

ANIONENAKTIVIERUNG II

Vergleichende Übersicht über das anionenaktivierende Verhalten
makrocyklischer Polyäther bei der Umsetzung von Benzylchlorid
mit Kaliumacetat

A. Knöchel[†], J. Oehler und G. Rudolph

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Universität Hamburg

D 2 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6 Germany

(Received in Germany 12 June 1975; received in UK for publication 24 July 1975)

Makrocyklische Substanzen mit Donorfunktionen, insbesondere makrocyklische Polyäther, bilden mit anorganischen Salzen stabile, in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe.

Die Überführung der Komplexe in die organische Phase hat eine Aktivierung des Anions¹⁾ zur Folge, die besonders zur schnellen, schonenden und stereospezifischen Durchführung von Substitutionsreaktionen und für Markierungssynthesen ausgenutzt werden kann.

Eine steigende Bedeutung gewinnt die Anionenaktivierung bei der Durchführung von Phasen - Transfer Reaktionen²⁾. Entsprechende Substitutionsreaktionen wurden mit diversen einwertigen Anionen unter bevorzugter Benutzung der Kronenäther 18-crown-6 (I), Dibenzo-18-crown-6 (II) und Dicyklohexyl-18-crown-6 (III) in unpolaren bzw. dipolar aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt³⁻⁶⁾.

Erstmals wird nun das unterschiedliche anionenaktivierende Verhalten von verschiedenen, in katalytischen Mengen eingesetzten Polyäthern am Beispiel der normierten Phasen - Transfer Reaktion von Benzylchlorid mit Kaliumacetat in Acetonitril als Lösungsmittel vergleichend beschrieben.

Die Reaktion wird im Hinblick auf folgende Aussagen NMR-spektroskopisch verfolgt.

- Informationen über das Ausmaß der Lösungsvermittlung erhält man durch Integration über das Methylprotonensingulett der gelösten Acetationen bei $\delta = 1,86$ ppm.
- Die Reaktionsrate der Normreaktion erhält man durch Integration über das Methylenprotonensignal des Essigsäurebenzylesters bei 5,02 ppm.

An Polyäthern werden nach Stoffklassen geordnet eingesetzt:

Kronenäther⁷⁾: 18-crown-6 (I), Dibenzo-18-crown-6 (II), Dicyklohexyl-18-crown-6 (III).

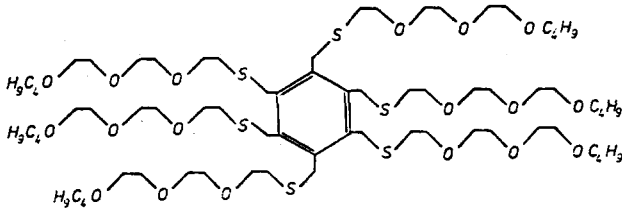
(III) wird in der Lieferform der Fa. Aldrich, Europe verwendet.

Aminopolyäther⁸⁾: (In der Bezeichnungsweise nach Lehn)

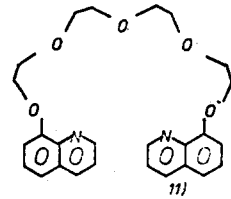
monozyklisch 2.1 (IV), 2.2 (V), 2.3 (VI), 3.3 (VII), 2.2_B (VIII)

bizyklisch 2.1.1 (IX), 2.2.1 (X), 2.2.2 (XI), 2.2.2_B (XII)

Naturstoffe der Nactinreihe⁹⁾: Monactin

Krakenmoleküle 10):

(XIV)

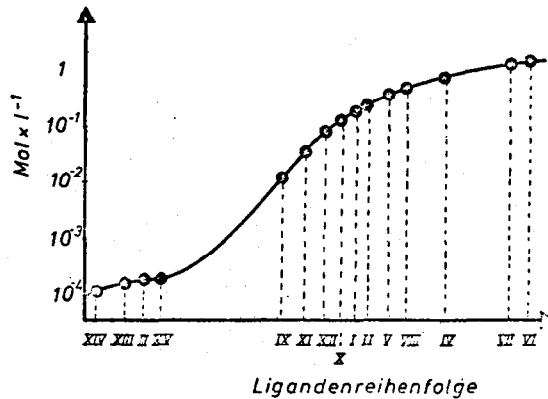
Offenkettige Polyäther 11):

(XV)

Lösungsvermittlung:

Das Ausmaß der reinen Lösungsvermittlung ergibt sich aus den Acetatkonzentrationen in der Lösung.

Graphisch dargestellt erhält man folgende Reihe steigender Lösungsvermittlung:

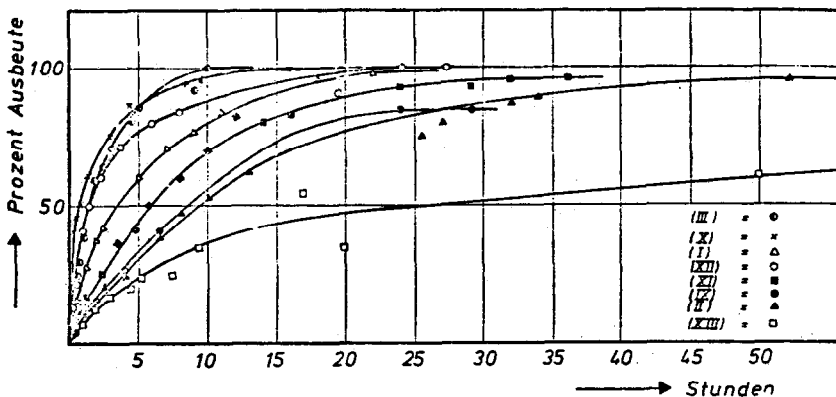


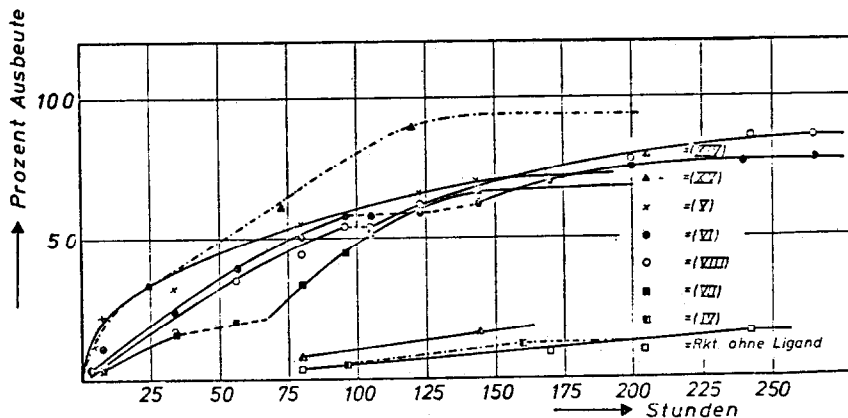
Ligandenreihenfolge

Nach Zugabe des Substrats zeigen die Liganden zwei unterschiedliche Verhaltensweisen: Die Verbindungen (IV) - (VIII) rufen im Laufe der Reaktion eine bemerkenswerte Zunahme an CH_3COO^- hervor, die Verbindungen (I) - (III) und (IX) - (XV) vermitteln während der Reaktion keine signifikante Änderung der Acetationenkonzentration.

Reaktionsbeschleunigung:

Der Reaktionsverlauf ohne bzw. in Gegenwart der verschiedenen Liganden ist in den folgenden Diagrammen dargestellt:





Diskussion:

Aus dem Kurvenverlauf und dem Vergleich mit der nichtkatalysierten Reaktion ergibt sich:

1. In allen Fällen werden Gleichgewichte mit einer charakteristischen Produktausbeute erreicht. Sie differiert zwischen wenigen Prozent und nahezu 100 %.
2. Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts ist ebenfalls für die Liganden charakteristisch. Sie differiert zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen.
3. Aus der Kombination beider Eigenschaften lassen sich vier Gruppen von Liganden ableiten:

- a) "schnelle" Liganden, die hohe Produktausbeuten nach kurzer Zeit vermitteln (Halbwertszeiten im Bereich von 10 - 100 Min.).
 - b) Liganden, die hohe Produktausbeuten nach längeren Reaktionszeiten vermitteln (Halbwertszeiten im Bereich von 100 - 1000 Min.).
 - c) Liganden, die auch nach längeren Reaktionszeiten nur mittlere Ausbeuten zeigen (Halbwertszeiten > 1000 Min.).
 - d) Liganden, die keinen meßbaren Einfluß auf die Reaktion zeigen.
4. Bei der Charakterisierung der Liganden spielen offensichtlich eine Rolle:
 - a) Stabilität der gebildeten Komplexe
 - b) Lipophilie des Liganden
 - c) Starrheit des Liganden

Zu a) Der Einfluß der Stabilität der gebildeten Komplexe zeigt sich bei einem Vergleich der Reaktivität von bicyclischen und monocyclischen Aminopolyäthern. Die stabilere Komplexe bildenden Bizyklen beeinflussen den Reaktionsverlauf günstiger. Gleiches ergibt sich aus dem Vergleich des monocyclischen Aminopolyäther 22 (VII) mit dem Polyäther entsprechender Größe (I).

Zu b) Unter Liganden gleicher Stoffklasse dominieren andere Effekte:

Vor allem im Bereich der "schnellen" Liganden spielt die Lipophilie ¹²⁾ eine große

Rolle. (III) und (XII) gehören zu den hochreaktiven Komplexbildnern und übertreffen ihre Grundkörper (I) bzw. (XI).

Zu c) Die Starrheit des Liganden macht sich insbesondere bei Dibenzo-18-crown-6 (II) reaktionshemmend bemerkbar, wie der Vergleich innerhalb der Gruppe der Kronenäther zeigt.

5. Zwischen anionenaktivierender Wirkung und dem Ausmaß der Lösungsvermittlung besteht kein einfacher Zusammenhang. Als Lösungsvermittler sind die monocyclischen Aminopolyäther am leistungsfähigsten. Für den Reaktionsverlauf ist diese Tatsache jedoch unerheblich. Die am stärksten anionenaktivierenden "schnellen" Liganden arbeiten im Bereich niedriger Acetatkonzentrationen.

6. Im Verlauf der durch monocyclische Aminopolyäther (IV) - (VIII) vermittelten Reaktionen sind mehr oder weniger lange Haltepunkte zu beobachten. Sie sind auf die Bildung von Substrat-Ligand-Addukten zurückzuführen, die in Substanz isoliert werden konnten. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Die Untersuchungen zeigen, daß jeder Ligand ein für sein System charakteristisch "nacktes" Anion erzeugt. Inwieweit die gewonnenen Ergebnisse, die bisher nur für K^+ als Komplexkation und Acetonitril als Lösungsmittel gelten, für andere Systeme gültig sind, sollen weitere Untersuchungen zeigen.

Wir danken:

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Förderung der Arbeiten.

Fa. Hoechst AG, Frankfurt, für die Bereitstellung von (XIII).

Fa. E. Merck, Darmstadt, für die Bereitstellung von (IV) - (XII).

F. Vögtle, Universität Würzburg, für die Bereitstellung von (XIV) und (XV).

Literatur:

- 1) B. Dietrich und J.M. Lehn, Tetrahedron Letters 1973, 1225.
- 2) C.L. Liotta, H.P. Harris, M. Mc Dermott, T. Gouzalez und K. Smith, Tetrahedron Letters 1974, 2417.
- 3) H.D. Durst, Tetrahedron Letters 1974, 2421.
- 4) D.J. Sam und H.E. Simmons, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2252 (1974).
- 5) F.L. Cook, C.W. Bowers und C.L. Liotta, J. Org. Chem. 39, 3416 (1974).
- 6) A. Knöchel und G. Rudolph, Tetrahedron Letters 1974, 3739.
- 7) C.J. Pedersen und H.K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972).
- 8) B. Dietrich, J.M. Lehn, J.P. Sauvage und R. Blanzat, Tetrahedron Letters 1973, 1629.
- 9) W.E. Morch und W. Simon, Helv. Chim. Acta 54, 286 (1971).
- 10) F. Vögtle, Angew. Chem. 86, 896 (1974).
- 11) F. Vögtle und E. Weber, noch unveröffentlicht.
- 12) J.M. Lehn, Structure and Bonding 16, 1 (1973).