

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 13—19
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OXIDATION METALLOORGANISCHER VERBINDUNGEN

I. ZUR OXIDATION ISOMERER DIISOBUTYLALUMINIUM-n-HEXENOLATE

GÜNTER SCHMITT

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen D 5100 Aachen, Alte Maastrichter Str. 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Juni 1975)

Summary

Oxidation of isomeric diisobutylaluminium-n-hexenolates with oxygen yields after subsequent acetolysis besides the expected hexenol acetates also hexanetriol triacetates. Their formation is explained by intramolecular epoxidation with alkylalkoxyaluminium peroxides formed during the oxidation.

Zusammenfassung

Die Oxidation isomerer Diisobutylaluminium-n-hexenolate mit Sauerstoff liefert nach Acetolyse neben den zu erwartenden n-Hexenolacetaten auch Hexantrioltriacetate. Ihre Bildung wird auf eine intramolekulare Epoxidation durch im Verlauf der Oxidation entstandene Alkyl-alkoxy-aluminiumperoxide zurückgeführt.

Einleitung

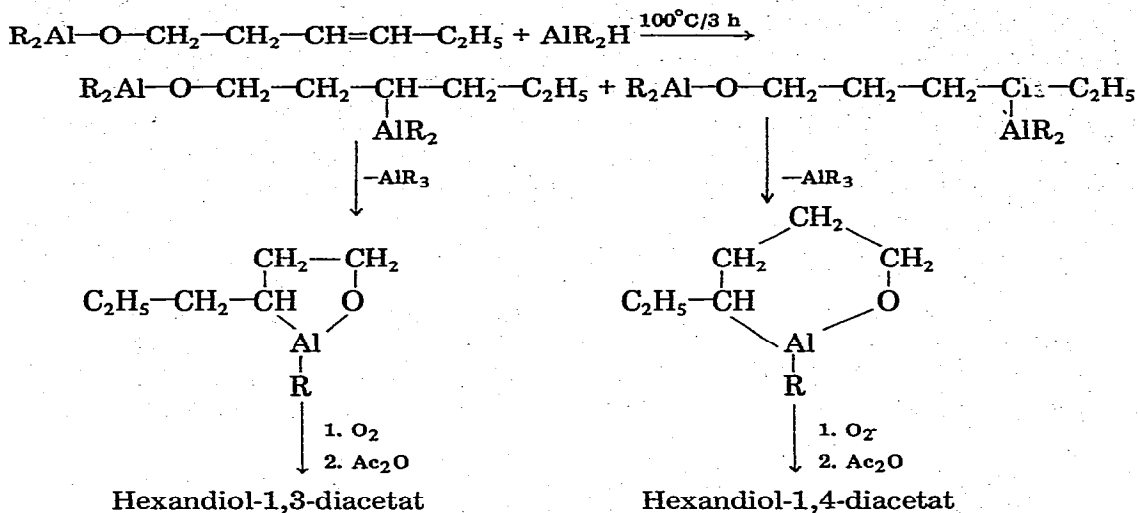
Im Verlauf unserer Untersuchungen über die durch Titanalkoholate katalysierte Hydroaluminierung isomerer n-Hexenole hatten wir festgestellt [1], dass bei der isomerisierungsfreien Addition von $\text{HAl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ an die Doppelbindung isomerer n-Hexen-x-yloxy-diisobutylaluminium-Verbindungen stets eines der beiden möglichen Additionsprodukte bevorzugt gebildet wird. So wurde z.B. durch Hydroaluminierung des Diisobutylaluminium-alkoholates des Hexen-3-ol-1 bei 100°C und einer Verweilzeit von 3 Stdn. nach anschliessender Oxidation und Acetolyse [2] ein Diacetatisomerengemisch erhalten, das zu 87% aus Hexandiol-1,3-diacetat und zu 13% aus Hexandiol-1,4-diacetat bestand. Diese Befunde konnten, in Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen von L.I. Zahkar-

TABELLE 1
 THERMOLYSE VON DIISOBUTYLALUMINIUM-n-HEXENOLATEN MIT ANSCHLIEßENDER OXIDATION UND ACETOLYSE ^a

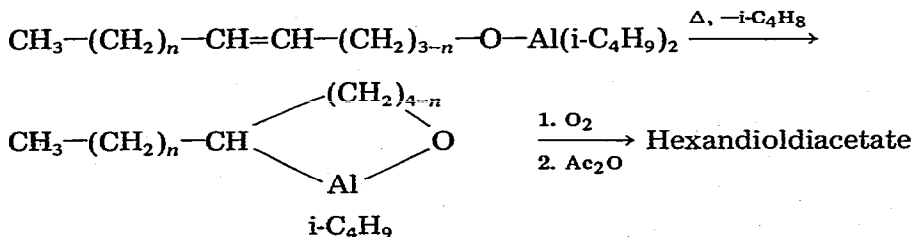
| Versuch Nr. | Erhitzungs- temperatur | Al-alkohol des | Reaktionsprodukte (%) ^b | | | | | | | | |
|-------------|---------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|----|
| | | | Hexandiol- 1,2- diacetat | Hexandiol- 1,3- diacetat | Hexandiol- 1,4- diacetat | Hexandiol- 1,5- diacetat | Hexandiol- 1,2,3- triacetat | Hexandiol- 1,3,4- triacetat | Hexandiol- 1,4,5- triacetat | C ₁₄ H ₂₆ O ₅ ^c | |
| 1/1 | 100 | Hexen-2-ol-1 | 1 | 3 | | | | 28 | | | 11 |
| 1/2 | 120 | Hexen-2-ol-1 | 1 | 3 | | | | 26 | | | 27 |
| 1/3 | 150 | Hexen-2-ol-1 | 1 | 4 | | | | 26 | | | 14 |
| 1/4 | 180 | Hexen-2-ol-1 | 1 | 5 | | | | 21 | | | 17 |
| 1/5 | 100 | Hexen-3-ol-1 | | 6 | 1 | | | | | 31 | |
| 1/6 | 120 | Hexen-3-ol-1 | | 13 | 1 | | | | | 30 | |
| 1/7 | 150 | Hexen-3-ol-1 | | 17 | 1 | | | | | 32 | |
| 1/8 | 180 | Hexen-3-ol-1 | | 20 | 3 | | | | | 34 | |
| 1/9 | 100 | Hexen-4-ol-1 | | | 1 | | 1 | | | | 1 |
| 1/10 | 120 | Hexen-4-ol-1 | | | 2 | | 1 | | | | 2 |
| 1/11 | 150 | Hexen-4-ol-1 | | | 3 | | 1 | | | | 3 |
| 1/12 | 180 | Hexen-4-ol-1 | | | 10 | | 2 | | | | 3 |

^a 0,25 Mol Diisobutylaluminium-n-hexenolat; 6 Stdn. bei Reaktionstemperatur; Oxidation und Acetolyse: s. Experimentelles. ^b Bez. auf eingeseztes Alkoholat, ermittelt aus Destillaten durch quantitative gaschromatographische Analyse mit Hexandiol-1,2,6-triacetat als innerem Standard. ^c $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.
 OAc OAc O-*i*-C₄H₉

kin und L.A. Savina bei der Hydroaluminierung von Allylalkohol bzw. Buten-3-ol-1 [3], durch das Entstehen von Aluminium-Sauerstoff-5- bzw. 6-Ringheterocyclen gedeutet werden.



Im Verlauf weiterer Untersuchungen gingen wir der Frage nach, ob die Bildung von Aluminium-Sauerstoffheterocyclen bereits allein durch Thermolyse der Diisobutylaluminium-n-hexenolate möglich ist. Für diesen Fall waren nach üblicher Aufarbeitung isomere Hexandioldiacetate im Reaktionsprodukt zu erwarten.



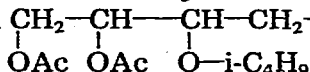
Ergebnisse und Diskussion

Die aus Diisobutylaluminiumhydrid und n-Hexenolen leicht zugänglichen Diisobutylaluminiumhexenolate wurden 6 Stdn. auf verschiedene Temperaturen zwischen 100 und 180°C erhitzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch mit Sauerstoff oxidiert, in siedendes Essigsäureanhydrid eingetragen und destillativ aufgearbeitet.

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsergebnisse führten zu einem überraschenden Resultat. Zunächst konnten im Acetolyseprodukt Hexandioldiacetate, allerdings in unerwartet geringen Mengen, nachgewiesen werden. Ihre Ausbeute (bez. auf eingesetztes Hexenolat) stieg mit Erhöhung der Erhitzungstemperatur und war bei Einsatz des aus Hexen-3-ol-1 gebildeten Aluminiumhexenolats am grössten. Dabei wurden, wie in früheren Versuchen [1], jeweils

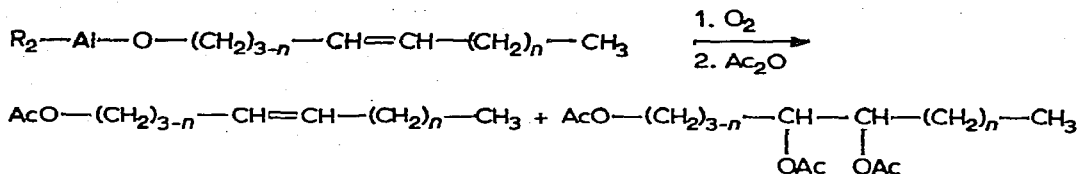
die über einen Aluminium-Sauerstoff-5- bzw. 6-Ringheterocyclus zu erklärenden Diacetatisomeren bevorzugt gebildet. Die während der Erhitzungsdauer abgespaltene Mengen Isobuten entsprach der Menge an gebildeten Diacetaten.

Wie sich jedoch aus den gaschromatographischen Analysen der Acetolyseprodukte ergab, waren neben den Diacetaten auch, abhängig vom Einsatzmaterial, höhersiedende Verbindungen entstanden, die in den Versuchen 1-8 (Tabelle 1) sogar die Hauptprodukte darstellten. Nach ihrer Isolierung durch präparative Gaschromatographie konnten sie durch Elementar- und IR-Analyse als isomere Hexantrioltriacetate charakterisiert werden. Die Aufklärung der Struktur erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich mit auf getrenntem Wege hergestellten Testsubstanzen. Auffallendes Merkmal der als 1,x,y,n-Hexantrioltriacetate zu kennzeichnenden Verbindungen war, dass die jeweils vicinalen Acetatgruppen stets an den Doppelbindungs-C-Atomen des Einsatzmaterials substituiert waren (vgl. Tabelle 1). Darüberhinaus wurde in den Produkten der Versuche 1-4 eine Substanz der Summenformel $C_{14}H_{26}O_5$ isoliert, der nach IR-, 1H -NMR und ^{13}C -NMR-Analyse sowie durch chemische Abbaureaktionen die Strukturformel



In weiteren Versuchen wurde festgestellt, dass auch dann Hexantrioltriacetate erhalten werden, wenn die Hexenolate ohne vorheriges Erhitzen lediglich mit Sauerstoff bei $0-20^\circ\text{C}$ oxidiert und anschliessend acetolysiert wurden. Die Hydrolyse der Oxidationsprodukte führte zu den entsprechenden Hexantriolen. Hexandiole bzw. Hexandioldiacetate wurden unter diesen Bedingungen nur in Spuren nachgewiesen.

SCHEMA 1



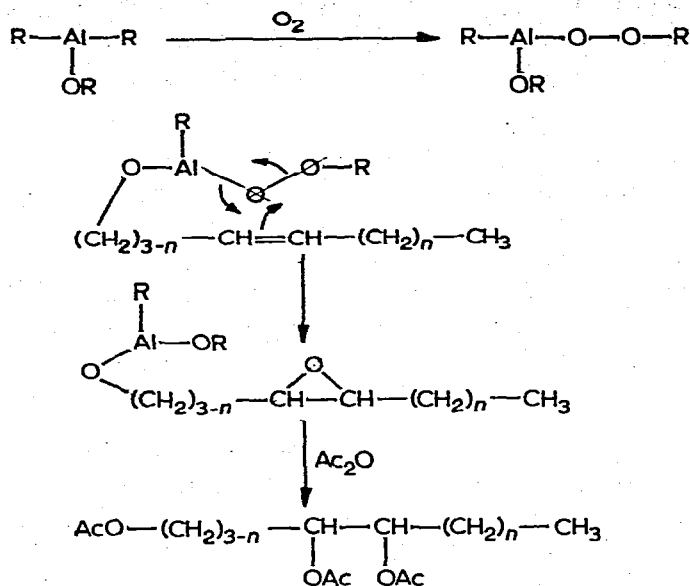
$\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$

| n | Triacetatausbeute (% d. Th.) |
|-----|---------------------------------|
| 0 | 2 |
| 1 | 27 |
| 2 | 24 ^a |

^a Daneben 10% (d. Th.) 1,2-Diacetoxy-3-isobutoxyhexan ($C_{14}H_{26}O_5$)

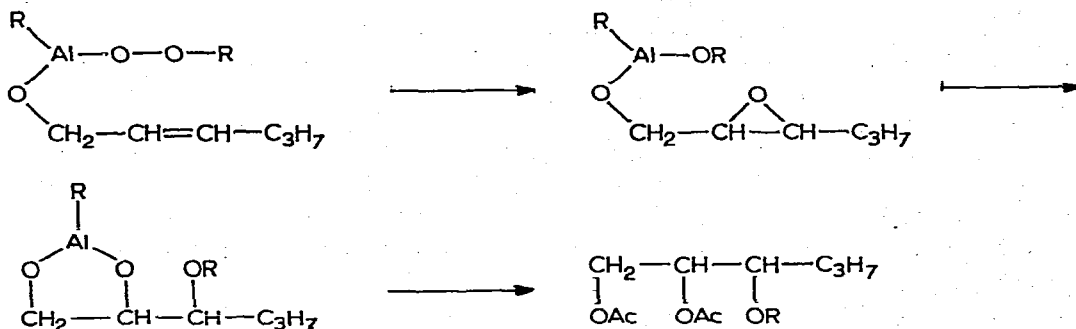
Die unerwartete Bildung von Triacetaten (Schema 1) kann nach unseren Untersuchungen nur durch eine Epoxidation der Doppelbindung durch im Verlauf der Oxidation gebildetes Alkyl-alkoxy-aluminiumperoxid [4-8] erklärt werden. Aus dem so entstandenen Exopoxid bildet sich nach Acetolyse ein Triacetat.

SCHEMA 2



Aufgrund der unterschiedlichen Triacetatausbeuten, die je nach Lage der Doppelbindung im Einsatzmaterial erhalten werden, formulieren wir einen intramolekularen Mechanismus (s. Schema 2). Dies wird auch durch Versuche gestützt, bei denen ein Gemisch, bestehend aus äquimolaren Mengen der Diisobutylaluminiumhexenolate des Hexen-2-ol-1, Hexen-3-ol-1 und Hexen-4-ol-1, oxidiert wurde. Nach Acetolyse erhielt man ein Isomerenverhältnis der Hexantrioltriacetate von 12/13/1. Einen weiteren Hinweis für einen intramolekularen Mechanismus erhielten wir aus der Struktur der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (vgl. Tab. 1), die bei der Oxidation des Diisobutylaluminiumalkoholats des Hexen-2-ol-1 isoliert wurde. Ihre Bildung lässt sich nach Reaktionsschema 3 erklären.

SCHEMA 3



$\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$

Es war bisher nicht möglich, einen eindeutigen spektroskopischen oder

chemischen Nachweis für das Entstehen von Epoxialuminiumalkoholaten zu führen. Dies ist jedoch Gegenstand laufender Untersuchungen, in denen u.a. geprüft wird, ob analoge Reaktionen auch bei anderen hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen beobachtet werden können.

Experimentelles

1. Ausgangsverbindungen und Testsubstanzen

Die Herstellung der Diisobutylaluminium-n-hexenolate erfolgte nach bereits früher beschriebener Methode [1]. Die für Vergleichszwecke synthetisierten Hexantrioltriacetate wurden durch Epoxidation von Hexen-2-ol-1, Hexen-3-ol-1 bzw. Hexen-4-ol-1 mit Perpropionsäure [9] und anschließender Acetolyse der Epoxyalkohole hergestellt.

2. Versuchsbeschreibung

Thermolyseversuche. 0.25 Mol Diisobutylaluminiumhexenolat wurden unter Argon 6 Stdn. auf Temperaturen von 100 bis 180°C erhitzt. Leichtflüchtige Produkte wurden in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen und gaschromatographisch analysiert. Nach beendeter Erhitzung wurde das Reaktionsgut nach Zugabe von 150 ml n-Octan 12 Stdn. mit reinem getrockneten Sauerstoff bei 0-20°C oxidiert. Das Oxidat wurde danach in 1.5 Mol siedendes Essigsäureanhydrid eingetragen [2] und das Gemisch unter kräftigem Rühren über Nacht am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene feinkristalline Aluminiumtriacetat abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit wenig Äther ausgewaschen; die vereinigten Filtrate wurden dann aufdestilliert und die erhaltenen Fraktionen gaschromatographisch analysiert.

Oxidationsversuche. 0.25 Mol Diisobutylaluminiumhexenolat, gelöst in 150 ml n-Octan, wurden mit reinem, getrockneten Sauerstoff bei 0-20°C oxidiert. Die Aufarbeitung des Oxidats erfolgte nach der im Vorhergehenden beschriebenen Methode.

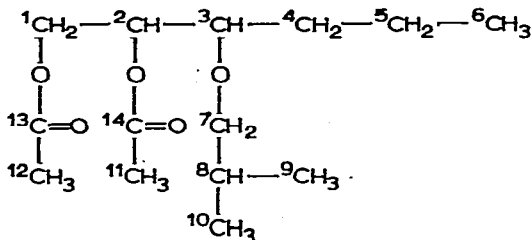
3. Analytik

Gaschromatographie und Spektroskopie. Die gaschromatographischen Analysen isomerer n-Hexandioldiacetate und Hexantrioltriacetate wurden unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Säule: 100 m × 0.5 mm ID Stahl, imprägniert mit LAC-R-446, Säulentemperatur: 160°C, Vordruck: 15 psi. Die Isolierung unbekannter Substanzen erfolgte präparativgaschromatographisch mit einem Hupe APG 402: Säule: 8 m × 2 cm ID Stahl, 20% Silicon SE 30 auf Chromosorb W, 45-60 mesh, Säulentemperatur: 200-250°C, Vordruck: 20 psi. Die IR-Spektren wurden kapillar mit einem Leitz-Gitterspektrographen III G, die NMR-Spektren mit dem 270-MHz-Gerät der Fa. Bruker-Physik AG., Typ WH 270, in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Identifizierung unbekannter Substanzen

Hexantrioltriacetate: [Gef.: C, 55.51; H, 7.88. C₁₂H₂₀O₆ (260.3) ber.: C, 55.37; H, 7.75%.] IR: 1724vs, 1366s, 1230vs, 1042c, 1020s cm⁻¹. Durch Messung der molaren Extinktion der ν(C=O) Bande konnte das Vorhandensein von drei

TABELLE 2

¹H-NMR- UND ¹³C-NMR-SPEKTREN VON 1,2-DIACETOXY-3-ISOBUTOXYHEXAN

| Beob. Zentrum | δ (¹ H) (ppm, in TMS, Lös. mittel CDCl ₃ , 270 MHz) | δ (¹³ C) (ppm, in TMS, Lös. mittel CDCl ₃ , 58.7 MHz) ^a |
|---------------|---|--|
| 1 | 4.1; 4.4 | 61.8 (t) |
| 2 | 5.1 | 77.5 (d) |
| 3 | 3.2 | 72.0 (d) |
| 4 | 1.4 | 32.9 (t) |
| 5 | 1.4 | 18.4 (t) |
| 6 | 0.9 | 13.9 (d) |
| 7 | 3.4 | 76.4 (t) |
| 8 | 1.8 | 28.7 (d) |
| 9, 10 | 0.9 | 19.1 (d) |
| 11, 12 | 2.1 | 20.2 (d) |
| 13, 14 | | 166.7; 166.3 (s) |

^a Die Klammerausdrücke bezeichnen die Multipllett-Struktur unter "off-resonance"-Bedingungen.

Acetatfunktionen sichergestellt werden. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Testverbindungen.

1,2-Diacetoxy-3-isobutoxy-hexan: [Gef.: C, 61.03; H, 9.37. C₁₄H₂₆O₅ (274.4) ber.: C, 61.29; H, 9.56%.] IR: 1737vs, 1367s, 1239vs, 1222s, 1013s, 1044s cm⁻¹. Durch Hydrolyse von C₁₄H₂₆O₅ und anschließende Perjodsäurespaltung nach Malaparde [10] wurde die 1,2-Diacetoxy-Struktur gesichert.

Dank

Ich danke Herrn Dr. W. Meltzow für die gaschromatographischen Untersuchungen sowie Herrn Dr. E. Müller und Herrn Dipl.-Chem. M. Barl für die Interpretation der IR- und NMR-Spektren.

Literatur

- 1 F. Asinger, B. Fell, S. Warwel und G. Schmitt, J. Prakt. Chem., 314 (1972) 901.
- 2 S. Warwel, G. Schmitt, B. Fell und F. Asinger, J. Prakt. Chem., 313 (1971) 1060.
- 3 L.I. Zakharkin und L.A. Savina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. Nauk, (1962) 824; Chem. Abst., 57 (1962) 12520.
- 4 K. Ziegler, F. Krupp und K. Zosel, Angew. Chem., 67 (1955) 425.
- 5 H. Hock und F. Ernst, Chem. Ber., 92 (1959) 2723.
- 6 K. Ziegler, F. Krupp und K. Zosel, Liebigs Ann. Chem., 629 (1960) 241.
- 7 A.G. Davies und C.D. Hall, J. Chem. Soc., (1963) 1192.
- 8 A.G. Davies, in D. Swern (Ed.) Organic Peroxides, Wiley, New York, Vol. II, 1971, S. 37.
- 9 K. Noweck, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1974.
- 10 L. Malaparde, C.R. Acad. Sci. Paris, 186 (1928) 382.