

sung ist im Kühlschrank wochenlang haltbar^[11]. – Zur Lösung aus 12 mmol (6) in CH₂Cl₂ werden bei –30 °C 0.44 ml (4 mmol) TiCl₄ gegeben. Dazu tropft man langsam 4.34 g (20 mmol) 1-Chlor-1-methylcyclododecan in kaltem CH₂Cl₂. Nach etwa 30 min Rühren wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Destillation (136 °C/11 Torr) ergibt 3.5 g (90%) (5i); ¹H-NMR (CCl₄): δ=0.81 (s, 6H), 1.33 (m, 22H).

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 592a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart; a) A. Segnitz in Bd. 13/7, S. 366 ff. (1975); b) F. Asinger, H. H. Vogel in Bd. 5/1a, S. 347 ff. (1970); c) K. Nützel in Bd. 13/2a, S. 570 ff. (1973).
[2] A. A. Khalafi, R. M. Roberts, J. Org. Chem. 35, 3717 (1970); zit. Lit.
[3] M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, Angew. Chem. 92, 933 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 11 (1980).
[4] a) G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 91, 4871 (1969); b) J. P. Kennedy, U. V. Desai, S. Sivaram, ibid. 95, 6386 (1973); siehe jedoch H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, Chem. Ber. 111, 72 (1978).
[5] D. B. Miller, J. Org. Chem. 31, 908 (1966).
[6] E. Negishi, S. Baba, J. Am. Chem. Soc. 97, 7385 (1975).
[7] A. Meisters, T. Mole, Aust. J. Chem. 27, 1665 (1974).
[8] G. H. Posner, D. Brunelle, Tetrahedron Lett. 1973, 935; Z. Majerski, P. von R. Schleyer, ibid. 1968, 6195; W. Oppolzer, T. Godel, J. Am. Chem. Soc. 100, 2583 (1978).
[9] J. Casonova, B. Waegell, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1289.
[10] Bei empfindlichen Systemen werden mildere Agentien wie PCl₅/Na₂CO₃ verwendet: R. M. Carman, I. M. Shaw, Aust. J. Chem. 79, 133 (1976).
[11] J. Westermann, Diplomarbeit, Universität Bonn 1980; R. Steinbach, Diplomarbeit, Universität Bonn 1980.

Chemoselektive und positionsspezifische Methylierung von *tert*-Alkylhalogeniden mit Methyltitan(IV)-chloriden^[**]

Von Manfred T. Reetz, Jürgen Westermann und Rainer Steinbach^[*]

Aus Ketonen erhältliche *tert*-Alkylchloride werden von Methyltitan(IV)-chloriden glatt alkylisiert^[1]. Wir berichten hier über weiterführende Untersuchungen, unter anderem an besonders empfindlichen Verbindungen. Zunächst wurde die Chemoselektivität der Reaktionen von α,α-Dialkylbenzylchloriden [(2)→(3)] untersucht, bei der konkurrierende Friedel-Crafts-Selbstalkylierungen sowie HCl-Eliminierungen erwartet werden können. Die Umwandlung von (2) in (3) wurde mit Methyltitantrichlorid (Variante A), Dimethyltitantrichlorid (Variante B) oder Dimethylzink in Gegenwart katalytischer Mengen Titantrichlorid (Variante C) vorgenommen^[1] (Tabelle 1).

Während Variante A bei –30 °C bis Raumtemperatur bevorzugt zu den genannten unerwünschten Reaktionen führt^[2], erhält man bei –78 °C gute bis sehr gute Ausbeuten (Tabelle 1). Die Reaktionssequenz (1)→(2)→(3) ermöglicht nicht nur die geminale Dialkylierung von Ketonen, sondern macht die durch Friedel-Crafts-Alkylierung nicht darstellbaren *meta*-substituierten Derivate erstmals leicht zugänglich.

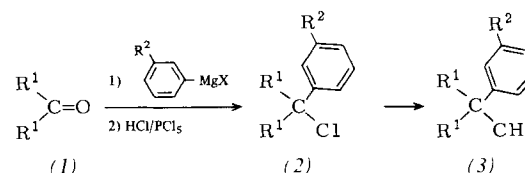
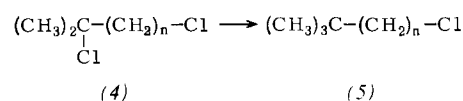


Tabelle 1. Methylierung von α,α-Dialkylbenzylchloriden (2) zu (3) bei –78 °C.

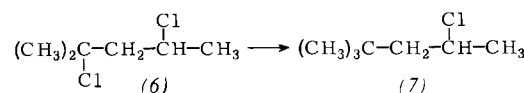
R ¹	R ²	Variante [a]	t [min]	Ausb. [%] [b]
CH ₃	H	A	30	(3a) 70
CH ₃	H	C	15	(3a) 91
CH ₃	CH ₃	A	20	(3b) 90
[c]	CH ₃	C	20	(3c) 85
C ₂ H ₅	H	A	20	(3d) 62
C ₆ H ₅	H	C [d]	20	(3e) 95

[a] Varianten A, B, C siehe Text. [b] Ausbeute an isoliertem (3). [c] –R¹–R¹– = –(CH₂)₅–. [d] Bei 0 °C.

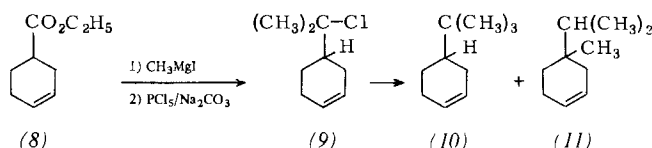
Bemerkenswert ist auch die Chemoselektivität bei *tert*-Alkylchloriden, die eine zusätzliche *prim*- oder *sec*-Alkylchlorid-Einheit enthalten. So reagieren (4a), (4b) und (6) nach Methode B nur am tertiären C-Atom unter Bildung von (5a), (5b) bzw. (7) in 81, 74 bzw. 61% Ausbeute.



(a)₂ n = 2; (b)₂ n = 3



Um zu prüfen, ob auch olefinische Doppelbindungen toleriert werden, wurde zunächst der Ester (8) mit konventionellen Methoden zu (9) umgesetzt. Bei –30 °C ergibt Methode C (5 Mol-% TiCl₄) 1:1-Gemische von (10) und (11). Die Doppelbindung wird zwar nicht angegriffen, doch tritt eine unerwünschte 1,2-Hydridverschiebung ein. Dagegen wird bei –78 °C eine Positionsspezifität von 90% und eine Ausbeute an (10) + (11) von 73% erreicht. Bei Variante C ist die Reaktion zu 96% positionsspezifisch, die Ausbeute an (10) + (11) beträgt 81%. Demnach drängen tiefe Temperaturen und möglichst kleine Mengen an wirksamer Lewis-Säure (TiCl₄) die 1,2-Hydridverschiebung nahezu vollständig zurück.

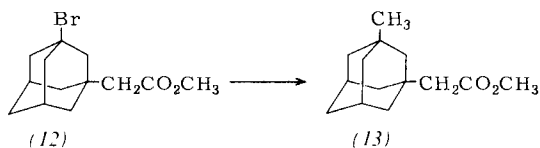


Alkylierungen sind auch in Gegenwart von Esterfunktionen realisierbar. Allerdings ist zur Erzielung maximaler Ausbeuten ein zusätzliches Äquivalent Titantrichlorid erforderlich, da sonst Methyltitantrichlorid durch die Estergruppe teilweise komplexiert oder deaktiviert wird. So reagiert (12) mit einer 1:1-Mischung von CH₃TiCl₃ und TiCl₄ chemoselektiv zu (13) mit einem Umsatz von 95% (87% isoliert), während ohne TiCl₄ nur 10% (13) entstehen^[2].

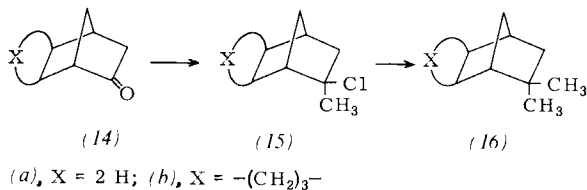
Schließlich untersuchten wir die Positionsspezifität bei zwei weiteren umlagerungsfähigen Systemen. Das aus 2-Norbornanon (14a) leicht darstellbare *tert*-Alkylchlorid

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. J. Westermann, Dipl.-Chem. R. Steinbach
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn
Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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



(15a)^[3] reagiert nach Variante B glatt zu (16a) (89%). Positionsspezifität gilt auch für die Methylierung (15b) → (16b) (87%); Gerüst-Umlagerungen zu Adamantylderivaten^[4] treten nicht ein.



Die titan-bedingte Methylierung von *tert*-Alkylhalogeniden ist demnach eine milde und generelle C—C-Verknüpfungsmethode. Als Edukte kommen dabei nicht nur Ketone und Carbonsäureester in Frage, sondern auch Olefine, die durch HCl-Addition *tert*-Alkylchloride bilden.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 592b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

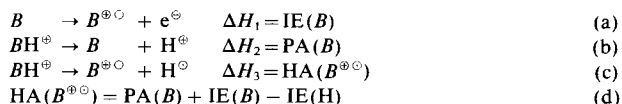
- [1] M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *Angew. Chem.* 92, 931 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 11 (1980).
[2] J. Westermann, Diplomarbeit, Universität Bonn 1980.
[3] H. C. Brown, M. H. Rei, *J. Org. Chem.* 31, 1090 (1966).
[4] P. von R. Schleyer, M. M. Donalson, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4645 (1960).

Protonen- und Wasserstoffaffinität von Furan sowie Ort der Protonierung in der Gasphase^[*]

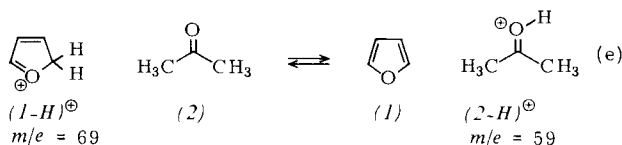
Von Raymond Houriet, Helmut Schwarz und Waltraud Zummack^[*]

Die Bestimmung molekularer Größen, wie adiabatische Ionisierungsenergie (IE) oder Protonen- (PA) und Wasserstoffaffinität (HA), ergibt direkt Informationen über einige wesentliche *inhärente* Eigenschaften von Molekülen *B*, wenn die Experimente in der Gasphase durchgeführt werden^[1]. So beschreibt die Ionisierungsenergie die Bindungsverhältnisse eines Elektrons in *B*, während aus der Protonenaffinität auf die Bereitschaft von *B* geschlossen werden kann, seine Elektronendichte mit einem Proton, H⁺, zu teilen. Die Wasserstoffaffinität ist ein Maß für die Wechselwirkung eines H⁺-Atoms mit dem Radikalkation B^{•+}. Gemeinsam ist allen drei Größen, daß sie die elektronischen Eigenschaften von *B* unter verschiedenen experimentellen Bedingungen reflektieren. Während IE- und PA-Werte [definiert durch Gl. (a), (b)] durch die Photoelektronen- (PE) bzw. die Ionencyclotronresonanz-Spektroskopie (ICR) leicht zugänglich sind, lassen sich HA-Werte [definiert durch Gl. (c)] am bequem-

sten durch einen thermochemischen Kreisprozeß nach Gl. (d) ermitteln.



Wir berichten hier über Untersuchungen an Furan (1), dessen elektrophile Substitution zu den grundlegenden Reaktionstypen in der organischen Chemie gehört. Aus Ionencyclotronresonanz-(ICR-)Messungen^[2] am Paar Furan (1)/Aceton (2) (Abb. 1) erhalten wir für Reaktion (e) $\Delta\Delta G = -0.59 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[3]. Hieraus errechnet sich nach Berücksichtigung des Entropieterms $T \cdot R \ln 2$ [(1) hat im Ge-



gensatz zu (2) zwei protonierungsfähige Zentren, siehe unten] die Protonenaffinität von (1) bei 323 K zu $PA(1) = 195.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[4a]. Die Kombination dieses Wertes mit der adiabatischen Ionisierungsenergie von (1) ($IE = 205.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5]) und der des H⁺-Atoms ($IE = 313.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ergibt für (1)^{•+} eine Wasserstoffaffinität $HA = 87 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die entsprechenden HA-Werte für die Radikalkationen von Benzol bzw. Pyrrol betragen 84^[4b] bzw. 83.4 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[1a]. Dies bedeutet, daß das Radikalkation von Furan gegenüber dem von Benzol um 3 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ *destabilisiert* ist, während das Pyrrol-Radikalkation eine Stabilisierung um 0.6 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erfährt.

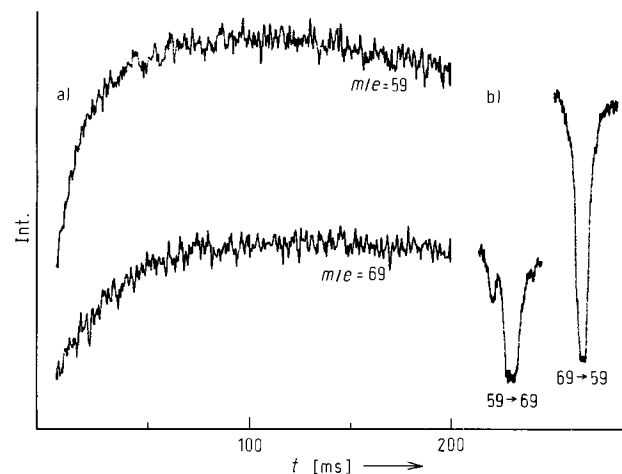


Abb. 1. a) Ionenintensität als Funktion der Zeit in einer 1:1-Mischung von Furan (1) und Aceton (2) (6×10^{-6} Torr; 2.5 ms-Puls von 20 eV-Elektronen); b) Doppelresonanz-Pulse bei 200 ms.

Der relativ kleine HA-Wert von 87 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für (1)^{•+} erklärt, warum Reaktion (f) nicht beobachtet wird. Nimmt man an, daß die (C—H)-Bindungsenergie von (1) die gleiche Größenordnung hat wie die von Benzol (110 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[6]), dann wäre Reaktion (f) 23 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ *endotherm* und sollte deshalb unterbleiben. Man findet auch keine experimentellen Hinweise, daß (1)^{•+} nach (f) reagiert. Im Gegenteil: Die Konzentration von (1)^{•+} ändert sich im gesamten Zeitbereich praktisch überhaupt nicht.

Daß die Gasphasenprotonierung von Furan – eine elektrophile Substitution *par excellence* – ausschließlich an der α - und nicht an der β -Position des Heterocyclus erfolgt, belegt

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, W. Zummack
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Dr. R. Houriet
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin gefördert. Prof. Dr. H. Bornowski, Berlin, danken wir für β -Bromfuran.