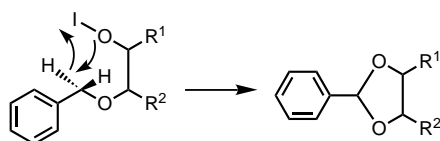


Die Verwendung verschiedener Lösungsmittel (MeCN, MeNO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab keine nennenswerten Unterschiede. Im allgemeinen wurde NIS in stöchiometrischen Mengen (2 Äquiv.) eingesetzt, aber oft war ein Überschuß notwendig, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Der Reaktionsmechanismus ist wahrscheinlich ionischer Art, da die Zugabe von 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) keine Auswirkung auf die Reaktion hatte; auch konnte NIS nicht durch *N*-Bromsuccinimid ersetzt werden. Da nur Verbindungen reagieren, die Benzylgruppen in vicinaler Stellung zu einer freien Hydroxygruppe haben, nehmen wir an, daß die OH-Gruppe nach dem im Schema 3 angegebenen Mechanismus beteiligt ist. Die Hydroxygruppe reagiert mit NIS zu einem Hypoiodit, das ein Wasserstoffatom der benachbarten Benzylgruppe abstrahiert, was zur Bildung der Benzylidengruppe führt.



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus der Benzylidenbildung.

Man kann sich fragen, warum diese Reaktion nicht schon früher entdeckt worden ist, da doch ihr Ablauf bei der NIS-vermittelten Glycosidierung vieler benzylierter Glycosylacceptoren zu einem gewissen Grad zu erwarten ist. Tatsächlich haben Hindsgaul et al. **8**, das leicht aus **7** gebildet werden kann, als Nebenprodukt bei Glycosidsynthesen mit NIS nachgewiesen.<sup>[12]</sup>

Wir haben hier eine neue Reaktion vorgestellt, die beträchtliche Möglichkeiten für selektive Umsetzungen polyfunktioneller Alkohole oder Benzylether bietet und die Schutzgruppenchemie von Polyhydroxyverbindungen bereichern kann. Mit NIS ist eine sehr effiziente Debenzylierung von monobenzylierten 1,2-, 1,3- und 1,4-Diolen möglich, und in vielen Fällen können die intermediär gebildeten Benzylidenderivate isoliert werden.

Eingegangen am 30. April 1998 [Z11798]

**Stichwörter:** Acetale • Kohlenhydrate • Schutzgruppen

- [1] a) M. Bols, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10049–10060; b) M. Bols, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 791–792.
- [2] M. Bols, H. C. Hansen, B. I. Smith, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 532–534.
- [3] S. Koto, N. Morishima, M. Owa, S. Zen, *J. Carbohydr. Chem.* **1984**, 130, 73–78.
- [4] Q. Qin, T. Grindley, *J. Carbohydr. Chem.* **1994**, 13, 475–490.
- [5] K. Umemura, H. Matsuyama, M. Kobayshi, N. Kamigata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3026–3028.
- [6] D. Basavaiah, P. R. Krishna, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10521–10530.
- [7] **10**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6–7.2 (m; 5H, Aren-H), 6.05 (s; 1H, Acetal-H), 3.47 (ddd, *J* = 11.0, 8.7, 3.7 Hz; 1H, H-1), 3.39 (ddd, *J* = 11.0, 8.7, 3.7 Hz; 1H, H-2), 2.2 (m; 2H), 1.85 (m; 2H), 1.6–1.2 (m; 4H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140.0, 130.2, 129.5, 128.9, 128.8 (Aren-C), 104.1 (C-7), 83.0, 80.6 (C-1, C-2), 29.6, 29.2, 24.2, 24.1 (C-3, C-4, C-5, C-6); MS (EI): *m/z*: 204 [*M*<sup>+</sup>], 203 [*M*<sup>+</sup> – H].
- [8] R. C. Cambie, P. S. Rutledge, P. A. Watson, P. D. Woodgate, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 1939–1949.

- [9] R. E. Ireland, L. Courtney, B. J. Fitzsimmons, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5186–5198.
- [10] W. Dong, T. M. Jespersen, T. Skrydstrup, M. Bols, M. R. Sierks, *Biochemistry* **1996**, 35, 2788–2795.
- [11] Allgemeine Reaktionsbedingungen: 0.1 mmol Edukt und NIS werden in 10 mL Lösungsmittel 2–4 h unter Rückfluß erhitzt. Man fügt 75 mL EtOAc hinzu und wäscht die Mischung zweimal mit je 25 mL einer 5proz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. Die organische Phase wird getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an SiO<sub>2</sub> gereinigt.
- [12] F. Barresi, O. Hindsgaul, *Can. J. Chem.* **1994**, 113, 1447–1465.

## Zwei Koordinationsweisen von CO in Zeolithen: ein temperaturabhängiges Gleichgewicht

Carlos Otero Areán,\* Alexey A. Tsyganenko, Estrella Escalona Platero, Edoardo Garrone und Adriano Zecchina

Neben der intensiven Nutzung von Zeolithen als feste, saure Katalysatoren in der Petrochemie, werden sie derzeit hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Katalysatoren zur Herstellung von Feinchemikalien untersucht. In neueren Arbeiten zielt man auf den Einbau von redoxaktiven Metall- sowie chiralen Zentren als Komponenten des Zeolithgerüsts oder als in die Käfige des Zeoliths plazierte Spezies, um so zu hochselektiven biomimetischen Feststoffkatalysatoren zu gelangen.<sup>[1]</sup> In den Hohlräumen des Zeoliths ablaufende (katalytische) Reaktionen werden unter anderem durch starke elektrostatische Felder in den Zeolithkanälen und durch die räumlichen Gegebenheiten beeinflusst, die von den Dimensionen und der Topologie des zur Verfügung stehenden Hohlraumes abhängen. Elektrostatische Felder, die hauptsächlich durch nicht im Gerüst verankerte (austauschbare) Kationen hervorgerufen werden, tragen zur Bildung interner Addukte mit adsorbierten Molekülen bei. Dabei können sich die Elektronenverteilungen in diesen Molekülen signifikant verändern, was zu völlig neuartigen Reaktivitätsmustern führen kann. Die genaue Charakterisierung derartiger, in den Zeolithen vorliegender Spezies ist die Voraussetzung, um die chemische Reaktivität des Katalysators verstehen zu können. Ein genaues Verständnis der Wechselwirkung von CO mit Zeolithen ist hinsichtlich der Charakterisierung von

- [\*] Prof. C. Otero Areán, Dr. E. Escalona Platero  
Departamento de Química  
Universidad de las Islas Baleares  
E-07071 Palma de Mallorca (Spanien)  
Fax: (+34) 971-173426  
E-mail: DQUEEP0@PS.UIB.ES
- Prof. A. A. Tsyganenko  
Institute of Physics  
St. Petersburg University (Rußland)
- Prof. E. Garrone, Prof. A. Zecchina  
Dipartimento di Chimica Inorganica  
Chimica Fisica e Chimica dei Materiali  
Università di Torino (Italien)

Zeolithen ebenfalls von beträchtlichem Interesse, da CO das bei IR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>[2]</sup> – wie der Bestimmung der Acidität und der elektrostatischen Felder im Innern des Zeoliths – am häufigsten verwendete Sondenmolekül ist. Wir berichten hier über eine zwischen 77 und 303 K durchgeführte FT-IR-Untersuchung von an Na-ZSM-5 adsorbiertem CO. Na-ZSM-5 ist ein Zeolith mit mittelgroßen Poren und MFI-Struktur.<sup>[3]</sup> Wir zeigen, daß CO die Na<sup>+</sup>-Ionen auf zwei Arten koordinieren kann: entweder mit dem C- oder mit dem O-Atom. Diese Addukte stehen miteinander in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, das die van't-Hoff-Beziehung erfüllt. Der  $\Delta H^\ominus$ -Wert beträgt 3.8 kJ mol<sup>-1</sup>, wobei das C-gebundene Addukt stabiler ist.

Die Wechselwirkung von CO mit den nicht zum Gerüst gehörenden Alkalimetallionen in Zeolithen bei 77 K führt zu einer IR-Bande, die gegenüber der Bande von freiem CO (2143 cm<sup>-1</sup>) zu größeren Wellenzahlen verschoben ist. Bei M<sup>+</sup>-ZSM-5-Zeolithen (M = Li, Na, K, Rb, Cs) weist diese kationenspezifische Hochfrequenz(HF)-Bande Werte zwischen 2188 cm<sup>-1</sup> (Li<sup>+</sup>) und 2157 cm<sup>-1</sup> (Cs<sup>+</sup>) auf. Bei dieser Bande handelt es sich um die C-O-Fundamentalstreckschwingung von CO, die durch das vom Kation bedingte elektrostatische Feld in der Spezies M<sup>+</sup>...CO verschoben wird.<sup>[2, 4]</sup> Die Spektren enthalten auch eine niederfrequente Bande (low frequency, LF) bei 2108, 2113, 2117, 2119 und 2122 cm<sup>-1</sup> für Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> bzw. Cs<sup>+</sup>.<sup>[4, 5]</sup> Diese Bande wurde von mehreren Autoren der C-O-Streckschwingung von M<sup>+</sup>...OC-Addukten zugeordnet.<sup>[6]</sup> Zweifellos würde die Bildung derartiger Spezies zu bathochromen Verschiebungen der Frequenzen der C-O-Streckschwingungen führen,<sup>[6, 7]</sup> aber direkte experimentelle Belege für die Korrelation der HF- und der LF-Bande von Addukten mit dem gleichen Kation fehlten bisher. Daher ergab sich die Frage, ob dies auf ein Isomerisierungsgleichgewicht zwischen dem C- und dem O-gebundenen Kation-CO-Addukt oder auf an unterschiedlichen Positionen gebildete Spezies zurückzuführen ist. Wir zeigen hier, daß der zuerst genannte Fall vorliegt.

Unter Verwendung einer für variierende Temperaturen geeigneten IR-Zelle wurden IR-Spektren von mit CO beladenem Na-ZSM-5 zwischen 77 K und Raumtemperatur aufgenommen, wobei die IR-Zelle nach der Zugabe von CO verschlossen und nicht mehr geöffnet wurde. In Abbildung 1a und 1b ist eine Auswahl der erhaltenen Spektren gezeigt. Alle Spektren enthalten Absorptionsbanden bei 2178 (stark) und 2112 cm<sup>-1</sup> (schwach), die der genannten HF- bzw. LF-Bande entsprechen. Die kleine Schulter auf der niederfrequenten Seite der HF-Bande wird neben anderen Effekten im wesentlichen durch eine schwache Wechselwirkung zwischen CO und Silanolgruppen bedingt. Bei der Berechnung der

integrierten Intensität wurde sie aber nicht berücksichtigt. Eine schwächere Bande bei 2130 cm<sup>-1</sup> ist in Abbildung 1a ebenfalls zu sehen; sie entspricht der zur Hauptbande bei 2178 cm<sup>-1</sup> analogen Bande von <sup>13</sup>CO.

Die HF- und LF-Banden korrelieren gut miteinander, wie aus Abbildung 1a eindeutig ersichtlich ist: Wenn die Temperatur von 83 auf 203 K erhöht wird, nimmt die Intensität der HF-Bande ab und die der LF-Bande zu. Bei höheren

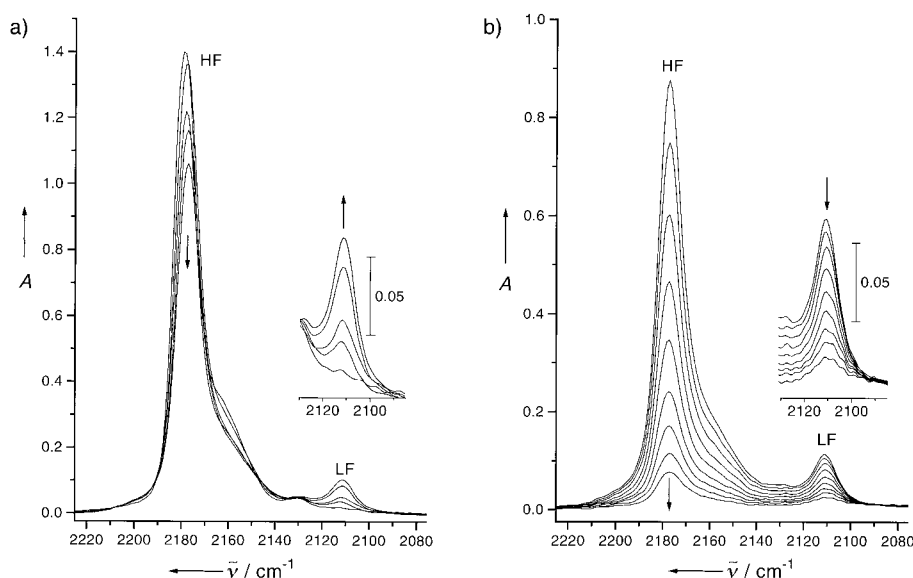


Abb. 1. FT-IR-Spektren von in Na-ZSM-5 adsorbiertem CO (ca. 0.8 Torr) bei verschiedenen Temperaturen. a) Von oben nach unten: 83, 133, 153, 183 und 203 K. b) Von oben nach unten: 223, 233, 243, 253, 263, 273, 283, 293 und 303 K. Im Einschub sind jeweils die LF-Banden vergrößert dargestellt.

Temperaturen (Abb. 1b) nimmt die Intensität beider Banden ab, da die Nettogesamtmenge an adsorbiertem CO zurückgeht. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten  $A_{LF}/A_{HF}$  nimmt über den gesamten Temperaturbereich zu. Dies kann nur mit dem in Gleichung (1) (Z = Zeolithgerüst) gezeigten Gleichgewicht zwischen C- und O-gebundenen Spezies erklärt werden. Das Intensitätsverhältnis  $A_{LF}/A_{HF}$  sollte der Gleichgewichtskonstanten  $K$  proportional sein (der Proportionalitätsfaktor ist durch das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{LF}/\epsilon_{HF}$  gegeben). Verwendet man die in Gleichung (2) gezeigte van't-Hoff-Gleichung mit konstanten Werten für  $\Delta H^\ominus$  und  $\Delta S^\ominus$ <sup>[8]</sup> über den gesamten Temperaturbereich (83–303 K), so erhält man eine nahezu lineare Auftragung von  $\ln(A_{LF}/A_{HF})$  gegen  $1/T$  (Abb. 2).



$$\ln K = -\Delta H^\ominus/RT + \Delta S^\ominus/R \quad (2)$$

Nach dieser Beziehung wurden die Enthalpieänderung  $\Delta H^\ominus$  für die Reaktion (1) zu 3.8 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt. Die Enthalpiedifferenz zwischen C- und O-gebundener Spezies bei 0 K wurde durch quantenchemische Rechnungen von CO-Addukten bestimmt, die das Na<sup>+</sup>-Ion und den [HAl(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>-Cluster enthielten.<sup>[6c,e]</sup> Sie beträgt 10.9 bzw. 5.6 kJ mol<sup>-1</sup> (die C-gebundenen Spezies weisen in allen Fällen

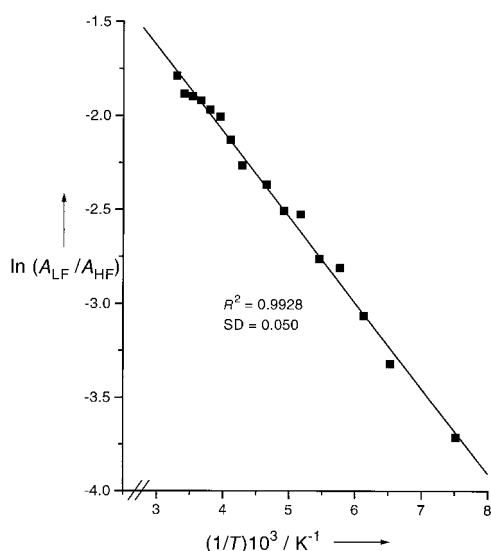


Abb. 2. van't-Hoff-Auflage des Logarithmus des Intensitätsverhältnisses von LF- zu HF-Banden gegen die reziproke Temperatur zwischen 133 und 303 K.

höhere Wechselwirkungsenergien auf). Der hier bestimmte experimentelle Wert ( $3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist sogar niedriger als der des Modellclusters, was ein Hinweis dafür ist, daß das Zeolithgerüst den Stabilitätsunterschied zwischen C- und O-gebundenen Addukten verringert.

Die auf den Wert von freiem CO ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ ) bezogene hypsochrome Frequenzverschiebung des adsorbierten Moleküls ist ein Maß für die Stärke des elektrischen Feldes in der Nähe des  $\text{Na}^+$ -Ions. Ordnet man diese Verschiebung dem Schwingungs-Stark-Effekt zu, führt ein einfaches elektrostatisches Modell auf den Ausdruck  $\Delta\tilde{\nu} = k_{\text{ST}} E$ , wobei  $k_{\text{ST}}$  die Schwingungs-Stark-Konstante des CO-Moleküls und  $E$  die elektrische Feldstärke ist.<sup>[9]</sup> Mit  $k_{\text{ST}} = 4.29 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ m}^{[10]}$  und dem dem experimentell erhaltenen Wert  $\Delta\tilde{\nu} = 35 \text{ cm}^{-1}$  des C-gebundenen Adduktes erhält man  $E = 8.2 \text{ V nm}^{-1}$ . Genauere quantenchemische Rechnungen ergaben unter Verwendung desselben Wertes für  $\Delta\tilde{\nu}$  eine Feldstärke von  $E = 6.3 \text{ V nm}^{-1}$ .<sup>[6c, 11]</sup> In einem Feld dieser Stärke ist die berechnete Energiedifferenz zwischen den beiden Orientierungen des CO-Dipols ( $0.1098 \text{ D}$ ) mit Werten zwischen  $2.8$  und  $3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von  $3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Über  $\text{OC} \cdots \text{HF}$ - und  $\text{CO} \cdots \text{HF}$ -Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Addukte, die den hier beschriebenen ähneln, wurden durch UV-Photofragmentierungen von matrixisoliertem Formylfluorid erhalten;<sup>[12]</sup> die CO-Streckschwingungen dieser Addukte weisen Werte von  $2162$  bzw.  $2129 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Enthalpiedifferenz dieser beiden Wasserstoff-verbrückten Isomere wurde zu  $\Delta H^\ominus = 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $20 \text{ K}$ ) berechnet.<sup>[12]</sup> Einer neueren theoretischen Untersuchung von Lupinetti et al.<sup>[13]</sup> zufolge ist die C-O-Bindung in  $\text{HCO}^+$  kürzer als die in freiem CO, während sie in  $\text{COH}^+$  länger ist. Dies führten die Autoren auf eine durch die positive Ladung des Protons induzierte Änderung der Polarisierung der CO-Bindungsorbitale zurück. Diese Veränderungen der C-O-Bindungslängen führen zu den Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen.

Die Linie in Abbildung 2 schneidet die senkrechte Achse (bei  $1/T = 0$ ) bei  $-0.26$ . Da der berechnete Wert für  $\Delta S^\ominus$  (in Einheiten von  $R$ ) zwei Größenordnungen kleiner ist,<sup>[6c,e]</sup> kann  $\Delta S^\ominus$  bei der Reaktion (1) vernachlässigt werden und damit der Achsenabschnitt der Größe  $\ln(\epsilon_{\text{LF}}/\epsilon_{\text{HF}})$  zugeordnet werden. Daraus folgt:  $\epsilon_{\text{LF}}/\epsilon_{\text{HF}} = 0.8$ . Dieses Ergebnis unterscheidet sich deutlich von den berechneten Werten, nach denen die Koordination über das Sauerstoffatom die Intensität der CO-Fundamentalstreckschwingung verstärkt und die Koordination über das Kohlenstoffatom diese verringert.<sup>[5]</sup>

Ähnliche Experimente mit anderen Zeolith/CO-Systemen haben ergeben, daß die C- und O-gebundenen Spezies in allen Fällen im Gleichgewicht vorliegen. So weisen die HF- und LF-Banden von in Na-Y (Faujasit) adsorbiertem CO Werte von  $2170$  bzw.  $2122 \text{ cm}^{-1}$  auf, während die Schwingungsfrequenzen von im Ca-Y-Zeolith adsorbiertem CO bei  $2198$  bzw.  $2094 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Die unterschiedlichen Wellenzahlen für CO in Na-ZSM-5 (siehe oben) und Na-Y sind auf das Zeolithgerüst zurückzuführen. Über diese Ergebnisse, die wir derzeit analysieren, werden wir in Kürze detailliert berichten. Dabei ist zu beachten, daß Gleichgewichte zwischen C- und O-gebundenen Spezies merkliche Einflüsse auf (katalytische) Reaktionen haben könnten, die unter Beteiligung von CO in Zeolithen ablaufen. Ähnliches könnte auch für andere adsorbierte Spezies zutreffen, deren Elektronenverteilungen in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen mit kationischen Zentren unterschiedlich beeinflußt werden. Wir hoffen, daß diese Arbeit zu Untersuchungen weiterer heteroatomarer und auf mehrere Arten wechselwirkender Moleküle anregt, die in Zeolithen adsorbiert (oder eingeschlossen) sind.

### Experimentelles

Der Zeolith Na-ZSM-5 ( $\text{Si/Al} = 17$ ) wurde hydrothermal nach Standardvorschriften synthetisiert.<sup>[14]</sup> Röntgenpulverdiagrammen zufolge wies das Produkt gute Kristallinitäten auf, und es waren keine Reflexe vorhanden, die der MFI-Struktur nicht zuzuordnen waren. Für die IR-Untersuchungen wurde ein dünner, nur aus Zeolith bestehender Preßling (self supporting wafer) hergestellt und im dynamischen Vakuum (Restdruck  $< 10^{-4}$  Torr) 2 h bei  $680 \text{ K}$  in der IR-Zelle aktiviert, in der In-situ-Hochtemperaturaktivierungen, Zudosierungen von Gas sowie Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden können. Einzelheiten zum Design und zur Verwendbarkeit dieser IR-Zelle wurden an anderer Stelle beschrieben.<sup>[15]</sup> Um einen besseren Wärmeaustausch zwischen dem Zeolithpreßling und der gekühlten Umgebung zu ermöglichen, wurde Helium (ca.  $0.5$  Torr) in den Probenraum dosiert, bevor das Hintergrundspektrum bei  $77 \text{ K}$  (flüssiger Stickstoff) aufgenommen wurde. Dann wurde solange CO zugegeben, bis ein Gleichgewichtsdruck von ca.  $0.8$  Torr erreicht war, und die IR-Spektren wurden bei  $77 \text{ K}$  und nach allmählichem Aufwärmen der IR-Zelle nach dem Verdampfen des flüssigen Stickstoffs aufgenommen. Die Reversibilität der Adsorptionsprozesse wurde überprüft, indem nach dem Aufnehmen des Spektrums bei  $303 \text{ K}$  die Zelle wieder abgekühlt und ein Referenzspektrum bei  $77 \text{ K}$  aufgenommen wurde; damit konnte belegt werden, daß die beobachteten Veränderungen in den Spektren nur durch die Temperaturänderung und nicht durch (unerwartete) Veränderungen der Probe während des Aufheizens hervorgerufen werden. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen, die Genauigkeit lag dabei bei ca.  $\pm 5 \text{ K}$ . Die IR-Spektren wurden im Transmissionsmodus bei einer Auflösung von  $3 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Bruker-IFS66-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Das vor der Beladung mit CO aufgenommene Spektrum des Zeoliths wurde als Hintergrund verwendet; von allen in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurde dieses Hintergrundspektrum abgezogen.

Eingegangen am 6. Mai 1998 [Z11825]

**Stichwörter:** Adsorption • Heterogene Katalyse • IR-Spektroskopie • Kohlenmonoxid • Zeolithe

- [1] Siehe: J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963–989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913–937; P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 297–411; C. B. Dartt, M. E. Davis, *Catal. Today* **1994**, *19*, 151–186; I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.
- [2] Übersicht: A. Zecchina, C. Otero Areán, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 187–197.
- [3] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, London, **1992**.
- [4] A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, C. Otero Areán, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9577–9582.
- [5] P. Ugliengo, E. Garrone, A. M. Ferrari, A. Zecchina, C. Otero Areán, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [6] a) H. Böse, H. Förster, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 393–398; b) M. Katoh, T. Yamazaki, S. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1246–1253; c) A. M. Ferrari, P. Ugliengo, E. Garrone, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4129–4139; d) G. Turnes Palomino, C. Otero Areán, F. Gebaldo, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 189–191; e) A. M. Ferrari, K. M. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9292–9298.
- [7] N. S. Hush, M. L. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *50*, 349–368.
- [8] Den Ergebnissen von Rechnungen an freien Kationen zufolge sind die Unterschiede zwischen den spezifischen Wärmen der C- und O-gebundenen Addukte vernachlässigbar klein,<sup>[5,6c]</sup> weshalb die übliche, zu Gleichung (2) führende Annahme  $\Delta C_p^\circ = 0$  gerechtfertigt ist.
- [9] Yu. A. Tsyganenko, A. A. Tsyganenko, K. S. Smirnov, *Vib. Spectrosc.* **1993**, *6*, 15–23; Yu. A. Tsyganenko, V. A. Ermoshin, M. R. Keyser, K. S. Smirnov, A. A. Tsyganenko, *Vib. Spectrosc.* **1996**, *13*, 11–22.
- [10] D. K. Lambert, *Solid State Commun.* **1984**, *51*, 297–300.
- [11] G. Pacchioni, G. Cogliandro, P. S. Bagus, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *42*, 1115–1139.
- [12] G. Schatte, H. Willner, D. Hoge, E. Knözinger, O. Schrems, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6025–6028.
- [13] A. J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551–9559.
- [14] R. Szostak, *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1989**.
- [15] M. A. Babaeva, D. S. Bystrov, A. Yu. Kovalgin, A. A. Tsyganenko, *J. Catal.* **1990**, *123*, 396–416.

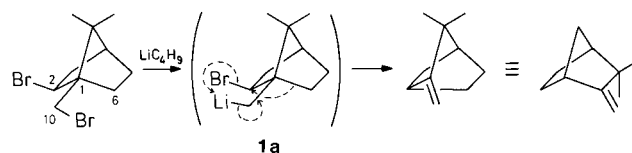
## Eine neuartige, durch Eliminierung ausgelöste Wanderung: die reduktive Dibornan-Camphen-Umlagerung\*\*

László Garamszegi und Manfred Schlosser\*

Beim Konzept des „variablen Übergangszustandes“ von  $\beta$ -Eliminierungen<sup>[1]</sup> betrachtet man diese als ein mechanistisches Kontinuum, das sich von E1(C<sup>+</sup>) bis E1cb erstreckt. Generationen von Chemikern waren davon fasziniert, und ihre Denkweise wurde tiefgreifend davon geprägt. Gemäß der Kernaussage des Konzepts lassen sich nicht nur Grundzu-

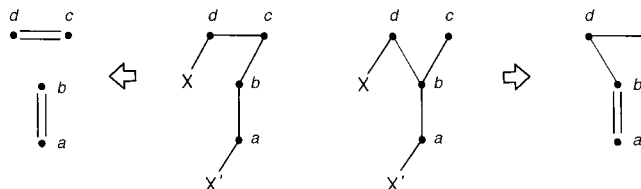
stände, sondern auch Übergangszustände als Resonanzhybride auffassen, die sich aus der Überlagerung von zwei oder mehreren Grenzstrukturen ergeben. Dieser Gedanke wurde später mit beachtlichem Erfolg auf Cycloadditionen<sup>[2,3]</sup> ausgedehnt und damit insbesondere ihr leichtes Zustandekommen und ihre Regioselektivität erklärt. Hier zeigen wir, daß selbst komplizierte Eliminierungsprozesse, die das Lösen und Knüpfen zahlreicher Bindungen erfordern, konzertiert und unter variabler Push-Pull-Kontrolle herbeigeführt werden können. Von stereoelektronischen Kriterien ausgehend wurden bereits bei Fragmentierungen ähnliche Schlußfolgerungen gezogen.<sup>[4]</sup>

Bei Arbeiten über selektive Strukturänderungen an Monoterpenen<sup>[5]</sup> haben wir die vollständige Umwandlung von *exo*-2,10-Dibrombornan in Camphen mit Butyllithium in THF (oder Diethylether) festgestellt. Eine einleuchtende Erklärung dieses Ergebnisses wäre ein Halogen-Metall-Austausch an der 2- statt an der 10-Stellung, wodurch das weniger basische *exo*-2-Brom-10-bornyllithium **1a** gebildet würde (Schema 1). Diese Zwischenstufe würde sich dann unter



Schema 1. Umlagerung von *exo*-2,10-Dibrombornan zu Camphen durch Halogen-Metall-Austausch mit Butyllithium.

Abspaltung von Lithiumbromid in Camphen umlagern. Ein solcher Wanderungs-Eliminierungs-Prozeß unterscheidet sich von einer üblichen heterolytischen Fragmentierung:<sup>[4]</sup> Da die Kohlenstoffatome 2 und 6 (Zentren *d* und *c* in Schema 2) in



Schema 2. Heterolytische Fragmentierung (links) und Eliminierungs-Wanderung (rechts).

der Zwischenstufe **1a** noch nicht miteinander verknüpft sind, werden sie am Ende des Prozesses nur durch eine Einfach- statt eine Doppelbindung verknüpft sein. Die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 (Zentren *b* und *d*) spielt hier keine Rolle, da sie nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist, sondern nur für die räumliche Nähe der entscheidenden Strukturteile (besonders der Zentren *c* und *d*) sorgt.

Andere Reaktionsmuster dürfen natürlich nicht von vornherein ausgeschlossen werden. So könnte man sich auch einen stufenweisen Ablauf vorstellen, der aus der Öffnung<sup>[6]</sup> der Cyclopentylmethylthium-Untereinheit zur 5-Hexenyllithium-Zwischenstufe **2a** und einem sofortigen intramolekularen S<sub>N</sub>2-artigen Angriff unter Ringbildung besteht. Außerdem

[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, L. Garamszegi  
Institut de Chimie Organique, Université, Bâtiment de Chimie (BCh)  
CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
Fax: (+41) 21-692-39-65

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Förder-Nr. 20-41'887-94 und 20-49'307-96), Bern, unterstützt.