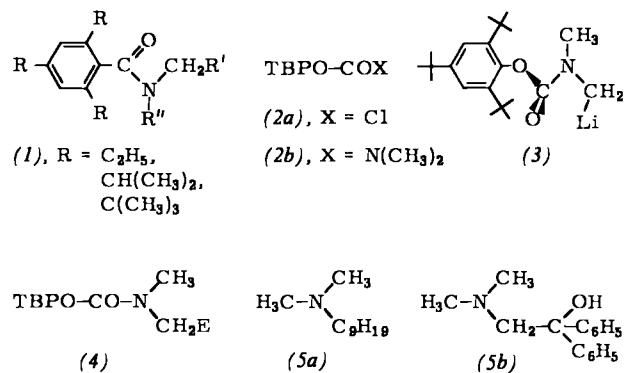


thium^[1,2]. So zugängliche Organolithiumderivate kann man nur dann als nucleophile Aminoalkylierungsreagentien bezeichnen, wenn die mit Elektrophilen erhaltenen Produkte zu Aminen spaltbar sind. Wir fanden jetzt, daß die 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxygruppe (TBPO) im *N,N*-Dimethylcarbamat (2b), in dem im Vergleich mit (1) das Carbonyl-C-Atom durch ein Sauerstoffatom von den beiden schützenden *o,o'*-*tert*-Butylgruppen abgerückt ist, diese Bedingungen erfüllt.



Aus Tri-*tert*-butylphenol und Phosgen^[3] erhält man den Chlorkohlensäureester (2a) (ca. 50 %), der mit zwei Äquivalenten Dimethylamin quantitativ (2b), Fp=121 °C, ergibt^[3]. Röhrt man eine je 0.1 M Lösung von (2b) und Tetramethylethylenediamin (TMEDA) in Tetrahydrofuran unter Kühlung (Eisbad) 90 min mit *sec*-Butyllithium (10 % Überschuß), so entsteht – laut ¹H-NMR-Analyse einer deuterolierten Probe – quantitativ eine klare, farblose Lösung der Lithiumverbindung (3). Mit Alkylhalogeniden bzw. Aldehyden oder Ketonen reagiert (3) zu den Carbamaten (4) von höheren Aminen (4a–d) bzw. Aminoalkoholen (4e–h) in den in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten (umkristallisierte oder chromatographierte, analysenreine Produkte). Die Strukturen (4) sind durch IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegt. Die Spaltung der Carbamate (4) zu tertiären Aminen (5) gelingt mit Lithium-tetrahydridoaluminat in siedendem Dioxan und kann mit den Rohprodukten (4) durchgeführt werden [(4b) rein, gibt (5a)^[4], 51 % nach 24 h, 75 % Umsatz; (4h) roh, gibt (5b)^[5], 68 % bez. auf (2b) nach 6 h].

Tabelle 1. Carbamate (4) aus den Reaktionen der Lithiumverbindung (3) mit Elektrophilen.

Elektrophil	E im Produkt	(4)	Ausbeute [%]	Fp [°C]
Iodmethan	CH ₃	(4a)	71	78–79
1-Iodoctan	n-C ₈ H ₁₇	(4b)	87 [a]	Öl [a]
Benzylbromid	CH ₂ C ₆ H ₅	(4c)	35 [b]	132
2-Iodpropan	CH(CH ₃) ₂	(4d)	32	61–63
Hexanal	CH(OH)-n-C ₈ H ₁₇	(4e)	80	111–112
Cyclohexanon	C(OH)(CH ₂) ₅	(4f)	63	150
Benzaldehyd	CH(OH)C ₆ H ₅	(4g)	50 [b]	128
Benzophenon	C(OH)(C ₆ H ₅) ₂	(4h)	61 [c]	122

[a] Siehe Überführung in das bekannte CH₃I-Addukt von (5a). [b] Nicht optimiert. [c] Vgl. die höhere Ausbeute an (5b), die ohne Reinigung von (4h) erhalten wurde.

Die TBPO-Carbonylgruppe ist eine aus kommerziellen Materialien leicht zugängliche, regenerierbare^[6] Gruppe zur Acidifizierung von Aminen^[1]. Durch die Spaltung zu tertiären Aminen wie (5) wird die Lithiumverbindung (3) zum Synthesebaustein (CH₃)₂NCH₂⁺^[7]. Andere Spaltungsreaktionen und die Anwendung auf andere Amine sind möglich.

Eingegangen am 8. Februar 1978 [Z 922]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 4511-21-1 / (2b): 65832-33-9 / (3): 65832-34-0 / (4a): 65832-35-1 / (4b): 65832-36-2 / (4c): 65832-37-3 / (4d): 65832-28-2 / (4e): 65832-29-3 / (4f): 65832-30-6 / (4g): 65832-31-7 / (4h): 65832-32-8 / (5a): 17373-27-2 / (5b): 5612-62-4 / Tri-*tert*-butylphenol: 732-26-3 / Phosgen: 75-44-5 / Iodmethan: 74-88-4 / 1-Iodoctan: 629-27-6 / Benzylbromid: 100-39-0 / 2-Iodpropan: 75-30-9 / Hexanal: 66-25-1 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Benzophenon: 119-61-9.

[1] R. Schlecker, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 60, 1459 (1977); R. Schlecker, D. Seebach, W. Lubosch, ibid. 61, 512 (1978); zit. Lit.

[2] P. Beak, B. G. McKinnie, D. B. Reitz, Tetrahedron Lett. 1977, 1839; P. Beak, B. G. McKinnie, J. Am. Chem. Soc. 99, 5213 (1977).

[3] Das Phenol wird in Tetrahydrofuran zuerst mit NaH und dann in Gegenwart einer Spur Dimethylformamid mit 1.1 Äquivalenten Phosgen (Toluollösung) umgesetzt. [Herstellung von (2a) ohne Base: C. W. Stephens, US-Pat. 3211774; Chem. Abstr. 64, P 655f (1966)]. Nach Filtration, Einengen, Lösen in Diethylether und Reaktion mit Dimethylamin wird wäßrig aufgearbeitet und durch Filtration über Silicagel unverbrauchtes Phenol und (2b) getrennt.

[4] Als Methiodid, Fp=168 °C [H. King, T. S. Work, J. Chem. Soc. 1942, 402: 170 °C].

[5] Als Hydrochlorid, Fp=235 °C [E. Eidebenz, Arch. Pharm. 280, 48 (1942): 234 °C].

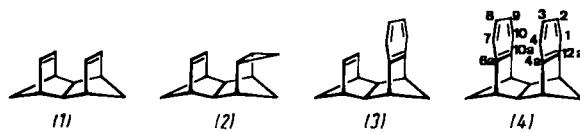
[6] Bei der LiAlH₄-Spaltung (4) → (5) kann man das Phenol quantitativ zurückgewinnen.

[7] Vgl. D. J. Peterson, Organomet. Chem. Rev. A 7, 295 (1972); D. Seebach, K.-H. Geiss, J. Organomet. Chem. Library 1, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 1–92 und dort zit. Lit.

Eine ungewöhnliche Benzol/Benzol-„through-space“-Wechselwirkung^[**]

Von Horst Prinzbach, Gottfried Sedelmeier, Carl Krüger, Richard Goddard, Hans-Dieter Martin und Rolf Gleiter^[*]

Die für das 1,6-Dien (1) und sein Homoderivat (2) kürzlich bestimmten, modellbezogenen β-Parameter^[1] ließen für (3) und (4) ungewöhnliche „through-space“-Wechselwirkungen zwischen Benzol/Ethen- bzw. Benzol/Benzol-Einheiten erwarten. Über Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von (4) sowie photoelektronenspektroskopische Messungen an (3) und (4) wird hier berichtet.



Die hexacyclische Verbindung (4) haben wir^[2] aus (3)^[3] über die Zwischenstufen (5)–(8) hergestellt. Addition des Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetals (*o*-Dichlorbenzol, 180 °C, 14 h; Fp=163–164 °C, 80%), Enthalogenierung (Na/t-BuOH/Tetrahydrofuran, 65 °C, 16 h; Fp=126–127 °C, 60%), Verseifung (40proz. Schwefelsäure, CH₂Cl₂, 20 °C, 60 h;

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. G. Sedelmeier
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

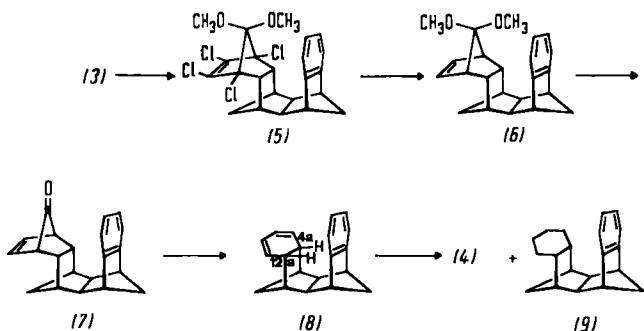
Dr. C. Krüger, Dr. R. Goddard
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Prof. Dr. H.-D. Martin
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. R. Gleiter
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

$F_p = 135^\circ\text{C}$, 95%) und CO-Abspaltung (Xylool, 140°C , 5 h; $F_p = 139$ – 140°C , 65%) sind komplikationslos. Außergewöhnliche Bedingungen erfordert der letzte Schritt: Erst beim Erhitzen des Gemisches von (8) mit großem Überschuss an 10% Pd/C auf 250°C werden die sterisch wirksamen abgeschirmten Wasserstoffatome 4a(12a)-H ($\tau = 8.17$)^[4] eliminiert. Neben (4) [$F_p = 174$ – 175°C , 85%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.55$ (m, 8H), 6.8–7.0 (m, 6H), 8.0 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 8.23 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.4$, 125.3, 123.5, 59.0, 46.6, 45.9] wird gaschromatographisch (10% SE 30, 4 m, 190°C , He) (9) [$F_p = 92$ bis 93°C , 15%] isoliert.



Bemerkenswert im Hinblick auf „through-space“-Wechselwirkung bei (4) ist die im Falle von Indan^[5] sowie von (9) nicht beobachtbare langwellige Absorption im UV-Spektrum zwischen 270 und 310 nm ($\varepsilon \approx 300$). Sehr ähnliche Effekte waren bei anderen Beispielen, wie dem des „Janusens“^[6], auf CT-Übergänge zurückgeführt worden.

Die Geometrie von (4) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[7a] bestimmt (Abb. 1): Das Molekül vermindert die Benzol/Benzol-Kompression durch Aufweitung der Winkel zwischen den Ebenen I/II (184.7°)^[7b], II/III (119.0°), III/IV (133.1°), IV/V (118.4°) und V/VI (183.7°). Für die beiden Benzolringe ergibt sich somit ein Interplanarwinkel von 18.6° ; die Abstände d_1 und d_2 betragen 3.04 bzw. 3.82 \AA .

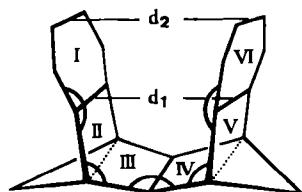


Abb. 1. Struktur der hexacyclischen Verbindung (4) im Kristall.

Aus der Analyse der PE-Spektren von (3) ($\text{IP}_{i,v} = 8.0$, 8.85, 9.10, 10.0 eV) und der Vergleichsverbindungen (10) ($\text{IP}_{i,v} = 8.30$, 8.70, 9.60 eV)^[8] und (11) ($\text{IP}_{i,v} = 8.60$, korrigiert für Transannularspannung $\text{IP}_{i,v}^{\text{corr}} = 8.9\text{ eV}$)^[11] folgt $H_{ij}(3) = -0.45\text{ eV}$ und $\beta(3) = \sqrt{2} H_{ij} = -0.64\text{ eV}$ (Abb. 2).

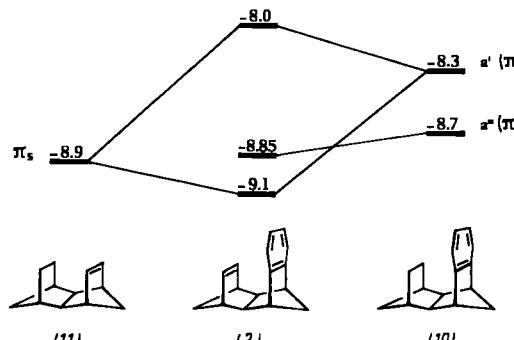


Abb. 2. Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen (3), (10) und (11).

Mit den Basisenergien von (10) und unter Annahme eines mittleren Wechselwirkungsintegrals $\beta_{AV} = -0.5\text{ eV}$ lassen sich die vier ersten Banden im PE-Spektrum von (4) gut reproduzieren: -7.8 ($b_2(\pi)$), -8.2 ($a_2(\pi)$), -8.8 ($a_1(\pi)$), -9.2 ($b_1(\pi)$) (Abb. 3). Diese Zuordnung wird durch eine MINDO/3-Rechnung bestätigt^[9].

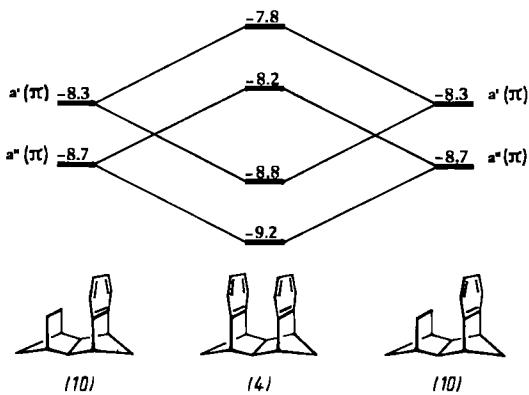
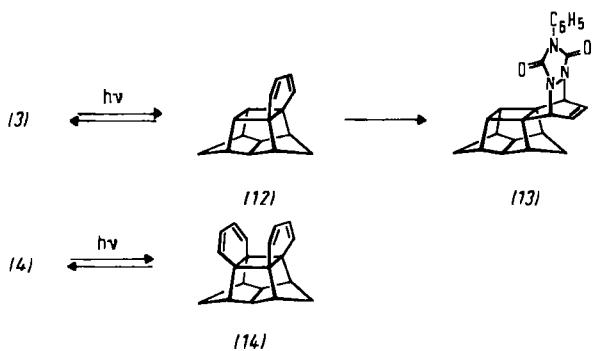


Abb. 3. Aus den experimentell bestimmten vertikalen Ionisationspotentialen [eV] von (10) mit einem Resonanzintegral $H_{ij} = \beta_{AV} = \langle 2p_i/\mathcal{H}/2p_j \rangle = -0.5\text{ eV}$ abgeleitete Energieniveaus von (4).

Dieser Analyse liegt die Annahme $\langle 2p_i/\mathcal{H}/2p_j \rangle = \beta_{AV}$ für alle i 2p(π)-Atomorbitale zugrunde. Anhand der Strukturdaten von (4) (Abb. 1) kann man jedoch realistischer ansetzen: $\beta' = \beta_{4a,6a} = \beta_{10a,12a} > \beta'' = \beta_{1,10} = \beta_{4,7} > \beta''' = \beta_{2,9} = \beta_{3,8}$. Damit wird $H_{ij}(a'(\pi)) = \frac{1}{2}(\beta' + \beta'')$ und $H_{ij}(a''(\pi)) = \frac{1}{6}(\beta' + 4\beta'' + \beta''')$. Setzt man nun das Verhältnis der β -Parameter entsprechend dem Verhältnis der Überlappungsintegrale $\beta':\beta'':\beta''' = 3:2:1$, so wird $H_{ij}(a'(\pi)) = H_{ij}(a''(\pi))$, d. h. die Annahme eines gleichen durchschnittlichen β_{AV} -Wertes für $a'(\pi)$ und $a''(\pi)$ ist zulässig.

Mit $\beta = -0.5\text{ eV}$ weist (4) eine Benzol/Benzol-Wechselwirkung auf, wie sie vergleichbar bisher nur im [2.2]Paracyclophan ($\beta = -0.5$ bis -0.7 eV), im [2.2.2](1,3,5)Cyclophan ($-0.4 < \beta \leq -0.7\text{ eV}$) und im [2.2]Metacyclophan ($\beta \approx -1.2\text{ eV}$) gefunden wurde^[10]. Die Homokonjugation in (3) ist mit $\beta = -0.64\text{ eV}$ erwartungsgemäß noch ausgeprägter ($\beta(3) > \beta_{AV}$). Nach ersten Photolyseversuchen^[2] geht (3) bei Aceton-sensibilisierter Anregung [2+6]-Cycloaddition zu (12), (4) bei direkter Anregung [6+6]-Cycloaddition zu (14) ein.



(12) wird aus dem Photolysegleichgewicht z. B. als N-Phenyltriazolindion-Addukt (13) isoliert [$F_p = 230^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\tau = 2.5$ – 2.75 (5H), 2.65 (2H), 4.98 (2H), 7.13 (2H), 7.43 (2H), 7.66 (2H), 7.84 (2H), 8.15, 8.49 (AB, $J = 10\text{ Hz}$), 8.26, 8.40 (AB, $J = 10\text{ Hz}$)].

Eingegangen am 30. Januar,
ergänzt am 16. Februar 1978 [Z 918]

[1] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, H.-D. Martin, Angew. Chem. 89, 111 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 103 (1977); H.-D. Martin, R. Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3143 (1974).

- [2] G. Sedelmeier, Dissertation, Universität Freiburg 1978.
[3] K. Mackenzie, J. Chem. Soc. 1965, 4646.
[4] Vgl. O. Ermer, Angew. Chem. 89, 833 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 798 (1977).
[5] DMS: UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. II, D 3/3. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
[6] S. J. Christol, D. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 89, 1476 (1967); W. M. Macintyre, A. H. Tench, J. Org. Chem. 38, 130 (1973).
[7] a) Kristalldaten: $a = 9.8991(4)$, $b = 12.3169(5)$, $c = 12.8885(4)$ Å, $\alpha = 118.471(3)$, $\beta = 91.603(4)$, $\gamma = 91.089(3)$ °, $Z = 4$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $R = 0.052$ ($R' = 0.069$), 3619 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$); Atompараметer sowie F_0/F_c -Listen sind auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich. – b) Angegeben sind Mittelwerte der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit.
[8] Die Analyse von (10) entspricht der von anderen disubstituierten Benzolen, vgl. F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, Chem. Ber. 106, 961 (1973).
[9] MNDO/3-Berechnungen [eV]: -8.04 ($b_2(\pi)$), -8.56 ($a_2(\pi)$), -8.75 ($a_1(\pi)$) und -9.18 ($b_1(\pi)$).
[10] a) E. Heilbronner, J. P. Maier, Helv. Chim. Acta 57, 151 (1974); b) V. Boekelheide, W. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 17, 410 (1972); c) T. Koenig, M. Tuttle, R. A. Wielcsek, Tetrahedron Lett. 1974, 2537.

Reaktivität eines Sulfonium-Ions in Schichtsilikaten vom Montmorillonit-Typ

Von Jürgen Gosselck und Ingfried Stahl^[*]

Die Einlagerungsfähigkeit organischer Verbindungen in Schichtsilikate ist seit langem bekannt. Es lassen sich sowohl neutrale Moleküle einlagern als auch organische Kationen – darunter auch Sulfonium-Ionen^[1] – eintauschen^[2]. Wir haben jetzt die Reaktivität eines in Na-Bentonit – einem Schichtsilikat vom Montmorillonit-Typ^[3] – eingetauschten R_3S^+ -Ions untersucht und mit der des freien Salzes verglichen.

Um sicherzustellen, daß die Reaktionen innerhalb der Schichten ablaufen, lagerten wir das *S*-Benzyltetrahydrothiophenium-Ion als fixierten Reaktionspartner ein und ließen es auf ungeladene organische Moleküle bekannter Einlagerungsfähigkeit einwirken. Dieses Kation wurde gewählt, weil sich zeigte, daß in einem damit beladenen Bentonit bei 220°C nahezu quantitativ durch thermische Fragmentierung Tetrahydrothiophen entsteht. Mit Ethanol als Abfangreagens für das als Zwischenprodukt vermutete Benzyl-Kation erhielten wir den entsprechenden Benzylether. Bei Verwendung von Arenen im Überschuß (Glasautoklav, 220°C, 12 h) bildeten sich in allen Fällen mit guten Ausbeuten Benzyldeivate (Tabelle 1). Unter gleichen Bedingungen – aber in Abwesenheit

Tabelle 1. Umsetzungen des *S*-Benzyltetrahydrothiophenium-Bentonits mit Benzol und Benzolderivaten.

Edukt	Produkte	Gesamt-ausbeute [%]	T [°C]	t [h]
Benzol	Diphenylmethan	60	220	12
		72	220	24
Toluol	<i>o</i> - und <i>p</i> -Tolyl-phenylmethan [a]	35	220	4
		85	220	12
Anisol	<i>o</i> - und <i>p</i> -Methoxyphenyl-phenylmethan [b]	73	220	12
Chlorbenzol	<i>o</i> - und <i>p</i> -Chlorphenyl-phenylmethan [c]	37	220	12
Brombenzol	<i>o</i> - und <i>p</i> -Bromphenyl-phenylmethan [d]	40	220	12
<i>p</i> -Xylo	Xylyl-phenylmethan	77	220	12

[a] Gaschromatographisch und 1H -NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis von *ortho*- zu *para*-Verbindung 40:60; [b] 38:62; [c] 32:68; [d] 33:67.

[*] Prof. Dr. J. Gosselck, Dr. I. Stahl
Bereich Organische Chemie (ONM) der Gesamthochschule
Heinrich-Plett-Straße 40, D-3500 Kassel

von Na-Bentonit – reagiert *S*-Benzyltetrahydrothiopheniumbromid nicht mit den Arenen.

Der Eintausch des *S*-Benzyltetrahydrothiophenium-Ions aus der wäßrigen Lösung des Bromids in den Na-Bentonit gelingt bei pH = 6.5–7. Der Schichtabstand des anschließend bei 130°C/0.05 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bentonits wird dadurch von 10.1 auf 14.25 Å erhöht^[4].

Zur Ermittlung der Austauschkapazität des Bentonits wurden definierte Mengen gelösten Sulfoniumsalzes und Bentonit zusammen 45 min gerührt; nach Filtration und Auswaschen wurde der in der wäßrigen Lösung verbliebene und somit nicht eingetauschte Anteil als Sulfonium-Reineckeat bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eine Austauschkapazität von 66.5 mmol $[(CH_2)_4SCH_2C_6H_5]^+$ /100 g Na-Bentonit.

Da die analytische Untersuchung des mit den Sulfonium-Ionen beladenen Bentonits (Na_2CO_3 -Auszug) die Anwesenheit von Bromid-Ionen – etwa aufgrund von Adsorptionseffekten – ausschloß, müssen die Umsetzungen kationoid und in den Schichten verlaufen. Die 001-Interferenzen der umgesetzten Bentonite zeigen, daß die Schichtstrukturen weitgehend erhalten bleiben. Nach einmaliger Reaktion wies der Bentonit noch ca. 50% der ursprünglichen Austauschkapazität auf (31.3 mmol/100 g). Erneut beladen ließ er sich wieder zur Reaktion mit Arenen verwenden und ergab gleich hohe Ausbeuten.

Eingegangen am 8. Dezember 1977,
in veränderter Form am 8. Februar 1978 [Z 923]

- [1] J. W. Jordan, US-Pat. 2531440 (1950); E. A. Hauser, US-Pat. 2531812 (1950).
[2] Übersicht: A. Weiss, Angew. Chem. 75, 113 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 134 (1963); U. Hofmann, ibid. 80, 736 (1968) bzw. 7, 681 (1968); G. Lagaly, ibid. 88, 628 (1976) bzw. 15, 575 (1976); S. L. Swartz-Allen, E. Matijevic, Chem. Rev. 74, 385 (1974).
[3] Bezugsquelle: Fa. Erbslöh, D-6220 Geisenheim, der wir auch für Versuchsmaterial danken.
[4] Für die Röntgeninterferenzaufnahmen danken wir dem Bereich Anorganische Chemie (Prof. Dr. Seifert).

Hexafluorophosphat des Bis(naphthalin)-Radikalkations

Von Heinz P. Fritz, Helmut Gebauer, Peter Friedrich und Ulrich Schubert^[*]

Bei Untersuchungen der radikalischen Zwischenstufen analoger Substitutionsreaktionen haben wir jetzt im Elektrolytsystem $CH_2Cl_2/0.02\text{ M }Bu_4NPF_6$, das Naphthalin in 0.01 M Konzentration enthielt, bei -45°C in ungeteilter Zelle mit Zellspannungen von 10–8 V und Stromstärken von 0.5–2 mA cm⁻² innerhalb 16 h rot-violette Nadeln der angenäherten Zusammensetzung $(C_{10}H_8)_2PF_6$ in bis zu 60proz. Stromausbeute an Platin-Anoden erhalten. Die meißelpitzenförmigen Kristalle lassen sich mit kaltem Dichlormethan waschen und im Hochvakuum trocknen, ergeben jedoch permanent zu tiefe C-Werte bei der Elementaranalyse. Im geschlossenen Röhrchen zersetzen sie sich bei 65°C, an Luft riechen sie intensiv nach Naphthalin, welches sich (im Mikroskop erkennbar) abscheidet. Das Massenspektrum zeigt Signale für Naphthalin, PF_4^+ und Binaphthyl, was auf einen möglichen Reaktionsweg dieses Radikalkationsalzes hinweist.

Besondere Bedeutung kommt der Röntgen-Strukturanalyse^[1] des Salzes $(C_{10}H_8)_2PF_6$ zu. Sie sollte neben der Absicherung der Zusammensetzung Aufschluß darüber geben, welche Wechselwirkungen für die Stabilisierung der Radikalkationen im Kristall verantwortlich sind. Wir fanden, daß die Naphtha-

[*] Prof. Dr. H. P. Fritz, Dr. H. Gebauer, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching