

49. Selektive Synthesen mit Organometallen V¹⁾: Trimethylsilylmethyl-kalium und andere Spitzenkötter unter den Metallierungsmitteln

von Jürgen Hartmann und Manfred Schlosser

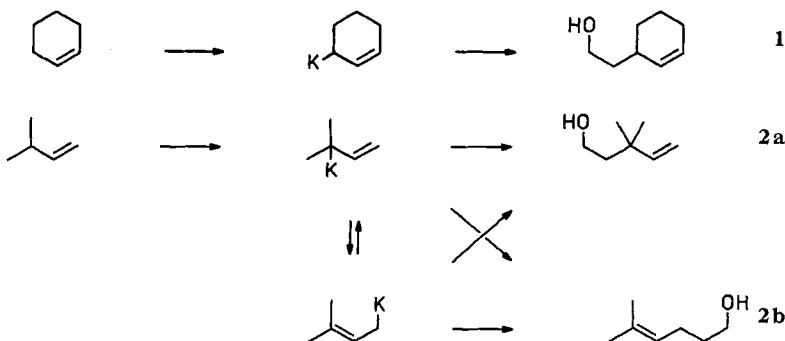
Institut de Chimie Organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(23. XII. 75)

Trimethylsilylmethylpotassium and other outstanding metallating agents. – *Summary.* For the metallation of allylic and benzylic positions, trimethylsilylmethylpotassium is the most powerful reagent. Butyllithium in the presence of potassium *t*-butoxide however, can usually replace it. Olefinic and cyclopropane hydrogen atoms are most readily attacked by pentylsodium, especially if the reaction is carried out in presence of potassium *t*-butoxide. Trimethylsilylmethylpotassium, however, will equally work if an activating group, such as methoxy, is present in the substrate. Generalisations concerning the metallation mechanisms are drawn.

Die Einführung eines Metalls an ein Kohlenstoffatom erschliesst die wohl vielseitigsten Möglichkeiten zur Abwandlung und Funktionalisierung eines organischen Substrats. Leistungsfähige und selektive Methoden zur «Metallierung», also zum Ersatz von Wasserstoff durch Metall, sind daher begehrt. Entgegen anderslautenden Berichten [2] [3] gelingt es bislang nicht²⁾, Alkane oder Cycloalkane unmittelbar in Organometalle zu überführen. Die Grenze der Metallierbarkeit scheint bei Alkenen mit allylständigen H-Atomen erreicht. Und selbst da stehen noch Fragen offen. Denn gute Ausbeuten wurden bislang nur von Olefinen mit allylständiger *Methyl*-Gruppe vermeldet; an Doppelbindungen angrenzende *Methylen*-Gruppen unterziehen sich viel zögernder einem Wasserstoff/Metall-Austausch [5].

Eine vergleichende Untersuchung [6] förderte nun genauere Kenntnisse zutage. Als Modellssubstrate dienten Cyclohexen und 3-Methyl-1-buten; ihre organometallischen Abkömmlinge wurden mit Oxiran abgefangen und lieferten die Alkohole **1** und **2**.



¹⁾ IV. Mitt.: s. [1].

²⁾ Eine Nachprüfung der fraglichen Versuche mit reinen Stoffen lieferte überhaupt keine Derivate der geforderten Ummetallierungsprodukte (vgl. auch [4]).

Trimethylsilylmethyl-kalium bewältigt als einziges Reagens zufriedenstellend die Aufgabe, das 3-Methyl-1-buten in 3-Stellung zu metallieren (74% **2a** und **2b** im Verhältnis 3:4). Es gibt auch die besten Ergebnisse mit Cyclohexen. Das Gemisch aus Kalium-*t*-butylalkoholat und *n*- oder *sec*-Butyllithium kann nur dann mithalten, wenn der Reaktionspartner in grossem Überschuss vorliegt, mit anderen Worten, wenn Cyclohexen gleichzeitig die Rolle des Substrates und des Lösungsmittels erfüllt. Variation der Alkoholat-Komponente (Cäsium-*t*-butylalkoholat oder Kaliummentholat [7], -methanolat, -3-methyl-3-heptanolat oder -2-methoxymethyl-2-propanolat statt Kalium-*t*-butylalkoholat) verschafft keine nennenswerten Vorteile. Andererseits erweist sich das Butyllithium/Kalium-*t*-butylalkoholat-Reagens gegenüber dem Organolithium-Assoziat mit Tetramethyläthylendiamin («TMEDA») als stets überlegen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Umsetzung von Cyclohexen mit verschiedenen Metallierungsmitteln (24 Std. bei 25°) und anschliessend mit Oxiran

Metallierungsmittel	aktivierender Zusatz	2-(3-Cyclohexenyl)-äthanol [% Ausbeute] in Hexan ^{a)}	in Cyclohexen ^{b)}
H ₃ C(CH ₂) ₃ Li	–	0	0
H ₃ C(CH ₂) ₃ Li	TMEDA ^{c)}	8	54
H ₃ C(CH ₂) ₃ Li	KOC(CH ₃) ₃	46	99
H ₃ CCH ₂ CH(CH ₃)Li	KOC(CH ₃) ₃	21	86
(H ₃ C) ₃ CLi	KOC(CH ₃) ₃	8	–
H ₃ C(CH ₂) ₄ Na	–	2,5	d)
H ₃ C(CH ₂) ₄ Na	KOC(CH ₃) ₃	23	–
H ₅ C ₆ C(CH ₃) ₂ K	–	0	–
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	–	83	80 ^{e)}

a) Cyclohexen in genau stöchiometrischer Menge eingesetzt.

b) Ansätze mit Butyllithium enthielten ausserdem jene Menge Petroläther, worin das Organometall gelöst war (s. exper. Teil).

c) TMEDA = Tetramethyläthylendiamin.

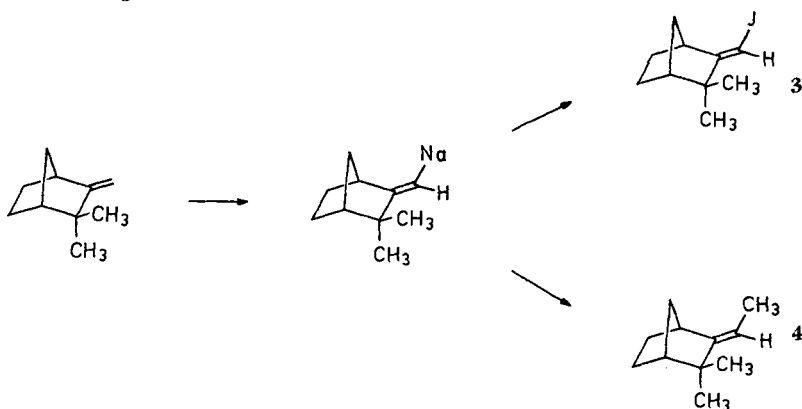
d) Bis 84% in Gegenwart von Natrium-2-propanolat und bei 4wöchiger Reaktionsdauer [8].

e) Metallierungsdauer nur 5 statt 24 Std.

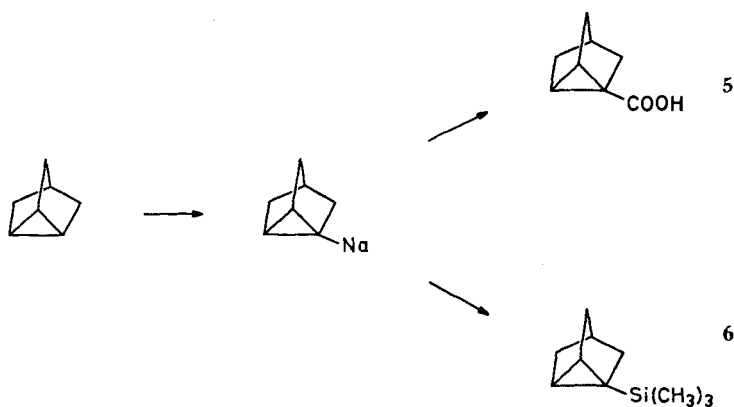
Trimethylsilylmethyl-*lithium* ist in Hexan unwirksam und erfährt auch bei Zusatz von Kalium-*t*-butylalkoholat keine Aktivierung. Offenbar ist die Aggregatstruktur zu fest und dicht gepackt, um aufgebrochen zu werden. Hingegen ist es im Verein mit dem Alkoholat dem Trimethylsilylmethyl-kalium durchaus ebenbürtig, wenn es in Tetrahydrofuran zur Einwirkung gelangt.

Die bislang untersuchten Substrate waren immer und ausschliesslich an den Allyl-Stellungen angegriffen worden; alle Metallierungsmittel hatten die olefinischen Atome, weil weniger sauer, verschmäht. Welche Änderungen sind zu erwarten, wenn wir uns jetzt dem Camphen zuwenden? Obwohl formal eine Allylstellung, sollte sich der doppelbindungsnahe Brückenkopf einer Metallierung widersetzen, weil wegen ungünstiger Orbitalausrichtung keinerlei konjugative Stabilisierung (durch partielle Ladungsdelokalisierung) erreicht werden kann. In der Tat erhält man nach aufeinanderfolgender Behandlung mit Pentylnatrium und Methyljodid die zwei Produkte **3** und **4** (*E*-Konfiguration jeweils vermutet, aber nicht gesichert). Beide sind aus einem

10-Camphenylnatrium hervorgegangen, das eine durch Halogen/Metall-Austausch, das anderer durch C,C-Kondensation mit dem Methyljodid. Die Gesamtausbeute beträgt 33% mit Pentylsodium alleine (vgl. [9]), 68% mit Pentylsodium in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Kalium-*t*-butylalkoholat (3:4 jeweils 1:1)³⁾. Trimethylsilylmethyl-kalium sowie alkoholat-aktiviertes Butyllithium bleibt dagegen ohne jede Wirkung!



Um zu verallgemeinerungsfähigen Aussagen zu gelangen, haben wir weitere Substrate in den Metallierungsvergleich einbezogen: Nortricyclen⁴⁾, von dem bekannt war, dass es sich mit Pentylsodium nur schleppend und in geringem Ausmass (5% Carbonsäure **5** nach 22 Tagen) umsetzt [11] (vgl. auch [12]), sodann 2-Methoxynortricyclen⁴⁾ und schliesslich Cumol, das zur Metallierung von aromatischen Ringstellungen neigt, weil seine Benzylstellung sterisch weitgehend abgeschirmt ist [13] [14]. Durch Zusatz von Kalium-*t*-butylalkoholat zum Pentylsodium lässt sich das Ergebnis der Nortricyclen-Metallierung deutlich verbessern. Mit Chlortrimethylsilan

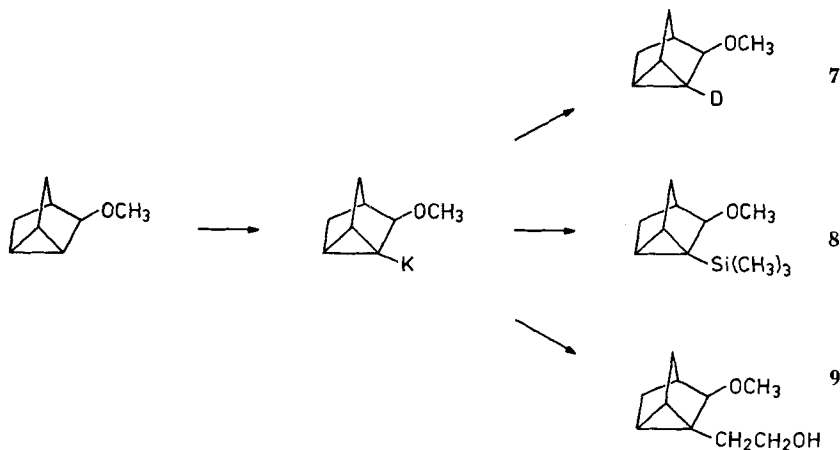


³⁾ Teilweise Metallierung der 1-Stellung von *n*-Alkenen mit endständiger Doppelbindung durch Organonatrium- und Organokalium-Verbindungen: s. [10].

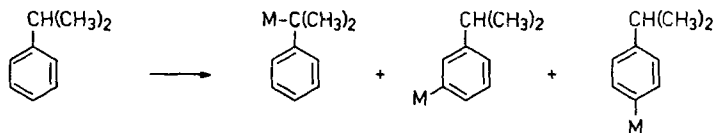
⁴⁾ Der Übersichtlichkeit halber wird im allgemeinen Teil dieser Abhandlung der Trivialname «Nortricyclen» gebraucht. Die nomenklatorisch richtige, im experimentellen Teil durchgehend verwendete Benennung lautet «Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan».

entstand das 1-Trimethylsilyl-nortricyclen (**6**) in 60% Ausbeute. Bezeichnenderweise versagt Trimethylsilylmethyl-kalium erneut als Metallierungsmittel.

Anders der Fall des Nortricyclyläthers! Hier bewähren sich alle Metallierungsreagentien gleichmässig gut. Offenbar vermag die «eingebaute» Elektronendonorguppe dank «interner Solvation» [15] den Angriff auf die Cyclopropan-Wasserstoffatome entscheidend zu erleichtern. Die Organometall-Zwischenverbindungen liefern, mit Deuteriumoxid, Chlortrimethylsilan und Oxiran die Produkte 1-Deuterio-, 1-Trimethylsilyl- und 1-(2-Hydroxyäthyl)-2-methoxy-nortricyclen (**7⁵**), **8** bzw. **9⁶**), bis zu 50%, 67% bzw. 24%.

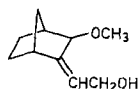


Die mit Cumol erzielten Befunde sind in der Tabelle 2 zusammengetragen. Einzig das Trimethylsilylmethyl-kalium, wenn in Tetrahydrofuran-Lösung eingesetzt, ist zur selektiven Deprotonierung der Benzylstellung befähigt. Zugabe von Methyl-



M = Li, Na oder K

- 5) Konstitutionsnachweis für **7** geführt mittels ¹³C-NMR. (Triplettaufspaltung des Signals des deuterium-tragenden Kohlenstoffatoms; vgl. z. B. [16–19]). Der Einfall, die drei verschiedenen Cyclopropanring-Kohlenstoffatome 2-substituierter Nortricyclene auf diese Weise zu unterscheiden, tauchte erstmals auf in einer Diskussion (Dez. 1973) mit Dr. B. Hawkins (damals Lausanne, jetzt Billerica, Mass.), dem wir grossen Dank schulden.
- 6) Davon zwei Drittel in Form von Folgeprodukten vorliegend, nämlich als *Z*-/*E*-isomere 2-(2-Hydroxyäthyliden)-3-methoxy-norbornane:



jodid führt zu *t*-Butylbenzol (74%). Die übrigen Reagentien leisten weniger: die Ausbeuten fallen und es treten Produktgemische auf, in welchen Abkömmlinge ringmetallierter Zwischenverbindungen, nämlich *m*- und *p*-Cymol, meist stark vorherrschen.

Tabelle 2. Umsetzung von Cumol mit verschiedenen Metallierungsmitteln und anschliessend mit Methyljodid

Metallierungs- mittel	Lösungs- mittel	Temp [°C]	Ausbeuten ^{a)}		Mengenverhältnisse ^{a)}	
			Ausgangs- material	Produkte ^{b)}	<i>t</i> -Butylbenzol/ Cymole	<i>m</i> -/ <i>p</i> -Cymol
H ₃ C(CH ₂) ₃ Li/ KOC(CH ₃) ₃	Pentan ^{c)}	25°	36% (56%)	51% (39%)	34:66 (10:90)	39:61 (35:65)
H ₃ C(CH ₂) ₃ Li/ KOC(CH ₃) ₃	Cumol ^{c)}	25°	–	23% (12%)	77:23 (78:22)	15:85 (63:37)
H ₃ C(CH ₂) ₃ Li/ KOC(CH ₃) ₃	THF ^{c)}	–48°	67% (64%)	10% (24%)	5:95 (8:92)	67:33 (68:32)
H ₃ C(CH ₂) ₄ Na	Pentan	25° ^{d)}	(–)	18% (–)	1:99 (–)	50:50 (–)
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	Pentan	25°	39% (73%)	53% (14%)	35:65 (15:85)	60:40 (70:30)
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	Cumol	25°	–	34% (31%)	86:14 (73:27)	20:80 (25:75)
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	THF	–48°	15% (46%)	74% (46%)	100:0 (99:1)	– (–)

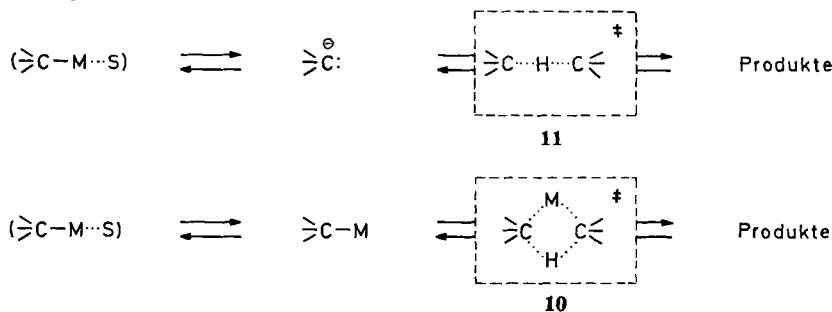
a) Nach 24 Std. Metallierungsdauer; in Klammern: nach 3 Std.

b) Identifiziert wurden *t*-Butylbenzol (durch Angriff auf die α -Stellung entstanden) sowie *m*- und *p*-Cymol (*m*- bzw. *p*-Isopropyl-toluol; Ergebnis der Ringmetallierung). Daneben traten noch in stark wechselnden Mengen andere Produkte auf, darunter Isopropyl-jodbenzole.

c) Ausserdem Hexan enthaltend, in welchem das Butyllithium gelöst war.

d) Cumol in dreifachem Überschuss eingesetzt.

Mechanistische Modellvorstellungen [20] vermögen das unterschiedliche Metallierungsverhalten zu deuten. Kationische Reaktionsauslösung ist äusserst selten und kann hier ausser Betracht bleiben. Im Gegensatz dazu kennt man zahlreiche organometallische Radikal-Reaktionen; freilich hauptsächlich nur im Bereich von Anlagerungen an Mehrfachbindungen, Umsetzungen mit Heteroelementen sowie Kondensationen mit Alkylhalogeniden. Für Ummetallierungen glauben wir, auch Radikal-Zwischenstufen weitgehend ausschliessen zu dürfen; dies um so mehr als in typischen Fällen keine CIDNP-Signale zu beobachten sind (Einwirkung von Butyllithium und Kalium-*t*-butylalkoholat auf 2-*t*-Butyl-propen oder Toluol [21]). So bleibt nur noch [20] die Wahl zwischen einem «Mehrzentren-Mechanismus» oder dem «Carbanion-Prozess». Vergleichen wir die beiden Möglichkeiten bei schematischer Darstellung:



Für beide Spielarten von Wasserstoff/Metall-Austausch muss der organo-metallische Reaktionspartner erst «zurechtgemacht» werden. Gewöhnlich ist er in eine Aggregat- oder Solvat-Struktur eingepackt. Für den Mehrzentren-Mechanismus genügt es, eine Koordinationsstelle am Metall durch (teilweise) Entaggregation, Aggregatumbildung oder Verringerung des Solvationsgrades freizulegen. (Die Preisgabe einer Wechselwirkung mit einer Nachbar- oder Solvensmolekel ist formelmässig durch den Übergang von $C-M \cdots S$ zu $C-M$ zum Ausdruck gebracht.) Der erforderliche Energieaufwand ist bescheiden; er dürfte meist in den Bereich 8–15 kcal/mol fallen. Dann folgt aber der schwierigere Teil der Aufgabe, das Zusammentreten mit dem Kohlenwasserstoff zum Übergangszustand **10**. Dazu braucht es vorab eine treibende Kraft. Sie wird aus der CH-Acidität des Substrats bezogen. So verhältnismässig «saure» Verbindungen wie Acetylene müssen sich daher besonders gut zur Ausbildung eines Übergangszustandes **10** eignen; ja es gibt Anzeichen, wonach sie mit Acetyliden zu haltbaren Wasserstoff-Brücken-Assoziaten zusammentreten [22]; diese wären stabile Anschauungsstücke für Übergangszustände der Art **10**. In der Tat gelingt der Wasserstoff/Metall-Austausch zwischen Acetylen und Acetylid besonders leicht (vgl. [23]). Dagegen kommt keine Ummetallierung mehr beispielsweise zwischen Benzol und Phenylnatrium zustande, wohl aber zwischen Benzol und Pentylnatrium. Zur Erzeugung sehr starker organometallischer Basen braucht es also noch stärkere Reagentien, mit anderen Worten, bedarf es eines deutlichen Aciditätsgefälles zwischen den beiden beteiligten CH-Säuren.

Wichtig ist aber auch, welche Faktoren hauptsächlich für die Acidität verantwortlich zeichnen: induktive und geometrische Effekte (CH-Bindungen mit hohem «s-Charakter»!) oder Ladungsdelokalisierung im Carbanion. Denn wenn wir fassbare Verbindungen mit «Elektronenmangelstruktur» zum Vorbild nehmen (vgl. z.B. Diboran oder Trimethylaluminium-Dimer), wird dabei den nicht am Austausch teilnehmenden Liganden eine erhebliche Verkleinerung ihrer Bindungswinkel an den Kohlenstoffatomen zugemutet. Daher vermögen Substrate mit allyl- oder benzylständigen Wasserstoffatomen ihre Mesomeriechancen in Übergangszuständen der Art **10** noch kaum auszuspielen, weil die Steilheit der von den stationären Liganden gebildeten Pyramide eine Überlappung des ungesättigten Systems mit den am Austausch mitwirkenden Elektronen empfindlich behindert. Umgekehrt sind Reaktionspartner im Vorteil, wenn sie das Metall in – stärker gewinkelter – aromatischer, olefinischer oder cyclopropanischer Stellung tragen oder aufnehmen.

Die Natur des in einem Mehrzentren-Prozess mitwirkenden Metalls spielt übrigens eine verhältnismässig untergeordnete Rolle, weil die Einflüsse gegenläufig sind. Kleine Metalle, wie Lithium, bilden kräftige Elektronenmangelbindungen (in **10**) aus, sind aber zu stark in Aggregat- und Solvat-Wechselwirkungen verstrickt. Über grosse Metalle wie Kalium lässt sich ohne viel Mühe verfügen; sie tragen jedoch auch nur wenig zur Stabilisierung eines Übergangszustandes **10** bei. Wie die Erfahrung lehrt, erreicht man mit Organonatrium-Reagentien häufig den bestmöglichen Ausgleich der widerstreitenden Eigenschaften.

Der Übergangszustand **11** des Carbanion-Mechanismus ist unübertroffen günstig, was den Teilschritt der Proton-Übertragung betrifft. In wesentlichen Punkten stimmt er überein mit einem stabilen, heteroanalogen Gegenstück, dem Kaliumhydrogen(di)fluorid. Dieses Assoziat aus Fluorwasserstoff und Kaliumfluorid zeichnet

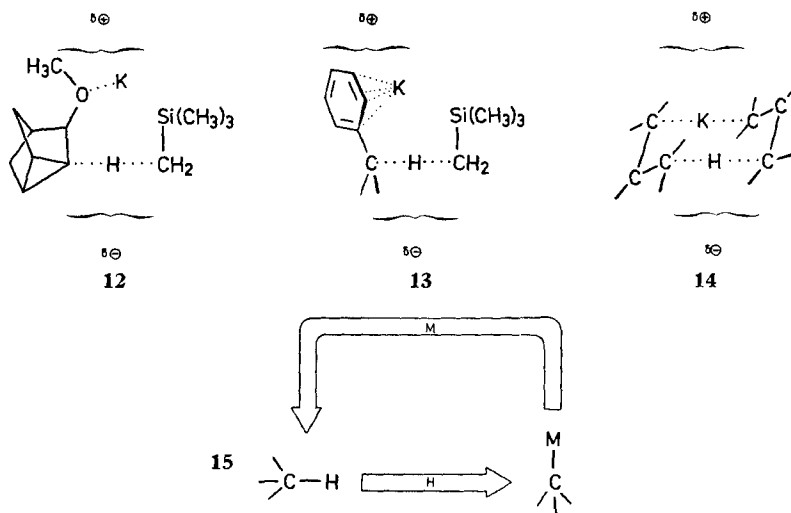
sich aus durch eine hohe Bildungsenthalpie (37 kcal/mol) und durch die Lage seines Wasserstoffatoms genau in der Mitte zwischen beiden Halogenatomen [24]. Die vermutete Elektronenverteilung in **11** bedingt wahrscheinlich eine Aufweitung der von den stationären Liganden eingeschlossenen Winkel, also eine Abflachung der so geschaffenen Pyramide im Vergleich zu der Gestalt der entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Planare, ladungsdelokalisierte Carbanionen sollten sich daher besonders leicht bilden oder umwandeln können, wenn die Reaktion über Übergangszustände der Art **11** abgewickelt wird⁷⁾. Schwierig ist nur, sie aus ihren organometallischen Vorstufen freizusetzen.

Selbst so ausgeprägt mesomeriefähige Organometalle wie Pentadienyl-kalium, Diphenylmethyl-lithium oder Fluorenyl-natrium liegen in Tetrahydrofuran nur zu geringen Bruchteilen dissoziiert vor, hauptsächlich hingegen in Form von Kontaktpaaren [25]. Jedoch ist deren Umwandlung in (solvensgetrennte) Ionenpaare leicht erschwänglich; und diese stehen freien Carbanionen an Reaktivität kaum nach. Es ist also vernünftig, den genannten Reagentien Ummetallierungsmechanismen nach der Art des «Carbanion-Prozesses» zuzuschreiben. Andererseits rechtfertigt nichts die Annahme, auch das Trimethylsilylmethyl-kalium reagiere als Ionenpaar oder gar in dissoziierter Form. Wäre dem so, müsste das Trimethylsilylmethyl-lithium wegen seines ungleich höheren Gewinnes an Solvationsenergie dem Kalium-Derivat klar den Rang ablaufen. Offenbar ist jedoch das Trimethylsilylmethyl-kalium⁸⁾ unter den bekannten Metallierungsmitteln das basischste, energiereichste, mit dem grössten «chemischen Potential» ausgestattete, dem es noch gelingt, die entscheidenden Merkmale des «Carbanion-Prozesses» nachzuahmen: die vom Metall ungestörte Wasserstoff-Übertragung zwischen zwei carbanionoiden Zentren. Im Gegenteil zum Wasserstoff bewegt sich das Metall. Während das eine Teilchen direkt sein Ziel ansteuert und dabei in einem Bereich mit Elektronenüberschuss eingefangen bleibt, erreicht das andere seinen neuen Bindungspartner auf Umwegen und schafft dabei Zonen positiver Aufladung. Die Übergangszustände **12** (Metall/Wasserstoff-Austausch am 2-Methoxy-nortricyclen, s. S. 456), **13** (Angriff auf die α -Stellung des Cumols, s. S. 456) und **14** (Ummetallierung, zwischen Allylkalium und Propen ablaufend) sowie das verallgemeinerte Übertragungsschema **15** widerspiegeln diesen Sachverhalt.

Wir erkennen also – zumindest umrisshaft – eine Mechanismus-Mixtur, die aus einer Paarung von Carbanion- mit Mehrzentren-Prozess hervorgegangen ist. Diesem

7) In der Tat vermögen Organokalium-Verbindungen vom Allyltyp (etwa Isobutenyl-kalium) mit ihren konjugaten CH-Säuren (etwa Isobuten) trotz fehlenden Aciditätsgefälles ($\Delta pK_a = 0$) in Tetrahydrofuran schon bei -30° Ummetallierungen einzugehen (*J. Hartmann*, unveröffentlicht).

8) Die Ausnahmestelle dieses Reagens lässt sich folgendermassen deuten: Trimethylsilyl-Gruppen sind – vermutlich durch *d*-mesomere Betätigung – in der Lage, einen in Nachbarestellung angehäuften Ladungsüberschuss zu stabilisieren [26]. Die Wechselwirkung reicht gerade aus, um die kurzzeitige Freilegung von Carbanionen in Übergangszuständen zu gewährleisten. Jedoch im Gegensatz etwa zum Einfluss eines *p*-mesomer delokalisierenden Liganden wie Phenyl oder eines elektronegativeren Elementes der zweiten Langperiode wie Chlor bleibt die Wechselwirkung schwach genug, um die Carbanion-Basizität nicht entscheidend herabzusetzen. Das analoge 2,2-Dimethyl-1-propyl-kalium («Neopentyl-kalium») ist – wie Tabelle 3 lehrt – sichtlich weniger leistungsfähig.



strukturell verwandt, weil das Metall niemals durch das Lösungsmittel von der organischen Rumpfmolekel abgedrängt wird, sondern immer «Tuchföhlung» hält, jenem elektronisch gleichwertig, weil der Wasserstoff, vom Metall ungestört, zu einem Quasi-Carbanion hinüberwechselt. Man könnte von einem «side-step-Mechanismus» sprechen, denn er ist gekennzeichnet durch ein vorübergehendes «Wegpendeln» des Metalls vom angestammten Kohlenstoffatom im Stadium der Wasserstoff-Übertragung.

Man mag den Wert langatmiger und ausgeklügelter mechanistischer Überlegungen mit Fug und Recht bezweifeln. Zumal der Verdacht besteht, es handle sich meistens nur um «Deutungen im nachhinein», gestützt auf Modellvorstellungen, deren Mehrdeutigkeit es erlaubt, sie jedem Ereignis anzupassen. Dieser Argwohn wäre im vorliegenden Fall unzutreffend. Alle wesentlichen Teile der hier mitgeteilten Arbeit, einschliesslich der im Widerspruch zur Literatur ausgebliebenen Umsetzungen [3], waren anhand der früher getroffenen Ableitungen [20] vorhergesagt worden, ehe sie das Experiment bestätigte. Ein Gesichtspunkt lässt sich, dies sei eingeräumt, gegenwärtig nur sehr unvollkommen erfassen: alle mit Aggregationstendenz und Phasenverhalten zusammenhängenden Einflüsse. Zeugnis davon legt der experimentelle Teil ab, der beispielsweise die Rührgeschwindigkeit als eine für den Reaktionsablauf kritische Grösse zu erkennen gibt. Gewiss kann man auch Schwerlöslichkeit irgendwie auf elektronische Effekte zurückführen. Nur sind die Zusammenhänge im Einzelfall mitunter schwer zu durchschauen.

Diese Arbeit erfreute sich der finanziellen Unterstützung durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Bern (Projekte 2.0530.73 und 2.293.74). Mit Spenden halfen in verdankenswerter Weise ferner die *BASF AG*, Ludwigshafen, die *SHELL AG*, Zürich, und insbesondere die *ROUSSEL UCLAF S.A.*, Romainville.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise: s. [5] [27].

Organometallische Reagentien: *n*-, *s*- und *t*-Butyllithium von *Metallgesellschaft AG*, D-6 Frankfurt, bezogen; Kalium-*t*-butylalkoholat bei *Dynamit Nobel AG*, D-5210 Troisdorf; *n*-Pentyl-

natrium [28] (mit Hochtourenrührwerk «Tornado» ET 20 der Maschinenbau GmbH, D-783 Emmendingen); Cumyl-kalium [29]; Trimethylsilylmethyl-lithium [30]; Trimethylsilylmethylkalium [31]; 2,2-Dimethyl-1-propyl-kalium («Neopentyl-kalium») aus Bis(2,2-dimethyl-1-propyl)quecksilber (erhalten aus 2,2-Dimethyl-1-propyl-magnesiumbromid und Quecksilber(II)-chlorid; Ausb. 80%; Sdp. 59–61°/3 Torr) und Kalium/Natrium-Legierung in Anlehnung an Vorschriften zur Herstellung von Methylkalium [32].

1. Umsetzungen mit Cyclohexen. – a) 2(2-Cyclohexen-1-yl)-äthanol (**1**). Zu einer Suspension von 5,6 g (50 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat in 50 ml Cyclohexen wurden bei 0° 48 ml einer 1,05 M Lösung von *s*-Butyllithium (50 mmol) in Isopentan während 20 Min. getropft. Nach 24 Std. Rühren bei 25° wurde mit 2,7 ml (55 mmol) Äthylenoxid in 10 ml Pentan versetzt, noch 30 Min. bei 25° gerührt, mit 20 ml Wasser behandelt und die organische Phase abgetrennt. Nach Ausschütteln der wässrigen Schicht mit Äther (3 × 10 ml) sowie Trocknen und Eindampfen der vereinigten organischen Auszüge blieb ein Öl zurück, das bei Sdp. 71–73°/2 Torr überdestillierte; Ausb. 4,9 g (77%). – MS. (*m/e*): 126 (2%, *M*⁺); 80 (100%). – IR.: 3320 *s*, O–H; 1650 *w*, C=C; 1050 *s* und 1010 *s*, C–O; 720 *m*, –CH=CH–, *cis*. – ¹H-NMR.: 5,58 (*s*, 2 olefin. H); 3,87 (*s*, Hydroxyl); 3,60 (*t*, *J* = 6,5, Methylen an O); 2,0 (*m*, Methylen und Methin, allylständig); 1,6 (*m*, 3 × nicht allylständiges Methylen).

C₈H₁₄O (162,2) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 76,07 H 11,07%

b) Das Produkt **1** entstand auch aus 2-Cyclohexen-1-yl-magnesiumbromid und Äthylenoxid (13% Ausb.).

c) Die Metallierung von Cyclohexen mit Trimethylsilylmethylkalium ist bereits beschrieben [6]. Die Umsetzungen mit den übrigen Metallierungsmitteln wurden im 10-mmol-Maßstab ausgeführt. Nach Zugabe von 15 mmol Äthylenoxid in 2 ml Pentan bei 0° folgte die Hydrolyse (10 ml Wasser), das Sättigen der wässrigen Phase mit Kochsalz, das Abtrennen der organischen Lösung, das Versetzen mit einer bekannten Menge 1-Octanol (als «innerer Standard») und die gas-chromatographische Analyse (2 m, 20% C-20-M*, 10 Min. 100°, dann 6°/Min.-Anstieg auf 200°).

2. Umsetzungen mit 3-Methyl-1-buten. – a) Eine Vorschrift zur Metallierung des Olefins mit Trimethylsilylmethylkalium und zur Abwandlung des Zwischenproduktes mit Äthylenoxid ist bereits veröffentlicht [6]. Wie anschließende Reihenversuche zeigten, bilden sich die beiden isomeren Produkte 3,3-Dimethyl-4-penten-1-ol (**2a**) und 5-Methyl-4-hexen-1-ol (**2b**) in Mengenverhältnissen, die je nach Bedingungen – etwa Konzentration des Olefins – stark wechseln.

b) Über weitere Versuche unter geänderten Reaktionsbedingungen und mit anderen Metallierungsmitteln (*s*-Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*t*-butylalkoholat, 2,2-Dimethyl-1-propyl-kalium) unterrichtet Tab. 3.

3,4-Dimethyl-4-penten-1-ol (**A**). – MS. (*m/e*): 114 (2,7%, *M*⁺); 96 (3,4%); 81 (57%); 70 (88%); 55 (80%); 41 (100%). – IR.: 3330 *s*, O–H; 1645 *m*, C=C; 1050 *s*, C–O; 890 *s*, >C=CH₂. – ¹H-NMR.: 4,68 (*s*, 2 olefin. H); 3,50 (*t*, *J* = 6,5, Methylen, an O geb.); 2,80 (*s*, Hydroxyl); 2,32 (*hex*, *J* = 7, Methin); 1,67 (*s*, Methyl, allylständig); 1,56 und 1,52 (2 × *q*, *J* = 7, diastereotope H des inneren Methylen); 1,02 (*d*, *J* = 7, Methyl).

C₇H₁₄O (114,2) Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 74,04 H 12,55%

4-Methyl-4-hexen-1-ol (**B**). – MS. (*m/e*): 114 (24%, *M*⁺); 55 (100%). – IR.: 3300 *s*, O–H; 1645 *m*, C=C; 1050 *s*, C–O; 810 *w*, >C=CH–. – ¹H-NMR.: 5,20 (*q*, *J* = 6, 1 olefin. H); 3,60 (*s*, Hydroxyl); 3,55 (*t*, *J* = 6, Methylen, an O geb.); 2,0 (*m*, *t*-artig, Methylen, allylständig); 1,6 (*m*, restliches Methylen und 2 × allylständiges Methyl).

4-Äthyl-4-penten-1-ol (**C**). – MS. (*m/e*): 114 (2%, *M*⁺); 43 (100%). – IR.: 3340 *s*, O–H; 1650 *m*, C=C; 1060 *s*, C–O; 890 *s*, >C=CH₂. – ¹H-NMR.: 4,70 (*m*, schlank, 2 olefin. H); 3,55 (*t*, *J* = 6, Methylen, an O geb.); 3,20 (*s*, Hydroxyl); 2,0 (*m*, 2 × Methylen, allylständig); 1,6 (*m*, *pent*-ähnlich, anderes Methylen); 1,03 (*t*, *J* = 7, Methyl).

Gemisch aus **B** + **C** (ungefähr 1:1):

C₇H₁₄O (114,2) Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,81 H 12,48%

Tabelle 3. Umsetzung von 3-Methyl-1-buten mit verschiedenen Metallierungsmitteln und anschliessend Äthylenoxid

Metallierungsmittel ^{a)}	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Produktausbeuten [%]				
			2a	2b	A ^{b)} c)	B ^{e)} d)	C ^{e)}
H ₅ C ₂ CH(CH ₃)Li/KOC(CH ₃) ₃	Pentan	25°	14	11 ^{f)}	16	8 ^{f)}	2
(H ₃ C) ₃ CCH ₂ K	Pentan	25°	–	–	36	23	11
(H ₃ C) ₃ CCH ₂ K	THF ^{g)}	–78°	15	20	–	–	–
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	Pentan	25°	2	3 ^{h)}	44	28 ^{h)}	14 ^{h)}
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	THF ^{g)}	–78°	32	42	–	–	–
(H ₃ C) ₃ SiCH ₂ K	THF ^{g)} i)	–78°	39	19	–	–	–

a) Metallierungsdauer: in Pentan stets 24 Std., in THF (Tetrahydrofuran) stets 5 Std.

b) A = 3,4-Dimethyl-4-penten-1-ol.

c) B = 4-Methyl-4-hexen-1-ol, vermutlich Z-konfiguriert (vgl. [1]).

d) A und B leiten sich von der gleichen Zwischenverbindung ab, nämlich 2-Methyl-2-buten-1-yl-kalium [1], die durch Ummetallierung aus ursprünglich gebildetem 3-Methyl-2-buten-1-yl-kalium (von welchem 2a und 2b abstammen) hervorgegangen sein dürfte.

e) C = 4-Äthyl-4-penten-1-ol, offenbar aus 2-Äthyl-allyl-kalium entstanden.

f) Schätzwerte; wegen unvollständiger gas-chromatographischer Trennung lässt sich nur die Gesamtmenge 2b + B (19%) zuverlässig erfassen.

g) Organometall in Pentan dargestellt, Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, Rückstand mit vorgekühltem THF versetzt.

h) Schätzwerte; wegen unvollständiger gas-chromatographischer Trennung kann nur die Produktsumme 2b + B + C (45%) mengenmässig genau bestimmt werden.

i) 5 Min. vor Zugabe des Äthylenoxids mit einer äquivalenten Menge 2,5,8,15,18,21-Hexaoxa-tricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacosan («Dicyclohex-18-crown-6») versetzt.

3. Umsetzungen mit Camphen. – a) Zu einer Suspension von 70 mmol Pentyl-natrium (dargestellt nach [27]; Gehaltsbestimmung: Doppeltitration nach Hydrolyse, in einem Fall vorher mit Benzylchlorid [33] behandelt) in 100 ml Pentan wurden 9,5 g (70 mmol) Camphen in 30 ml Pentan getropft und, nach Abkühlen auf 0°, 11,2 g (100 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat gefügt. Nach 1 Std. kräftigem Rühren (20000 U/Min.) und 20 Std. Stehen bei 25° gelangten 14,2 g (100 mmol) Methyljodid bei 0° in den Ansatz. Das Gemisch wurde auf Eis (100 g) gegossen, die wässrige Phase von der organischen getrennt und mit Äther (2 × 50 ml) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Auszüge wurden gewaschen (30 ml Wasser), getrocknet und die Lösungsmittel durch eine Widmer-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand (9,9 g), auf kurzem Wege übergetrieben, enthielt laut GC. (2 m, 20% Ap-L*, 10 Min. 100°, dann 6°/Min.-Anstieg auf 210°, Nonan als «innerer Standard» in Aliquot) neben Ausgangsstoff (11% Camphen) 3-Jodmethyliden-2,2-dimethylnorbornan (3; 35%) und 3-Äthyliden-2,2-dimethylnorbornan (4; 33%). Deren Reinabtrennung gelang präp. gas-chromatographisch (2 m, 20% Ap-L, 8 Min. 140°, dann 9°/Min.-Anstieg auf 200°).

3: MS. (*m/e*): 262 (65%, M⁺); 93 (100%). – IR.: 1630 *m*; 765 *s*. – ¹H-NMR.: 5,51 (*s*, 1 olefin. H); 3,2 (*m*, H–C(4), allylständig); 2,2 (*m*, H–C(1)); 1,9–1,3 (*m*, br., 3 × Methylen); 1,07 (*s*, 2 × Methyl).

C₁₀H₁₅I (262,1) Ber. C 45,80 H 5,77% Gef. C 45,90 H 5,82%

4: MS. (*m/e*): 150 (31%, M⁺); 135 (100%). – IR.: 1675 *w*, C=C; 815 *m*, >C=CH–. – ¹H-NMR.: 4,91 (*q*, *J* = 6,5, 1 olefin. H); 2,9 (*m*, H–C(4), allylständig); 1,6 (*m*, br., H–C(1) + 3 × Methylen); 1,58 (*d*, *J* = 6,5, Methyl); 0,99 + 0,96 (2 × *s*, 2 × Methyl).

C₁₁H₁₈ (150,3) Ber. C 87,93 H 12,07% Gef. C 88,28 H 12,04%

Es stellte sich bei diesem Ansatz als wesentlich heraus, das Methyljodid tropfenweise (während 15 Min.) zuzugeben und unterdessen sowie weitere 30 Min. hochtourig zu rühren. Bei blossem Mischen mit Hilfe eines Magnetmotors erhielt man neben 50% 3 lediglich 16% 4.

b) Wurde das Kalium-*t*-butylalkoholat weggelassen, entstanden höchstens 16% **3** und 17% **4**. Mit Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*t*-butylalkoholat oder Trimethylsilylmethyl-kalium wurde das Camphen nahezu vollständig zurückgewonnen; weder **3** noch **4** liessen sich nachweisen.

4. Umsetzungen mit Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan («Nortricyclen») und seinem **3-methoxy-substituierten Derivat**. – a) Eine Suspension von 20 mmol Pentylnatrium in 40 ml Pentan wurde bei 25° mit 1,9 g (20 mmol) Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan [34] und 2,2 g (20 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat versetzt. Nach 24 Std. Rühren wurden 3,2 ml (25 mmol) Chlortrimethylsilan während 10 Min. zugetropft, das Rühren noch 30 Min. lang fortgesetzt und alsdann mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeeengt (*Widmer*-Kolonne), der Rückstand destilliert. Die im Siedebereich 52–55°/17 Torr (2,5 g) übergegangene Fraktion enthielt noch etwas Tricycloheptan und bestand hauptsächlich aus 1-Trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**6**). Präparative GC. (6 m, 20% Ap-L*, 100°, mit 8°/Min.-Anstieg bis 150°; 6 m, 20% BDS, 90°) ermöglichte die Reinabtrennung. Anhand eines Aliquots der unbehandelten Reaktionsmischung liess sich die Gesamtausbeute gas-chromatographisch (2 m, 20% Ap-L*, 80°, mit 8°/Min.-Anstieg bis 200°, Nonan als «innerer Standard») bestimmen: 60% **6**, daneben noch 40% Tricycloheptan. – MS. (*m/e*): 166 (17%, *M*⁺); 151 (100%). – ¹H-NMR.: 1,97 (*m*, H–C(4), Brückenkopf); 1,1 (*m*, 3 × Methylen + H–C(2) und H–C(6)); – 0,05 (*s*, 3 × Methyl). – ¹³C-NMR.: 35 (C(4), Brückenkopf); 34 (C(3) und C(5)); 30 (C(7)); 15 (C(2) und C(6)); 6 (C(1)); – 2 (3 × Methyl).

C₁₀H₁₈Si (166,3) Ber. C 72,21 H 10,91% Gef. C 72,40 H 11,09%

b) In einer Lösung von 3,1 g (25 mmol) 3-Methoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan⁹⁾ in 25 ml Pentan wurden 2,8 (25 mmol) Kalium-*t*-butylalkoholat suspendiert und bei 0°, während 15 Min., 16 ml einer 1,6*M* Hexan-Lösung von Butyllithium (25 mmol) zugetropft. Es entstand eine braune Suspension. Nach 24 Std. Rühren bei 25° wurden 6 ml (0,3 mol) schweres Wasser (D₂O, D-Gehalt ~99,7%) eingespritzt. Die gewaschene (2 × 15 ml Wasser) und getrocknete organische Phase wurde eingedampft (*Widmer*-Kolonne). Im Siedebereich 77–78°/60 Torr gingen 2,5 g über. Die Flüssigkeit enthielt 3-Methoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan und das 2-deuterierte Derivat (**7**) im ungefähren Verhältnis 1:2. – MS. (*m/e*)¹⁰⁾: 126 (12%); 125 (48%); *M*⁺ [*d*₁]; 124 (28%); *M*⁺ [*d*₁]-H und *M*⁺ [*d*₀]); 123 (6,1%); 111 (4,7%); 110 (35%); 109 (46%); 94 (47%); 93 (100%); 92 (100%); 91 (42%). – ¹³C-NMR. (vgl. [37]): 86 (C(3), sauerstoff-geb.); 56 (C des Methoxyls); 32 (C(4)); 30,5 (C(7)); 29,5 (C(5)); 14 (C(2), auf ein Drittel der üblichen Signalintensität geschwächt); 13 (C(1)); 11 (C(6)).

c) Ein gleichartiger Ansatz wurde im 50 mmol-Maßstab ausgeführt und dann, statt mit schwerem Wasser, bei –78° mit 80 ml Tetrahydrofuran und 3 ml (0,06 mol) Äthylenoxid versetzt. Es folgten: langsames Aufwärmen auf 25°, weiteres Rühren 30 Min. bei 25°, Hydrolyse mit 50 ml Wasser, Ausschütteln der wässrigen Phase mit Äther (3 × 50 ml), Trocknen und Eindampfen der vereinigten organischen Auszüge. Eine Destillation lieferte 1,9 g eines Gemisches, Sdp. 135–138°/17 Torr, aus welchem 2-(2-Hydroxyäthyl)-3-methoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**9**) durch präp. GC. (3 m, 20% C-20-M*, 175° → 200°) rein abgetrennt werden konnte. – MS. (*m/e*): 168 (14%, *M*⁺); 137 (100%). – IR.: 3300 *s*, OH. – ¹H-NMR.: 3,67 (*s*, Hydroxyl); 3,51 (*t*, *J* = 6, Methylen, an O geb.); 3,28 (*s*, Methoxyl); 3,24 (*m*, *s*-artig, Methin, an O geb.); 2,1 (*s*, Methin, Brückenkopf); 1,7 (*m*, 3 H, darunter Methylen der Seitenkette); 1,3 (*m*, 3 H); 1,07 (*m*, *s*-artig, 2 × Methin, Dreiring).

C₁₀H₁₆O₂ (168,2) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,08 H 9,75%

Die genauen Ausbeuten liessen sich anhand eines Aliquots des Reaktionsgemisches, wie vor der Destillation erhalten, gas-chromatographisch (2 m, 20% C-20-M*, 80°, mit 8°/Min.-Anstieg

⁹⁾ Hergestellt aus Norbornadien durch Anlagerung von Essigsäure [35], Trennung des 3-Acetoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans (Sdp. 80–84°/17 Torr; Ausb. 25%) von begleitendem *exo*-5-Acetoxy-2-norbornen durch Destillation durch eine 90bödige Kolonne (*Fischer-Verfahrenstechnik*, Modell HMS 500), Hydrolyse zum 3-Hydroxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan ([36]; Ausb. 88%) sowie dessen Behandlung mit Natriumhydrid und Methyljodid 24 Std. lang in siedendem Tetrahydrofuran (Sdp. 79–80°/65 Torr; Ausb. 88%).

¹⁰⁾ Nichtdeuteriertes 3-Methoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan: 126 (0,4%); 125 (5,7%); 124 (63%); 123 (18%); 111 (0,2%); 110 (4,6%); 109 (70%); 94 (3%); 93 (39%); 92 (100%); 91 (86%).

auf 210°, 1-Heptanol als «innerer Standard») bestimmen: 8% **9**, 29% Ausgangsverbindung (Methoxy-tricycloheptan) sowie zwei Folgeprodukte (12% und 4%). Sie erwiesen sich als die beiden stereoisomeren 2-(2-Hydroxyäthyliden)-3-methoxy-norbornane.

Z-Isomer (vorherrschende Komponente). – MS. (*m/e*): 168 (1,9%, *M*⁺); 137 (100%, *M*⁺ – OCH₃); 136 (3,8%); 109 (43%); 108 (10%). – IR.: 3300_s, O–H. – ¹H-NMR.: 5,55 (*t*, *J* = 7, 1 olefin. H); 4,13 (*d*, *J* = 7, mit Feinstruktur, Methylen, an O geb.); 4,0 (*m*, Methin, an O geb.); 3,36 (*s*, Methoxyl); 3,0 (*m*, wie br. *s*, Methin, Brückenkopf der Doppelbindung benachbart); 2,73 (*s*, Hydroxyl); 2,6 (*m*, Methin, anderer Brückenkopf); 1,7–1,3 (*m*, 3 × Methylen). – ¹³C-NMR.: 148 (C(2)); 121 (anderer olefin. C, exocyclisch); 84 (C(3)); 60 (C des Hydroxymethyls); 57 (C des Methoxyls); 40 (C(1)); 38 (C(7)); 35 (C(4)); 30 (C(6)); 19 (C(5)).

C₁₀H₁₆O₂ (168,2) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,35 H 9,76%

E-Isomer. – MS. (*m/e*): 168 (4,1%, *M*⁺); 137 (100%, *M*⁺ – OCH₃); 136 (34%); 109 (52%); 108 (49%). – IR.: 3300_s, O–H. – ¹H-NMR.: 5,74 (*t*, *J* = 7, 1 olefin. H); 4,0 (*m*, Methylen, an Hydroxyl geb., und Methin, an Methoxyl gebunden); 3,34 (*s*, Methoxyl); 3,18 (*s*, Hydroxyl); 2,6 (*m*, 2 × Methin, Brückenköpfe); 1,7–1,3 (*m*, 3 × Methylen).

d) Zu einem gleichartigen Ansatz, im 100-mmol-Maßstab ausgeführt, tropfte man bei 0° rasch 13,0 g (120 mmol) Chlortrimethylsilan, in 20 ml Pentan gelöst, liess noch 15 Min. lang rühren und goss 50 ml Wasser ein. Die organische Phase wurde gewaschen (2 × 50 ml Wasser), getrocknet und eingeengt (*Widmer*-Kolonne). Im Siedebereich 83–86°/17 Torr gingen 15,0 g 3-Methoxy-2-trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**8**) über, noch geringfügig mit der nicht-silylierten Ausgangsverbindung verunreinigt. Die präp. GC. (2 m, 20% Ap-L, 140°) besorgte die Nachreinigung. – MS. (*m/e*): 196 (16%, *M*⁺); 89 (100%). – ¹H-NMR.: 3,25 (*m*, *s*-artig, Methin, an O geb.); 3,19 (*s*, Methoxyl); 2,02 (*m*, *s*-artig, aber br., Methin, Brückenkopf); 1,70 (*d* × *t*, *J* = 10 und 1,5, H an Brücke, *syn* zu Methoxyl, «W-Kopplung»); 1,2 (*m*, H an Brücke, *anti* zu Methoxyl + anderes Methylen); 1,10 (*m*, *s*-artig, 2 × Methin, Dreiring); – 0,06 (*s*, 3 × Methyl). – ¹³C-NMR.: 89 (C(3)); 56 (C von Methoxyl); 32 (C(4)); 31 (C(7)); 30 (C(5)); 18 (C(1)); 16 (C(6)); 11 (C(2)); – 2 (3 × C von Methyl).

C₁₁H₂₀OSi (196,4) Ber. C 67,28 H 10,27% Gef. C 67,33 H 10,23%

Anhand eines Aliquots des noch nicht destillierten Reaktionsgemisches liess sich gas-chromatographisch (2 m, 20% Ap-L*, 80 → 200°, Nonan als «innerer Standard») die unverfälschte Produktzusammensetzung ermitteln: 67% **8** und 24% Ausgangsverbindung (Methoxy-tricycloheptan).

e) Eine Suspension von 2,6 mmol Trimethylsilylmethyl-kalium wurde mit 0,63 g (5,1 mmol) 3-Methoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan versetzt, 24 Std. bei 25° geführt und bei 0° mit 1,0 ml (7,9 mmol) Chlortrimethylsilan behandelt. Die Aufarbeitung folgte dem im voranstehenden Abschnitt beschriebenen Beispiel. Laut GC. waren 58% **8** entstanden; 38% Methoxy-tricycloheptan lagen unverändert vor. Lief die Metallierung in Tetrahydrofuran ab (5 Std. – 48° oder 24 Std. – 48°), fiel die Ausbeute an **8** auf 24% bzw. 18% zurück.

f) Ein ähnlicher Ansatz mit 4,9 mmol Pentylatrium als Metallierungsmittel (24 Std. 25°) lieferte 67% **8**; daneben traten nur noch 4% Methoxy-tricycloheptan auf. Zugabe von Kalium-*t*-butylalkoholat erwies sich hier als nachteilig: neben 16% Methoxy-tricycloheptan liessen sich nur 53% **8** nachweisen.

5. Umsetzungen mit Cumol¹¹⁾. – a) 12,0 g (100 mmol) Cumol wurden innerhalb 15 Min. zu einer Suspension von 70 mmol Pentylatrium in 100 ml Pentan bei 0° getropft. Nach 24 Std. Rühren bei 25° wurden 7,5 ml (0,12 mol) Methyljodid zugegeben, noch weitere 30 Min. gerührt und schliesslich tropfenweise und unter Eiskühlung mit 5 ml Methanol versetzt. Die Mischung wurde mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen, getrocknet und eingeengt (*Widmer*-Kolonne). Der Rückstand enthielt Decan (durch *Wurtz*-Kondensation aus 1-Chlorpentan bei der Herstellung des Pentylatriums), Cumol und Cymol (18% Ausb. laut GC.: 2 m, 20% Ap-L*, 100°, mit 8°/Min.-Anstieg bis 200°, Tridecan als «innerer Standard») in einem von dem rohen Reaktionsgemisch

¹¹⁾ Mitbearbeitet von Chemotechn. M. Stähle.

abgezwigten Aliquot). Der Cymol-Anteil, präp. gas-chromatographisch (3 m, 20% Ap-L*, 120°) abgetrennt, bestand aus dem *m*- und *p*-Isomer im Verhältnis 55:45. Diese Festlegung beruht auf Vergleich der Retentionszeiten mit authentischem Material, ¹H-NMR.-Spektren (aromat. H des *m*-Cymols: *m*, des *p*-Cymols: *s*) sowie IR.-Spektren (Aus-der-Ebene-Schwingung der aromat. H des *m*-Cymols: 780 und 700 cm⁻¹, des *p*-Cymols: 810 und – schwach – 715 cm⁻¹).

b) Die Reihenversuche mit anderen Metallierungsmitteln und bei veränderten Reaktionsbedingungen, wie in Tab. 2 zusammengestellt, wurden im 3-mmol-Maßstab durchgeführt und gas-chromatographisch ausgewertet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Rauchschnalbe & M. Schlosser, *Helv.* 58, 1094 (1975).
- [2] A. A. Morton, J. B. Davidson, T. R. P. Gibb, E. L. Little, E. F. Clarke & A. G. Green, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2250 (1942).
- [3] R. A. Finnegan, *Tetrahedron Letters* 1963, 429.
- [4] M. Schlosser & J. Hartmann, *Angew. Chem.* 85, 544 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 439 (1973).
- [5] M. Schlosser, J. Hartmann & V. David, *Helv.* 57, 1567 (1974).
- [6] Kurzzitt.: J. Hartmann & M. Schlosser, *Synthesis* 1975, 328.
- [7] L. Lochmann & D. Lím, *J. organomet. Chemistry* 28, 153 (1971).
- [8] A. A. Morton & R. A. Finnegan, *J. Polymer. Sci.* 38, 19 (1959).
- [9] R. A. Finnegan & R. S. McNeas, *J. org. Chemistry* 29, 3241 (1964).
- [10] C. D. Broaddus, T. J. Logan & T. J. Flautt, *J. org. Chemistry* 28, 1174 (1963).
- [11] R. A. Finnegan & R. S. McNeas, *J. org. Chemistry* 29, 3234 (1964).
- [12] E. J. Lanpher, L. M. Redman & A. A. Morton, *J. org. Chemistry* 23, 1370 (1958).
- [13] A. A. Morton & I. Hechenbleikner, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2599 (1936).
- [14] R. A. Benkeser & T. V. Liston, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3221 (1960).
- [15] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer Verlag, Heidelberg 1973, 124.
- [16] D. E. Dorman & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1355 (1970).
- [17] A. S. Perlin, B. Casu & H. J. Koch, *Canad. J. Chemistry* 48, 2596 (1970).
- [18] R. H. Martin, J. Moriau & N. Defay, *Tetrahedron* 30, 179 (1974).
- [19] E. Breitmaier, *Chimia* 28, 120 (1974).
- [20] *Lit.* [15], S. 107ff.
- [21] M. Stähle, J. Hartmann & M. Schlosser, unveröffentlichte Versuche.
- [22] J. Kríž, M. J. Beneš & J. Peška, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.* 32, 398 (1967); A. J. Kresge & A. C. Lin, *Chem. Commun.* 1973, 761; A. J. Kresge, *Accounts chem. Res.* 8, 354 (1975).
- [23] *Lit.* [15], S. 111–112.
- [24] G. C. Pimentel & R. D. Spratley, *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, Holden-Day Inc., San Francisco 1970, S. 220–222.
- [25] *Lit.* [15], S. 36ff.
- [26] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes & D. R. M. Walton, *J. organometal. Chemistry* 24, 529 (1970); O. W. Steward, J. S. Johnson & C. Eaborn, *J. organometal. Chemistry* 46, 97 (1972).
- [27] J. Hartmann, R. Muthukrishnan & M. Schlosser, *Helv.* 57, 2261 (1974).
- [28] M. Schlosser, in: W. Foerst (Hsg.), *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band V, S. 267; *Newer Methods in Preparative Organic Chemistry*, Vol. 5, p. 299; Verlag Chemie, Weinheim 1967 bzw. 1968.
- [29] K. Ziegler & H. Dislich, *Chem. Ber.* 90, 1107 (1957).
- [30] L. H. Sommer, R. A. Murch & F. A. Mitch, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1619 (1954).
- [31] A. J. Hart, D. H. O'Brien & C. R. Russell, *J. organometal. Chemistry* 72, C19 (1974).
- [32] W. Schlenk & J. Holtz, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 50, 262 (1917); W. H. Carothers & D. D. Coffman, *J. Amer. chem. Soc.* 51, 588 (1929).
- [33] D. Braun, H. Cherdron & W. Kern, *Praktikum der Makromolekularen Organischen Chemie*, Hüthig Verlag, Heidelberg 1966, S. 134–136.

- [34] *L. Friedman & H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. *83*, 3159 (1961); *A. Nickon & N. H. Werstiuk*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 4543 (1966).
[35] *M. Hanack & W. Kaiser*, Liebigs Ann. Chem. *657*, 12 (1962).
[36] *J. Meinwald & J. K. Crandall*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 1292 (1966).
[37] *E. Lippmaa, T. Pehk & J. Paasivirta*, Organic Magnetic Resonance *5*, 277 (1973), Heyden & Son, London.

**50. Résonance Magnétique Nucléaire de ^{17}O .
Aldéhydes et cétones aliphatiques : additivité des effets de
substitution et corrélation avec la ^{13}C -RMN.**

par **Claude Delseth et Jean-Pierre Kintzinger**

Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne, 2, rue de la Barre, 1005 Lausanne

(12. XI. 75)

^{17}O -NMR. Aliphatic aldehydes and ketones, additivity of substituent effects and correlation with ^{13}C -NMR. – *Summary.* The ^{17}O -chemical shifts of 9 aldehydes, 22 aliphatic and 4 alicyclic ketones, in the natural abundance FT.-NMR. spectra followed a good correlation with the ^{13}C -chemical shifts of the terminal C-atoms of corresponding methylene compounds. An additivity relation involving 6 parameters represents the ^{17}O -shifts of 28 of the measured products with a standard deviation of 2.5 ppm. The additivity parameters are discussed with respect to the modifications of the polarity of the carbonyl group induced by the hyperconjugative interaction of π and π^* orbitals with the π_{CH_3} orbitals of the alkyl substituent groups.

Introduction. – La RMN. de l'isotope 17 de l'oxygène est peu développée du fait de la faible abondance naturelle (0,037%) et de la nature quadrupolaire ($I = 5/2$) de cet isotope. *Dahn et al.* [1] ont mesuré une centaine de spectres relatifs à diverses fonctions oxygénées et en dépit des limitations expérimentales, la précision des mesures était suffisante pour laisser apparaître certaines régularités: l'oxygène lié par double liaison résonne à champs plus faible que l'oxygène lié par liaisons simples, et l'effet mésomère joue un rôle important. Par contre, le nombre limité de mesures dans une série donnée et la précision insuffisante des mesures ne permettaient pas une analyse plus fine. Dans ce qui suit, nous présentons nos résultats concernant la famille des aldéhydes et cétones aliphatiques $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$. Présentant de grandes possibilités de substitution, cette série se prête bien à l'étude des déplacements chimiques de ^{17}O en fonction de la nature des substituants. A titre de comparaison, nous avons mesuré les spectres ^{13}C -RMN. des atomes de carbone oléfiniques de certains alcènes $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ correspondants aux aldéhydes et cétones $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$. L'origine des variations de déplacements chimiques pourra être éclaircie par comparaison avec les variations observées en spectroscopie ultraviolette [2–5] et en ^{13}C -RMN. pour les groupes carbonyle [6–11] et pour les alcènes correspondants [12–15].

Appareillage. – Les spectres ^{17}O -RMN. sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Bruker* HX 90 opérant à 12,2 MHz en mode *Fourier* (ordinateur *Nicolet* BNC 12); les échantillons (liquides purs, abondance naturelle en ^{17}O) étant contenus dans des tubes tournants de 10 mm de diamètre extérieur. Le verrouillage champ-fréquence est assuré par l'intermédiaire d'une raie intense du spectre protonique de la substance étudiée. Les déplacements chimiques sont mesurés à partir du signal de H_2^{17}O acidifié, enrichi à 0,1%, contenu dans un capillaire coaxial de 2 mm de diamètre