

dieses Signals von $32 \pm 5\%$ spricht für die hohe Dispersion der Gastkomponente.

Die Imprägnierung eines Zeoliths CsNaY-70 mit Caesiumhydroxid führt also nicht nur zu einer hohen Dispersion des Alkalimetallocxids, sondern auch die Basizität des zeolithischen Wirts wird merklich erhöht. Unter Verwendung von Methoxygruppen als spektroskopischen Sonden wurde eine Verringerung der mittleren Sanderson-Elektronegativität des Zeolithgitters als Ergebnis der Imprägnierung festgestellt. Ebenso lassen die ^{27}Al -Spin-Echo-NMR-Spektren der als interne Sonden genutzten Gerüstaluminatome eine durch die Imprägnierung hervorgerufene Variation der ^{27}Al -Quadrupolkopplungskonstante und damit der Bindungszustände im Zeolithgerüst erkennen. Im ^{133}Cs -MAS-NMR-Spektrum des dehydratisierten Zeoliths CsNaY-70/16CsOH wurde ein Signal der Alkalimetallocxidkomponente gefunden, dessen chemische Verschiebung deutlich von der des reinen dehydratisierten Caesiumhydroxids abweicht. Die starke Verbreiterung dieses Signals spricht für eine hohe Dispersion der Gastkomponente. Die durch Imprägnierung des Zeoliths CsNaY-70 mit CsOH hervorgerufene signifikante Verringerung der Konzentration der SiOH-Gruppen weist auf eine Deprotonierung dieser Hydroxygruppen durch das Caesiumoxid und möglicherweise auf eine chemische Bindung zumindest eines Teils der Gastkomponente an vormals vorhandene Gerüstdefekte hin.

Experimentelles

Ein Zeolith NaY (Union Carbide, Tarrytown, NY, USA, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2.6$) wurde in einer 0.4 M CsCl-Lösung einem fünfzehnmalen Ionenaustausch unterzogen, der zu einem Austauschgrad der Natriumionen von 70% führte (Probe CsNaY-70). Danach wurde ein Teil dieser Probenstanz, suspendiert in einer 0.2 M CsOH-Lösung, die genau so viel CsOH enthielt, wie für den gewünschten Beladungsgrad benötigt wurde, bei 353 K unter Röhren eingedampft und anschließend 12 h bei 673 K calciniert. Danach war das als CsNaY-70/16CsOH bezeichnete Material mit 16 CsOH/EZ imprägniert. Die chemische Zusammensetzung aller untersuchten Proben wurde mit Inductive-coupled-plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-AES) und Atomabsorptionspektroskopie (AAS) analysiert. Durch ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie (Spektrometer: Bruker MSL 400) der hydratisierten Proben wurde festgestellt, daß weder der Ionenaustausch noch die Imprägnierung zu einer Desaluminierung des Zeolithgerüstes geführt hatten.

Eingegangen am 1. April 1997 [Z 10292]

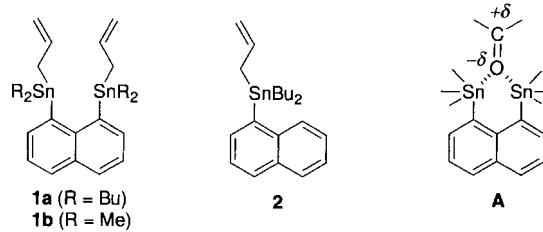
Stichwörter: Festkörperbasen · Heterogene Katalyse · NMR-Spektroskopie · Wirt-Gast-Chemie · Zeolith

- [1] S. Feast, J. A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *102*, 363–412.
- [2] M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 751–758.
- [3] P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.* **1989**, *116*, 263–278.
- [4] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 42–45.
- [5] M. Hunger, T. Horvath, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1316–1320.
- [6] H. Ernst, D. Freude, I. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 588–596.
- [7] M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 1–29.
- [8] H. Koller, B. Burger, A. M. Schneider, G. Engelhardt, J. Weitkamp, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 219–232.
- [9] V. Bosacek, *Z. Phys. Chem.* **1995**, *189*, 241–250.

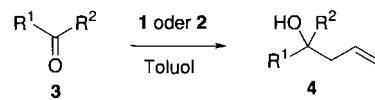
1,8-Bis(allylstannylnaphthalinderivate als neutrale Allylierungsreagentien: Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge einer durch Chelatisierung erzeugten Lewis-Acidität**

Naoki Asao, Pingli Liu und Keiji Maruoka*

Die Allylierung von Aldehyden und Ketonen mit Trialkylallylstannanen, die zu Homoallylalkoholen führt, ist eine der bedeutendsten C-C-Verknüpfungsreaktionen in der organischen Synthese, und daher sind viele Verfahrensvarianten ausgearbeitet worden.^[1] Bei den meisten werden Lewis-Säuren effizient als Aktivierungsmittel unter milden Reaktionsbedingungen verwendet, da nichtkatalysierte Allylierungen entweder gar nicht oder sogar bei höheren Temperaturen nur sehr langsam ablaufen.^[2] Auch Brønsted-Säuren und das basische Bu_4NF sind als Aktivierungsmittel verwendbar.^[3, 4] Durch Hochdruck oder photochemisch können Allylierungen auch unter neutralen Bedingungen ausgelöst werden.^[5, 6] Wir berichten hier über eine neue Art der nichtkatalysierten Allylierung von Aldehyden und Ketonen unter Verwendung von 1,8-Bis(allylstannylnaphthalinderivaten **1**, die auf einer durch Chelatisierung gemäß **A** erzeugten Lewis-Acidität neutraler, zweizähniger Organozinnreagentien beruht.^[7, 8]



Das benötigte Dibutylstannyllderivat **1a** kann durch Umsetzen von 1,8-Diodinaphthalin^[9] mit BuLi (2 Äquiv.), Dibutylzinnchlorid (2 Äquiv.) und Allylmagnesiumbromid (2.2 Äquiv.) in ca. 55 % Ausbeute hergestellt werden. Das Monostannylanalogon **2** wurde analog zu **1a** ausgehend von 1-Bromnaphthalin synthetisiert. Die Reaktion zwischen **2** und 5 Äquiv. Cyclohexanon **3**, $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, verlief sehr langsam und er gab 1-Allylcyclohexanol **4**, $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, in nur 4 %



Ausbeute. Im Gegensatz dazu konnte unter ähnlichen Bedingungen mit dem Bis(allylstannylnaphthalinderivat **1a** das Allylierungsprodukt in 80 % Ausbeute erhalten werden (siehe Tabelle 1, Nr. 1). Diese Geschwindigkeitserhöhung kann der latenten

[*] Prof. K. Maruoka, Dr. N. Asao, Dr. P. Liu
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Hokkaido University, Sapporo, 060 (Japan)
Telefax: Int. +11/746-2557

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Inoue-Stipendium, die Asahi Glass Foundation, die Akiyama Foundation, die Ogasawara Foundation for the Promotion of Science and Engineering und das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research) unterstützt.

Tabelle 1. Allylierungen unterschiedlicher Carbonylverbindungen 3 mit 1 unter neutralen Bedingungen [a].

Nr.	R ¹	R ²	Reagens	Bedingungen	Ausb. [%] [b]
1	—(CH ₂) ₅ —		1a	100 °C, 4 d	80 (4)
2	C ₇ H ₁₅	CH ₃	1a	100 °C, 3 d	44 (2)
3	Ph	H	1a	50 °C, 12 d	99 (5)
4	Ph	H	1a	70 °C, 82 h	98 (5)
5	Ph	H	1b	70 °C, 53 h	99 (4)
6	Cyclohexyl	H	1a	50 °C, 12 d	99 (5)
7	Cyclohexyl	H	1a	70 °C, 63 h	98 (3)
8	Ph	Cl	1a	100 °C, 1 h	64 [c] (<1)
9	C ₇ H ₁₅	Cl	1a	100 °C, 1 h	57 [c] (<1)
10	Ph	OCH ₃	1a	100 °C, 3 d	<1
11	PhCH=CH	CH ₃	1a	100 °C, 7 d	40 [d]

[a] Die Reaktionen wurden mit 1 Äquiv. 1 und 5 Äquiv. 3 in Toluol durchgeführt.

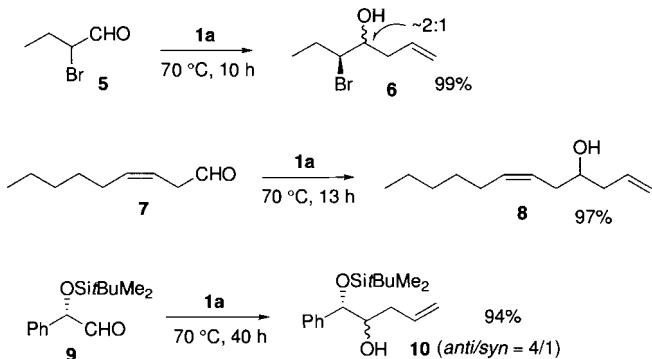
[b] Ausbeute an isoliertem Produkt. In Klammern sind die Ausbeuten angegeben, die mit dem Monostannylanalogen 2 unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden. [c] Ausbeute an den entsprechenden Ketonen. [d] Ausbeute am 1,2-Additionsprodukt.

Lewis-Acidität zugeschrieben werden, die durch die Chelatbildung des neutralen, zweizähnigen Bisstannans 1 (Struktur A) „freigesetzt“ wird.^[10] Ähnliches konnte bei 2-Nonanon 3, R¹ = C₇H₁₅, R² = Me, beobachtet werden (siehe Tabelle 1, Nr. 2).

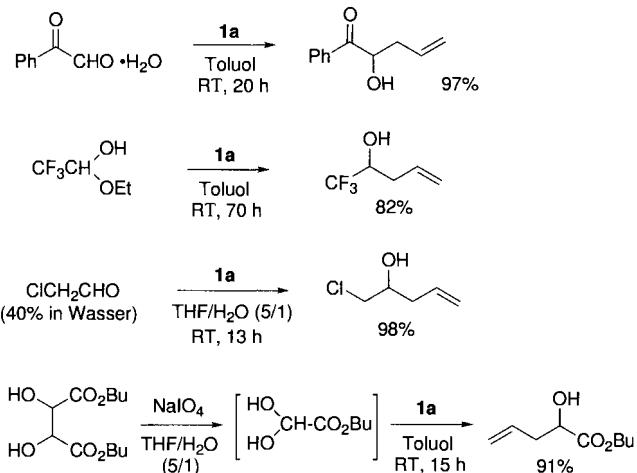
Die in Tabelle 1 aufgeführten ausgewählten Beispiele zeigen folgendes: 1) Aldehyde reagieren glatt und nahezu quantitativ zu sekundären Homoallylalkoholen (Nr. 3–7). 2) Ein charakteristisches Merkmal der Reaktion ist die glatte Allylierung von Säurechloriden (Nr. 8, 9). Diese Umsetzungen sind mit dem Monostannan 2 nicht möglich, wie bereits berichtet wurde.^[11] 3) Unter Standardbedingungen sind Ester inert (Nr. 10). 4) 1,8-Bis(allyldimethylstannyl)naphthalin 1b ist ähnlich reaktiv wie 1a (Nr. 5). 5) Obwohl berichtet wurde,^[12] daß die Lewis-Säure-vermittelte Allylierung eines α,β -ungesättigten Allylstannans selektiv zum konjuguierten Addukt führt, lieferte die Reaktion mit 1a ausschließlich das Carbonylallylierungsprodukt (Nr. 11).

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der hier vorgestellten Allylierung ist die Anwendbarkeit auf empfindlichere Substrate, die bei säurekatalysierten Allylierungen mit Monoallylstannanen normalerweise viele Nebenprodukte liefern. So reagierten – jeweils in Toluol als Lösungsmittel – der α -Bromaldehyd 5, der *cis*- β,γ -ungesättigte Aldehyd 7 und der enantiomerenreine (Siloxy)phenylacetraldehyd 9 mit 1a ohne Epoxidbildung zum Bromhydrin 6, ohne Olefinwanderung zum Bisallylprodukt 8 bzw. ohne Racemisierung zum 1,2-Siloxyalkohol 10.^[13]

Bemerkenswert ist, daß diese Allylierung unter neutralen Bedingungen sogar in wäßrigem Medium durchgeführt werden kann. Hochreaktive Aldehyde wie α -Ketoaldehyde, Trifluoracetraldehyd und α -Halogenaldehyde sind normalerweise als Hydrate, Halbacetale bzw. in Form wäßriger Lösungen verfügbar.

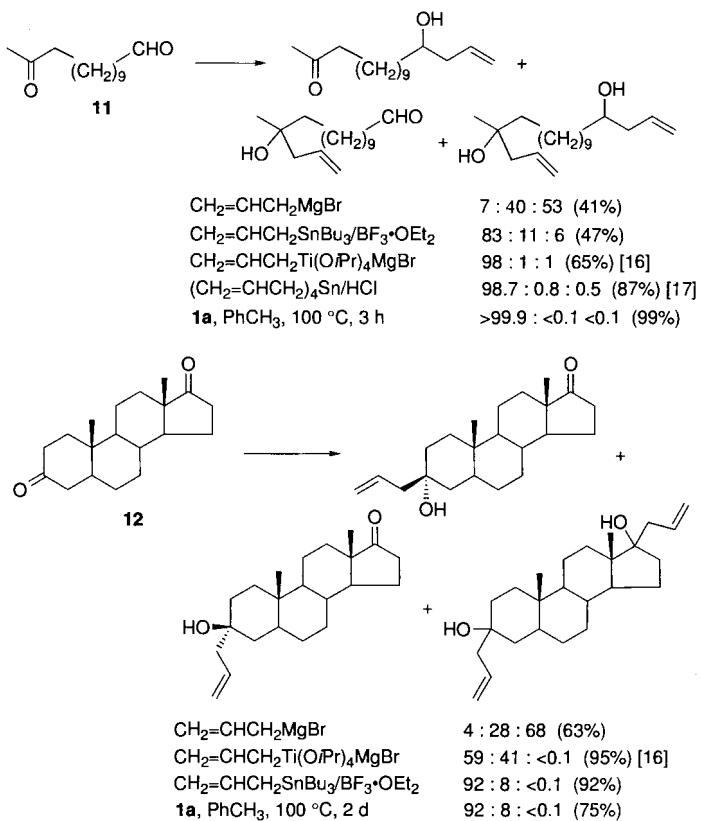


Unsere Allylierung gelingt mit gleich guten Ergebnissen in Gegenwart von Wasser unter Verwendung solcher kommerziell erhältlicher Aldehyde (Schema 1).^[14] Außerdem ist es nun in einem Eintopfverfahren möglich, allylierte α -Hydroxyester aus einer Reihe von Tartraten über Glyoxylathydrat-Intermediate herzustellen (Schema 1).



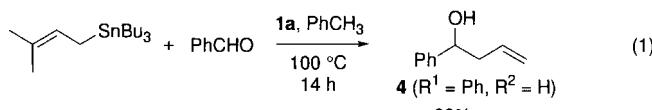
Schema 1. Allylierungen mit 1a in Gegenwart von Wasser. RT = Raumtemperatur.

Die Allylierung mit den Bis(stannyl)derivaten 1 ist hoch chemoselektiv, und sie findet ausschließlich an der sterisch weniger gehinderten Carbonylgruppe statt, wie anhand der chemoselektiven Allylierungen der Dicarbonylverbindungen 11 und 12 gezeigt werden konnte. Ein derart präzises Unterscheidungsvermögen zwischen zwei Carbonylgruppen ist dem Unterscheidungsvermögen anderer, konventioneller Allylierungsreagentien klar überlegen (Schema 2).

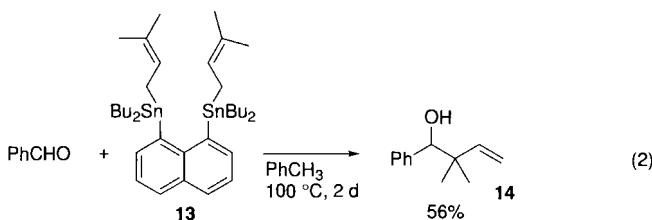


Schema 2. Vergleich der Chemoselektivitäten der Allylierung mit 1a und anderen Reagentien [15].

Die hier vorgestellte Allylierung kann entweder intra- oder intermolekular verlaufen. Um mehr über ihren Mechanismus herauszufinden, setzten wir Benzaldehyd mit einer Mischung aus **1a** und Tributylprenylstannan (jeweils 1 Äquiv.) um [Gl. (1)] und erhielten in 90 % Ausbeute ausschließlich das Allylierungsprodukt **4** mit $R^1 = Ph$, $R^2 = H$.^[18, 19] Diesem Ergebnis und dem der Reaktion von 1,8-Bis(dibutylprenylstannyl)-naphthalin **13** mit Benzaldehyd, bei der ausschließlich das Addukt **14** entstand [Gl. (2)], zufolge verläuft die Allylierung mit **1** intramolekular über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, an dem die Carbonylverbindung beteiligt ist.



allylierungsprodukt **4** mit $R^1 = Ph$, $R^2 = H$.^[18, 19] Diesem Ergebnis und dem der Reaktion von 1,8-Bis(dibutylprenylstannyl)-naphthalin **13** mit Benzaldehyd, bei der ausschließlich das Addukt **14** entstand [Gl. (2)], zufolge verläuft die Allylierung mit **1** intramolekular über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, an dem die Carbonylverbindung beteiligt ist.



Wir stellten hier ein Allylierungsreagens vor, das hocheffizient die selektive Allylierung von Aldehyden und Ketonen unter neutralen Bedingungen ermöglicht. Die Allylierung kommt ohne Katalysator aus, weil die durch Chelatisierung erzeugte Lewis-Acidität der zweizähnigen Bis(stannyl)derivate genutzt wird. Derzeit suchen wir nach Verbindungen mit geeigneteren Metallzentren und nach einem verfeinerten Design neutraler, zweizähniger Organometallverbindungen, die eine hohe latente Lewis-Acidität aufweisen.

Experimentelles

Als repräsentatives Beispiel sei die Allylierung von Cyclohexan-carboxaldehyd beschrieben (Tabelle 1, Nr. 7): Zu einer Lösung von 500 mg (0.74 mmol) **1a** in 3 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur und unter Argon 0.45 mL (3.7 mmol) Cyclohexan-carboxaldehyd gegeben. Man erwärmte die Mischung auf 70 °C und rührte bei dieser Temperatur 63 h. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/EtOAc (7/1) als Eluens gereinigt, wobei 110 mg (98%) 1-Cyclohexyl-3-but-en-1-ol als farbloses Öl erhalten werden konnten.

Eingegangen am 28. April 1997 [Z 10389]

Stichwörter: Allylierungen · Chelatisierungen · Chemoselektivität · Lewis-Acidität · Zinn

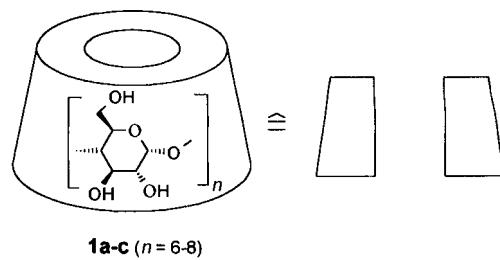
- [1] Übersichten: a) Y. Yamamoto, *Aldrichim. Acta* **1987**, *20*, 45–49; b) *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 243–249; c) C. Hull, S. V. Mortlock, E. J. Thomas, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1007–1015; d) Y. Nishiguchi, A. Takuwa, Y. Naruta, K. Maruyama, *ibid.* **1993**, *49*, 7395–7426.
- [2] a) K. König, W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 495–498; b) M. Pereyre, J.-P. Quintard, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2401–2417.
- [3] Brønsted-Säure-katalysierte Allylierungen: a) S. E. Denmark, E. J. Weber, T. M. Wilson, T. M. Willson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1053–1065; b) V. Gevorgyan, I. Kadota, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1313–1316.
- [4] Bu_4N^+ -katalysierte Allylierungen: Y. Yamamoto, S. Hatsuya, J. Yamada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 561–562.
- [5] Hochdruck-induzierte Allylierungen: a) Y. Yamamoto, K. Maruyama, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 489–490; b) N. S. Isaacs, R. L. Marshall, D. J. Young, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3023–3024; c) Y. Yamamoto, K. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1676–1678.

- [6] Photochemisch induzierte Allylierungen: A. Takuwa, H. Tagawa, H. Iwamoto, O. Soga, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1987**, 1091–1094.
- [7] 1,8-Bis(metallio)naphthalinderivate als chelatisierende Lewis-Säuren: M. Reilly, T. Oh, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 221–224, zit. Lit.
- [8] Zum Verhalten von chelatisierenden Bis(halogendiphenylstannyl)-Lewis-Säuren gegenüber Halogenid-Ionen siehe: D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Zhu, E. R. T. Tieckink, *Organometallics* **1995**, *14*, 2512–2521.
- [9] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [10] ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen von **1a** und einer Mischung aus **1a** und einer Carbonylverbindung in C_6D_6 ergaben keine Unterschiede in den chemischen Verschiebungen: Das Sn-Signal von **1a** lag bei $\delta = -49.15$, und nach Zugabe von DMF als Carbonylverbindung resultierte ein nur wenig anderer Wert von -49.07 (Me₄Sn als externer Standard). Siehe: a) P. J. Smith, A. P. Tupciuksas, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1978**, *8*, 291–370; b) T. Kawakami, T. Sugimoto, I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2677–2682, zit. Lit.
- [11] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**, S. 200.
- [12] A. Hosomi, H. Iguchi, M. Endo, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1979**, 977–980.
- [13] I. Pri-Bar, P. S. Pearlman, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4629–4634.
- [14] In wäßrigen Medien verlaufen die Allylierungen etwas schneller. So führte die Reaktion von 3-Phenylpropanal mit **1a** in THF/H₂O (5/1) in 82 % Ausbeute zum Allylierungsprodukt, in THF wurden unter ähnlichen Bedingungen nur 62 % Ausbeute erhalten.
- [15] Das Verhältnis der Allylierungsprodukte des Ketoaldehyds **11** wurde gaschromatographisch bestimmt.
- [16] M. T. Reetz, B. Wenderoth, R. Peter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 406–408; siehe auch: M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**, S. 80.
- [17] A. Yanagisawa, H. Inoue, M. Morodome, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10356–10357.
- [18] Auch mit Tributylprenylstannan im Überschuss (etwa 2–3 Äquiv.) wurde kein allyliertes Produkt erhalten.
- [19] Die Lewis-Acidität von 1,8-Bis(stannyl)naphthalinderivaten wurde auch anhand der Reaktion des Monostannans **2** mit Benzaldehyd in Gegenwart von 1,8-Bis(tributylstannyl)naphthalin als zweizähniger Lewis-Säure unter Bedingungen untersucht, die denen des Versuchs 4 in Tabelle 1 ähneln. Da das Allylierungsprodukt in höherer Ausbeute erhalten werden konnte (14 %) als bei Versuch 4 (5 %), scheint 1,8-Bis(tributylstannyl)naphthalin nur eine geringe Lewis-Acidität aufzuweisen.

Photochemische Synthese von Polyrotaxanen aus Stilbenpolymeren und Cyclodextrinen**

Wolfgang Herrmann, Maria Schneider und Gerhard Wenz*

Die Synthese von Rotaxanen^[1] ist seit den Pionierarbeiten auf ständig steigendes Interesse gestoßen,^[2] zumal sie durch supramolekulare Positionierung der Komponenten (Templatsynthese)^[3] erleichtert werden konnte.^[4] Insbesondere ermöglichte die Fähigkeit von Cyclodextrinen **1a–c**, Gastmoleküle in



[*] Prof. Dr. G. Wenz, W. Herrmann, Dr. M. Schneider
Polymer-Institut der Universität
Hertzstraße 16, D-76187 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4421
E-mail: gerhard.wenz@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt WE 1092/2-1) gefördert. Der Wacker-Chemie (Burghausen) danken wir für die Cyclodextrine.