

Die Polarität etherischer Lithiumperchlorat-Lösungen

Rudolf Braun und Jürgen Sauer*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 9. August 1985

Für Lösungen von LiClO_4 in wasserfreiem Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden E_T -Werte bestimmt. Als Modellsystem für die Lösungsmittelpolarität diente die [4 + 2]-Cycloaddition von Acrylsäure-methylester an 1,3-Cyclopentadien.

The Polarity of Solutions of Lithium Perchlorate in Waterfree Ethers

E_T -Values were derived for solutions of LiClO_4 in waterfree diethyl ether, tetrahydrofuran, and 1,2-dimethoxyethane. The [4 + 2]-cycloaddition of methyl acrylate and 1,3-cyclopentadiene served as model system.

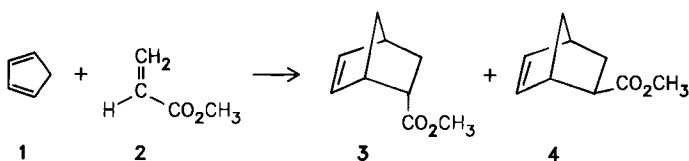
Wasserfreies LiClO_4 löst sich in wasserfreiem Diethylether bis zu einem Anteil von ca. 53 Gewichtsprozenten¹⁾. Die Eigenschaften dieser häufig mit Salzschnmelzen verglichenen Lösungen wurden intensiv untersucht, so zum Beispiel Dampfdruck, Viskosität und Leitfähigkeit²⁾; die Leitfähigkeit steigt mit wachsender Salzkonzentration um mehrere Zehnerpotenzen. Pocker und Buchholz³⁾ gelang es, kristalline Etherate zu isolieren mit einem Gehalt von einem und zwei Moläquivalenten Diethylether. Winstein berichtete über einen starken Salzeffekt auf die Geschwindigkeit der Acetolyse von Arylsulfonaten^{4–8)} sowie bei Carbenium-Ionen-Umlagerungen^{9,10)}. Die Gleichgewichtskonstanten der Ionisation von Chlortriphenylmethan und HCl in wasserfreiem Diethylether werden durch LiClO_4 -Zusatz stark in Richtung freier Ionen verschoben³⁾. Auch andere Carbenium-Ionen-Reaktionen, so die E1-Reaktion des *tert*-Butylchlorids^{3a)} und die Allylumlagerung im System 3-Chlor-3-phenyl-1-propen/3-Chlor-1-phenyl-1-propen^{3c)} werden durch LiClO_4 -Zugaben zu absol. Ether stark beschleunigt.

Gemeinsam ist allen diesen Reaktionen, daß die Effekte auf Gleichgewichtslagen bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten besonders bei kleinen LiClO_4 -Konzentrationen stark ausgeprägt sind. Da quantitative Daten über die Änderung der Lösungsmittelpolarität etherischer Lösungen durch LiClO_4 -Zusatz nicht in der Literatur zu finden waren, haben wir die Lösungsmittelparameter der Ω - und E_T -Skala ermittelt^{11,12)}.

Bestimmung der Polarität etherischer LiClO_4 -Lösungen

Erste Versuche, die Polaritätsänderungen bei verschiedenen LiClO_4 -Konzentrationen mit Hilfe der Pyridinium-phenolate nach Dimroth und Reichardt¹²⁾ zu bestimmen, schlugen fehl. Vermutlich infolge der Komplexbildung der Li-Ionen zum Phenolatsauerstoff erhielt man keine farbigen Lösungen. Wir haben deshalb

das Modellsystem von *Berson*¹¹⁾, das mit der E_T -Skala linear korrelierbar ist, für unsere Untersuchungen ausgewählt.



Erhöhte Solvenspolarität begünstigt die Bildung des *endo*-Isomeren **3**; als Solvensparameter definierte *Berson*¹¹⁾ für die Reaktion $1 + 2 \rightarrow 3 + 4$ den Wert $\Omega = \lg[3]/[4]$. Die Ω -Werte nach *Berson* sind für ausgewählte Werte in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Ω -Werte nach *Berson*¹¹⁾ für verschiedene Lösungsmittel, auf 20°C extrapoliert

Lösungsmittel	Ω	Lösungsmittel	Ω
Methanol	0.862	Aceton	0.619
Essigsäure	0.827	1,2-Dichlorethan	0.612
Ethanol	0.754	Pyridin	0.608
Acetonitril	0.715	1,2-Dimethoxyethan	0.574
Nitromethan	0.704	Triethylamin	0.477
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	0.631	Diethylether	0.466 ^{a)}

^{a)} Eigene Messung.

Zur Untersuchung des Einflusses von LiClO_4 auf die Polarität von Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden Cyclopentadien (**1**) und Acrylsäureester **2** in Gegenwart steigender Konzentrationen an LiClO_4 umgesetzt (Ether: 20°C; THF und 1,2-Dimethoxyethan aus Löslichkeitsgründen: 40°C). Die Produktanalyse **3**:**4** erfolgte gaschromatographisch an Kapillarsäulen mit Durol als internem Standard (s. exp. Teil). Durch Analysen bei verschiedenen Reaktionszeiten (verschiedener Reaktionsumsatz) überzeugten wir uns, daß es sich bei der Cycloaddition $1 + 2$ in Gegenwart von LiClO_4 um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt; Blindversuche stellten sicher, daß es im Zuge der Aufarbeitung zu keiner Isomerenentmischung kam.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des *endo*-/*exo*-Verhältnisses **3**:**4** von der LiClO_4 -Konzentration für die verwendeten Lösungsmittel. In Abb. 2 sind die Ω -Werte für die verschiedenen Solventien gegen die entsprechenden E_T -Werte aufgetragen, dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang; aus den experimentell in etherischen LiClO_4 -Lösungen erhaltenen *endo*-/*exo*-Verhältnissen **3**:**4** kann man über die Ausgleichsgerade zu den E_T -Werten gelangen. Die so ermittelten E_T -Werte sind in Tab. 3 für Diethylether zusammengefaßt, der den größten Effekt zeigt.

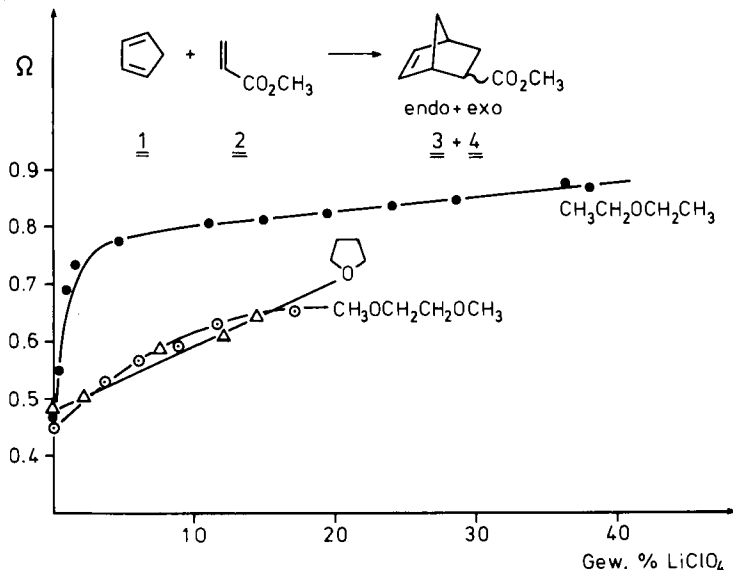


Abb. 1. Abhängigkeit des Isomenverhältnisses 3:4 von der LiClO_4 -Konzentration in Ethern; Auftragung der Ω -Werte gegen Gewichtsprozent LiClO_4

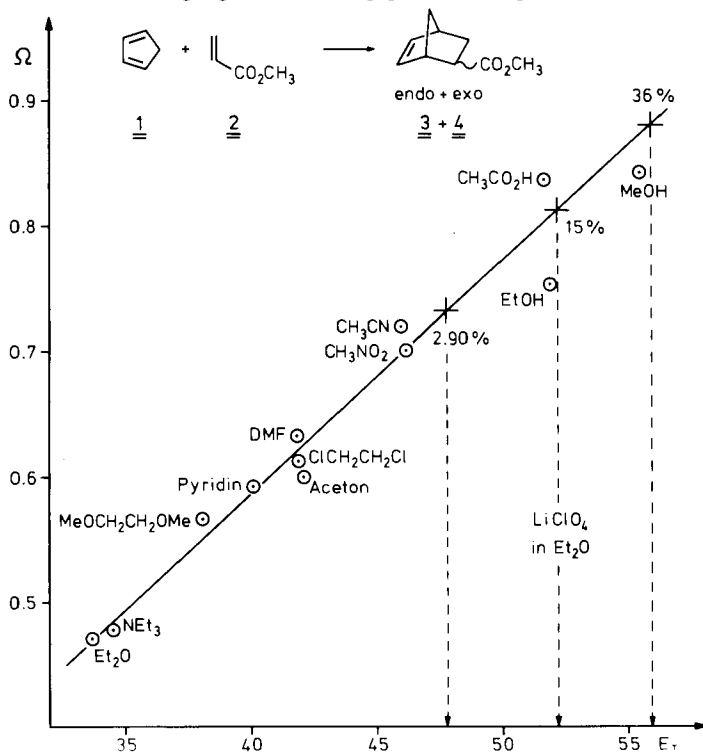


Abb. 2. Abhängigkeit des Isomenverhältnisses 3:4 von der Lösungsmittelpolarität; Auftragung Ω -Werte gegen E_T -Werte

Tab. 2. Einfluß von LiClO_4 (Gewichtsprozent) auf das Isomerenverhältnis 3:4 für die Cycloadditionsreaktion 1 + 2 in Diethylether (20°C), Tetrahydrofuran (40°C) und 1,2-Dimethoxyethan (40°C)

Konzentrationen [mmol/l]		LiClO_4 [Gew.-%]	%3	%4	Ω
1	2				
<i>1. Diethylether</i>					
21.7	131	0	74.5	25.5	$0.466 \pm 0.04^{\text{a}}$
56.8	309	0.40	78.1	21.9	0.552 ± 0.02
27.9	173	0.93	83.2	16.8	0.695 ± 0.03
53.2	270	1.50	84.4	15.6	0.733 ± 0.01
33.0	229	2.90	84.4	15.6	0.733 ± 0.01
21.6	173	4.70	85.5	14.5	$0.770 \pm 0.04^{\text{a}}$
21.6	173	11.1	86.5	13.5	$0.807 \pm 0.03^{\text{a}}$
21.7	182	14.9	86.6	13.4	0.810 ± 0.02
21.6	174	19.5	86.8	13.2	$0.818 \pm 0.02^{\text{a}}$
21.7	182	24.0	87.3	12.7	$0.837 \pm 0.01^{\text{a}}$
21.7	131	28.6	87.5	12.5	$0.845 \pm 0.04^{\text{a}}$
21.7	174	36.4	88.3	11.7	$0.878 \pm 0.02^{\text{a}}$
21.7	182	38.1	88.0	12.0	$0.865 \pm 0.01^{\text{a}}$
<i>2. Tetrahydrofuran</i>					
44.0	551	0.0	73.8	26.2	0.449 ± 0.02
44.0	551	3.80	77.3	22.7	0.531 ± 0.01
44.0	551	6.20	78.6	21.4	0.565 ± 0.01
44.0	551	9.0	79.5	20.5	0.589 ± 0.01
44.0	551	11.7	81.1	18.9	$0.632 \pm 0.01^{\text{a}}$
44.0	551	17.1	81.7	18.3	0.650 ± 0.03
<i>3. 1,2-Dimethoxyethan</i>					
44.0	540	0.0	75.4	24.6	0.486 ± 0.01
44.0	540	2.20	76.0	24.0	0.501 ± 0.01
44.0	540	7.60	79.4	20.6	$0.586 \pm 0.06^{\text{a}}$
44.0	540	12.1	80.3	19.7	0.610 ± 0.01
44.0	540	14.3	81.5	18.5	$0.644 \pm 0.01^{\text{a}}$

^{a)} Bei diesen Ansätzen wurden das Isomerenverhältnis 3:4 in Abhängigkeit vom Umsatz untersucht.

Tab. 3. E_T -Werte für Lösungen von LiClO_4 in Diethylether

LiClO_4 [Gew.-%]	E_T	LiClO_4 [Gew.-%]	E_T
0.40	37.9	14.9	53.4
0.93	46.0	19.5	53.6
1.50	48.5	24.0	54.4
2.90	48.5	28.6	54.9
4.70	50.9	36.4	56.8
11.1	52.8	38.1	56.6

Diskussion der Ergebnisse

1. LiClO_4 -Zusatz erhöht in allen verwendeten Ethern die Polarität; der Effekt ist in Diethylether am größten. Durch LiClO_4 -Zusatz kann man die Polarität von Diethylether um fast 20 E_T -Einheiten erhöhen. Die wesentlich geringere Löslichkeit von LiClO_4 in THF und 1,2-Dimethoxyethan begrenzt den Untersuchungsbereich in diesen Lösungsmitteln; aus diesem Grund ist die Diskussion in der Folge auf Diethylether als Solvens beschränkt.

2. In Diethylether bewirken schon kleine Salzzusätze einen starken Polaritätsanstieg. Bei ca. 5 Gewichtsprozent wird bereits fast der volle Effekt erreicht; ein weiterer Zusatz bis ca. 40 Gewichtsprozent LiClO_4 hat nur noch geringen Einfluß (s. Abb. 1).

Dieser Effekt wurde in der Literatur auch bei Bestimmung der Solvolysenkonstanten und Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Reaktionen festgestellt (s. oben).

3. Bereits mit einem Zusatz von ca. 3 Gewichtsprozent LiClO_4 in Diethylether überschreitet man die Polarität dipolar aprotischer Solventien wie Acetonitril und Nitromethan; mit höheren Salzzusätzen nähert man sich dem Polaritätsbereich der protischen Lösungsmittel (s. Abb. 2).

4. Das System Diethylether/ LiClO_4 empfiehlt sich als polares Solvens für organisch-chemische Reaktionen; in den meisten Fällen dürfte ein Zusatz von 3–5 Gewichtsprozent LiClO_4 ausreichen, um Reaktionen mit polaren Übergangszuständen stark zu beschleunigen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen ist sehr einfach; Ausschütteln mit Wasser entfernt nach Reaktionsabschluß den LiClO_4 -Zusatz vollständig. So dürfte beispielsweise das von Föhlisch¹³⁾ propagierte neue Reagens Lithiumperchlorat/Triethylamin in Diethylether zur Erzeugung der Cyclopropanon-Oxallyl-Zwischenstufen im wesentlichen auf die Polaritätserhöhung des Solvens durch LiClO_4 -Zusatz zurückzuführen sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Max-Buchner-Forschungsstiftung und der BASF-AG sei für wertvolle finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 1 der Firma Beckman. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Modell T-60 der Firma Varian und PFT-NMR-Spektrometer WM 250 der Firma Bruker. — Gaschromatographie: Aerograph Modell 1800 der Firma Varian, Programmierereinheit SP 8700, Interface SP 4020, Detektor FID.

A. Reinigung der Edukte und Lösungsmittel

Lithiumperchlorat der Firma Fluka (> 98%), als Trihydrat geliefert, wurde in der Trokenpistole bei $160^\circ\text{C}/1,0$ Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 1,3-Cyclopentadien, durch Cracken des Dimeren gewonnen, wurde anschließend über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne feinfractioniert.

Acrylsäure-methylester (2) (Firma Schuchardt, > 98%) wurde über eine Vigreux-Kolonne feinfractioniert und mit Hydrochinon-Zusatz stabilisiert.

Diethylether wurde über CaCl_2 vorgetrocknet und nach Rückflußkochen über metallischem Natrium feindestilliert.

Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden mit 100 ml 50proz. Kaliumhydroxid-Lösung pro l geschüttelt, anschließend über ca. 20 g Kaliumhydroxid und 5–10 g Kupfer(I)-chlorid pro l 20 h gerührt. Nach Rückflußkochen über metallischem Natrium wurde feinfractioniert.

B. Durchführung der Reaktionen und gaschromatographische Analyse

Trockenes Lithiumperchlorat und Durol wurden mit Lösungen von 1,3-Cyclopentadien (1) sowie Acrylsäure-methylester (2) in den angegebenen Lösungsmitteln versetzt, so daß die in Tab. 2 aufgeführten Reaktionskonzentrationen erreicht wurden. Man thermostatisierte die Reaktionsgemische bei 20°C (Diethylether) bzw. 40°C (Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan) und bestimmte nach regelmäßigen Zeitintervallen (sofern die kinetische Produktkontrolle nachgewiesen werden sollte) bzw. nach spätestens 24 h das *endo-exo*-Isomerenverhältnis 3:4.

Zur Vorbereitung der GC-Analyse wurde bei Arbeiten in Ether die Probe mit Ether auf das doppelte Volumen verdünnt und zweimal mit dem gleichen Volumen dest. Wasser extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde analysiert; sofern die Produktkonzentration zu klein war, wurde vorsichtig konzentriert. Proben der Ansätze in Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden mit dest. Wasser ca. auf das 8fache verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Nach Aufarbeiten wie oben beschrieben wurde analysiert.

Die GC-Analyse wurde an einer UCON HB 5100 Glaskapillar-Säule (20 m, 0,25 mm Durchmesser) durchgeführt (Trärgas 1.3 ml/min Wasserstoff, Säulentemp. 85°C, Detektortemp. 200°C, Injektortemp. 175°C; Retentionszeiten: Durol 5.6 min, *exo*-Isomeres 4 7.5 min, *endo*-Isomeres 3 9.0 min). Alle Proben wurden mit Doppelmessungen gesichert; die Abweichungen lagen im Regelfall bei $\pm 0.5\%$. Die Flächenfaktoren wurden täglich neu bestimmt; die Flächenfaktoren von 3 und 4 wurden durch Kombination von GC-Messung und Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Methylester-Signale) überprüft.

Blindversuche bewiesen, daß im Zuge der Aufarbeitung keine Isomerenmischung eintrat. Das Isomerenverhältnis 3/4 war in keinem untersuchten Fall umsatzabhängig.

CAS-Registry-Nummern

1: 542927 / 2: 96333 / LiClO_4 : 7791039 / Et_2O : 60297 / THF: 109999 / $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$: 110714

¹⁾ H. H. Willard und G. E. Smith, J. Am. Chem. Soc. **45**, 286 (1923).

²⁾ K. Ekelin und L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. **7**, 987, (1953).

³⁾ ^{3a)} Y. Pocker und R. F. Buchholz, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2075, 4033 (1970). — ^{3b)} Y. Pocker und R. F. Buchholz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2905 (1971). — ^{3c)} Y. Pocker und D. L. Ellsworth, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2276, 2284 (1977).

⁴⁾ A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2763 (1956).

⁵⁾ A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2767 (1956).

⁶⁾ A. H. Fainberg, G. C. Robinson und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2777 (1956).

⁷⁾ A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2780 (1956).

⁸⁾ S. Winstein und E. Clippinger, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2784 (1956).

⁹⁾ S. Winstein, S. Smith und D. Darwish, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5511 (1959).

¹⁰⁾ S. Winstein, E. C. Friedrich und S. Smith, J. Am. Chem. Soc. **86**, 305 (1964).

¹¹⁾ J. A. Berson, Z. Hamlet und W. A. Mueller, J. Am. Chem. Soc. **84**, 297 (1962).

¹²⁾ ^{12a)} C. Reichardt, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979). — ^{12b)} C. Reichardt und E. Harbusch-Görnet, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 721.

¹³⁾ ^{13a)} R. Herter und B. Föhlich, Synthesis **1982**, 976. — ^{13b)} B. Föhlich und R. Herter, Chem. Ber. **117**, 2580 (1984).