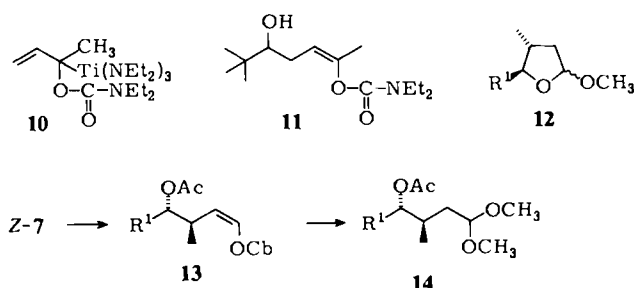


Tabelle 1. Synthese der Ester Z-7 [a, b] durch Addition der Crotyltitan-Verbindung 4 an Aldehyde 6.

| R ¹ | Ausb. [%] [c] | Z-7 : Z-8 [d, e] | ¹ H-NMR von Z-7 [f] H-4 [δ-Wert] | J _{3,4} [Hz] |
|--|------------------|---------------------|---|--------------------------|
| a (CH ₃) ₃ C | 92 | 99.5 : <0.5 | 3.08 | 2.5 |
| b CH ₃ | 92 | 97.6 : 2.4 | 3.58 | 6.0 |
| c (CH ₃) ₂ CH | 96 | 97.5 : 2.5 | 3.00 | 5.0 |
| d (CH ₃) ₂ C=CH | 96 | 97.0 : 3.0 | 4.10 | 5.5 |

[a] Passende CH-Analysen liegen vor. [b] Racemische Gemische. [c] ¹H-NMR- und dünnstichchromatographisch einheitliches Rohprodukt. [d] Kapillar-gaschromatographisch ermittelt [1]. [e] Schlechteste Werte aus zwei oder drei Versuchen. Bei Verwendung von frisch vorbereitetem 5 sank der Anteil an Z-8 auf die Hälfte. [f] In CCl₄.

Die hohe Regioselektivität der Carbonyl-Addition bleibt auch in 1-alkylierten Derivaten erhalten: So liefert 10 mit 2,2-Dimethylpropanal 6a das isomerenfreie γ-Addukt 11 (Ausbeute 87%).



Die Methanolyse der Enolester Z-7 (Methanol, 1 Äquiv. Methansulfonsäure, 1 Mol-% Quecksilber(II)acetat bei 25°C)^[1] gibt die Lactolether 12. Aus den Acetaten 13 werden analog die Dimethylacetale 14 gewonnen^[1]. 12 und 14 repräsentieren vielseitig verwendbare Derivate der Homodialde 9. Insgesamt steht damit auch für die Homoaldol-Reaktion eine Methode (unseres Wissens die einzige^[1]) zur Verfügung, die ebenso effizient ist wie die besten Varianten der Aldol-Addition.

Eingegangen am 19. März 1982 [Z 88b]

- [1] D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 5; siehe dort weitere Hinweise auf Literatur sowie auf stereochemische Korrelationen und Beziehungen.
- [2] D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1024.
- [3] Anstatt des Bromids [4e] verwendeten wir das leichter zugängliche Chlorid 5 (Kp = 115°C/0.005 Torr), das aus Lithium-diethylamid und Titan-tetrachlorid (3:1) hergestellt wird; vgl. auch: F. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2263.
- [4] Anwendungen von Allyltitan-Reagentien in der Synthese: a) F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 243; b) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1011; c) B. Weidmann, L. Widler, A. G. Olivero, C. D. Maycock, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 357; d) F. Sato, K. Iida, S. Iijima, H. Moriya, M. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1140; e) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B. Wenderoth, R. Peter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 135; f) B. Klei, J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 342.
- [5] *Allgemeine Arbeitsvorschrift Z-7*: Zur ca. 0.3 M Lösung von 2 [2] unter N₂ bei -78°C fügt man 1.1 Äquiv. 5 als ca. 1 M Lösung in Hexan, rührt noch 1 h bei -78°C und gibt dann 1.0-1.1 Äquiv. 6 hinzu. Nach 30 min bei dieser Temperatur gießt man die kalte Reaktionsmischung in 10 mL (pro mmol) 2 N Salzsäure/Ether (1:1, v/v), trennt die klare Ether-Phase ab, ethert aus und wäscht die vereinigten Extrakte mit NaHCO₃- und KCl-Lösung. Nach Verdampfen des Solvens im Vakuum bleibt nahezu reines (Tabelle 1) Z-7 zurück.

Herstellung eines Graphitfluoridfilms auf Aluminium

Von Hiroaki Yamada, Tsuyoshi Nakajima und Nobuatsu Watanabe*

Wenn Aluminiumblech mit Graphitfluoridpulver [(CF)_n]^[1,2,5] unter 0.1-1.0 bar F₂ auf 450-600°C erhitzt wird, bildet sich auf dem Aluminium ein Graphitfluorid-film. Dieser Film ist bequemer mit natürlichem gepulvertem Graphit (1 bar F₂, 600°C) herzustellen.

Röntgen-Mikroanalyse ergab, daß der Film etwa 50% Fluor und 30% Kohlenstoff, aber fast keinen Sauerstoff enthält. Nach Röntgen-Beugungsuntersuchungen ist kein Aluminiumoxid vorhanden, jedoch α- und γ-Aluminiumfluorid^[10].

Aus dem ESCA-Spektrum des Films ergeben sich C1s- und F1s-Ionisierungsenergien (E_B) von 290.0±0.2 bzw. 689.0±0.2 eV, die auf Graphitfluorid^[9] (CF)_n schließen lassen (Fig. 2A). Die Al2p-Ionisierungsenergie von 78.5±0.2 eV legt nahe, daß Aluminium an Fluor oder einen Fluorkohlenstoff gebunden ist. Abtragen der oberen Schichten des Films führt zu schneller Abnahme des C1s-Maximums bei 290 eV und Zunahme desjenigen bei 286.5±0.2 eV (Fig. 2B-D). Das letztgenannte Maximum, das für diesen Film charakteristisch ist, wird Kohlenstoff in der Teilstruktur Al-C-F zugeordnet.

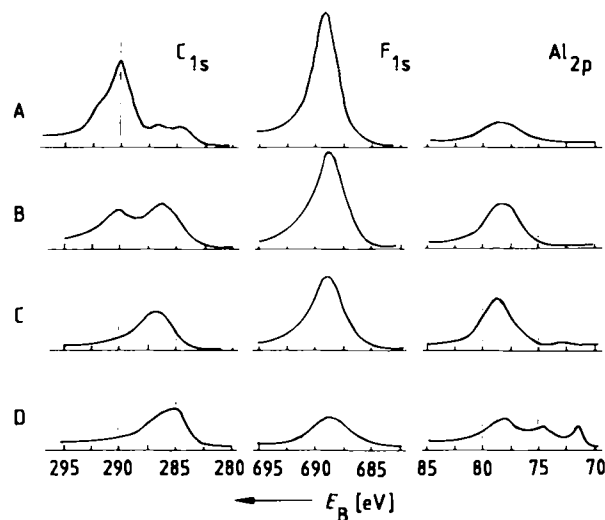


Fig. 2. ESCA-Spektren des Graphitfluoridfilms auf Aluminium, erhalten durch Erhitzen von Aluminium mit Graphitfluorid unter F₂ (450°C, 1 bar F₂, 48 h), MgKα-Strahlung. A) Filmoberfläche; B)-D) nach sukzessivem Polieren der Oberfläche mit Sandpapier. E_B = Ionisierungsenergie. Standard: kontaminierender Kohlenstoff, E_B(C1s) = 285.0 eV.

Der glatte und glänzende Film ist grau bis grauschwarz und etwa 3 µm dick. Mechanisch läßt er sich nicht von der Aluminium-Unterlage entfernen. Der Kontaktwinkel für Wasser beträgt 120°, der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ist größer als 4·10¹⁰ Ω·cm. Der Film zeichnet sich durch hohe Beständigkeit in sauren und alkalischen Lösungen aus und zersetzt sich an Luft erst bei 600°C.

Eingegangen am 27. April 1981,
in veränderter Fassung am 10. Februar 1982 [Z 67]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 939-944

CAS-Registry-Nummern:

Al: 7429-90-5 / Graphitfluorid: 11113-63-6.

[*] Prof. Dr. N. Watanabe, Dr. H. Yamada, T. Nakajima
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 (Japan)

- [1] O. Ruff, O. Bretschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 217 (1934) 1.
 [2] W. Rüdorff, G. Rüdorff, *Chem. Ber.* 80 (1947) 413.
 [3] N. Watanabe, A. Shibuya, *Kogyo Kagaku Zasshi* 71 (1968) 968.
 [4] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3832.
 [5] D. B. Shinn, D. S. Crockett, H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1927.

Cu-H₂-Photochemie in der Matrix; ESR-, FTIR- und UV/VIS-spektroskopische sowie kinetische Untersuchungen**

Von Geoffrey A. Ozin*, Steven A. Mitchell und
 Jamie Garcia-Prieto

Wir berichten über die Reaktion photoangeregter Cu-Atome mit molekularem Wasserstoff in einer Krypton-Matrix, bei der CuH und H-Atome entstehen.

Das UV/VIS-Spektrum einer Cu-Atome enthaltenden Kr/H₂-Matrix bei 12 K (Cu:Kr:H₂ = 1:10⁴:10³) ähnelt dem einer Kr-Matrix, die nur Cu-Atome enthält^[7]; Photoanregung ($\lambda = 310$ nm) der Cu-Atome (4²P–4²S) führt jedoch zu verschiedenen Ergebnissen: Während für die Cu-Atome in der reinen Kr-Matrix eine Reaktion zweiter Ordnung (bimolekulare Dimerisierung 2Cu → Cu₂) beobachtet wurde^[7], ist die Desaktivierung der angeregten Cu-Atome in der Kr/H₂-Matrix ein Prozeß erster Ordnung; eine solche Kinetik ist für eine Reaktion vom Typ Cu + H₂ → Produkte zu erwarten, vorausgesetzt, H₂ liegt in großem Überschuß vor. Cu₂ entsteht unter den genannten Bedingungen nur in sehr geringem Ausmaß. Die Desaktivierung angeregter Cu-Atome ist in einer Kr/H₂- genau so schnell wie in einer Kr/D₂-Matrix. Ein direkter Beweis für eine chemische Reaktion der photoangeregten Cu-Atome mit H₂ gelang durch in-situ-ESR- und -FTIR-Studien der Cu/Kr/H₂-Matrix^[8].

Die ESR-Spektren der Cu/Kr/H₂-, Cu/Kr/D₂- und Cu/Kr/HD-Matrizes zeigen jeweils nur das bekannte^[9a] Spektrum der Cu-Atome, geben jedoch keinen Hinweis auf H- oder D-Atome. In Figur 1 sind links ESR-Teilspektren abgebildet, die die Hochfeld-Dubletts von ⁶³Cu und ⁶⁵Cu zeigen. Die Photoanregung ($\lambda = 310$ nm) der Cu-Atome führt zu einem Verschwinden der von ihnen herrührenden Linien; gleichzeitig tauchen jedoch Linien auf, die von H- und/oder D-Atomen stammen (Fig. 1, rechts). Nach den ESR-Spektren sind keine Cu^{II}-Spezies, z. B. CuH₂, entstanden; dies überrascht, da photoangeregte Cu-Atome mit CH₄^[1] und C₂H₆^[5] primär zu H₃CCuH bzw. H₅C₂CuH reagieren und erst in einer sekundären Photoreaktion ^oCH₃ + CuH bzw. ^oC₂H₅ + CuH gebildet werden. In der Kr/HD-Matrix tritt ein starker intramolekularer Isotopeneffekt auf: es werden doppelt so viele H-Atome wie D-Atome erzeugt. Sowohl der Isotopeneffekt als auch die Tatsache, daß die Photodesaktivierung in der Kr/H₂- genauso schnell ist wie in der Kr/D₂-Matrix, wurde auch bei der Reaktion von ³P_{0,1}-Cd- und -Hg-Atomen mit HD, H₂ und D₂ in der Gasphase gefunden. Diese Reaktionen, bei denen Metallhydride und H- bzw. D-Atome entstehen, sollen nach einem Insertions-Dissoziations-Mechanismus verlaufen, wobei das angeregte Metallatom das H₂- bzw.

D₂-Molekül von der Seite angreift. Um gültige Aussagen über das System Cu/H₂ zu machen, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

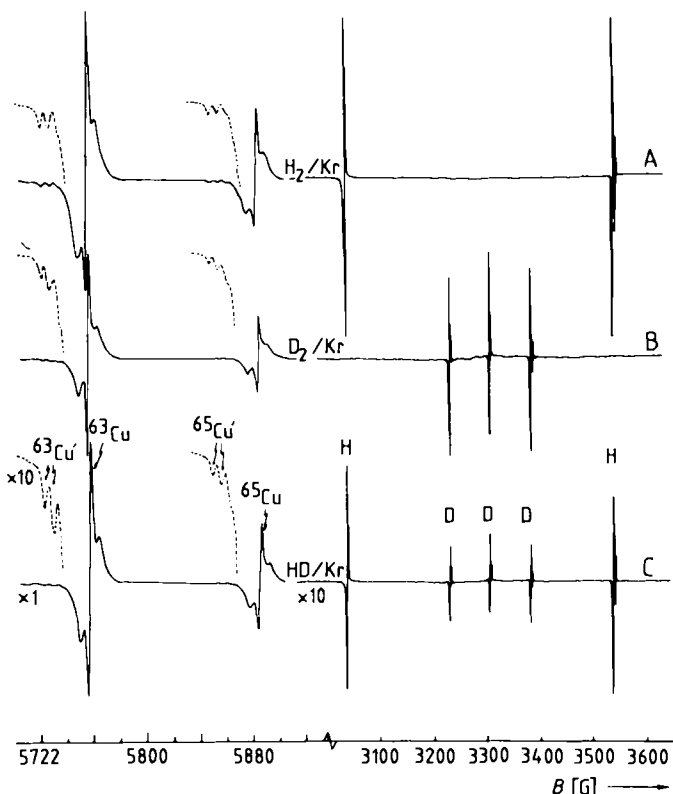
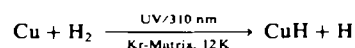


Fig. 1. Links: Ausschnitt aus ESR-Spektren (Varian E4, 9.278 GHz) Cu-enthaltender Kr/H₂- (A), Kr/D₂- (B) und Kr/HD-Matrizes (C) (Verhältnis jeweils 1:10⁴:10³) bei 12 K; es sind die Hochfeld-Dubletts von ⁶³Cu und ⁶⁵Cu zu sehen. – Rechts: Ausschnitt aus ESR-Spektren nach einstündiger Photoanregung bei 310 nm; es sind die Signale von H- und D-Atomen zu sehen, die erst im Laufe der Bestrahlung auftauchen.

Die Bildung von CuH bzw. CuD bei der Photoanregung von Cu-Atomen in einer Kr/H₂-, Kr/D₂- oder Kr/HD-Matrix konnte auch durch FTIR-Studien [starke Banden in den IR-Spektren bei 1852 (Cu/Kr/H₂) bzw. 1336 cm⁻¹ (Cu/Kr/D₂)] nachgewiesen werden. Eine Bande bei 1907 (Cu/Kr/H₂) bzw. 1388 cm⁻¹ (Cu/Kr/D₂) könnte von einem Dikupfermonohydrid (Cu + CuH → Cu₂H) herrühren.

Photoangeregte Cu-Atome reagieren also mit H₂ in einer Kr-Matrix folgendermaßen:



Es gibt keinen Hinweis auf die Bildung von HCuH-Spezies.

Eingegangen am 7. Januar 1982 [Z 76a]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 785–797

CAS-Registry-Nummern:
 Cu: 7440-50-8 / H₂: 1333-74-0.

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell
 Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
 80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
 Dr. J. Garcia-Prieto
 Instituto Mexicano del Petróleo
 Av. Cien Metros, No. 152, 14 D.F. Mexico (Mexiko)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) unterstützt. S. A. M. dankt dem NSERC und Noranda, J. G.-P. dem Instituto Mexicano del Petróleo für ein Stipendium.

- [1] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1574.
 [5] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *Angew. Chem.* 94 (1982) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 211.
 [7] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 473; G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Norman, Jr., L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3504.
 [8] Experimentelle Details zu den ESR-, FTIR- und UV/VIS-spektroskopischen sowie kinetischen Untersuchungen: G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, unveröffentlicht.
 [9a] P. H. Kasai, D. McLeod, Jr., *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1566.