



**Karol Grela**

**OTRZYMYWANIE AKTYWNYCH METALI  
I REAKCJE ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH  
W CIEKŁYM AMONIAKU**

A-21-6  
K-C-130  
K-C-126

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.225/98**



80000000091066

**Praca doktorska wykonana  
w Instytucie Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk  
Promotor: prof. dr hab. Mieczysław Mąkosza**

**Warszawa, 1998**



B Org. 225/98

*Panu Profesorowi Mieczysławowi Mąkoszy  
pragnę podziękować za  
życzliwość i wszechstronną pomoc  
w trakcie wykonywania i pisania niniejszej pracy*

*Panu Doktorowi Stanisławowi Ostrowskiemu  
dziękuję za krytyczne uwagi i cenne rady  
dotyczące tekstu tej rozprawy*

1. Cel i założenia pracy .....	1
2. Przegląd literaturowy .....	5
2.1. Wprowadzenie .....	5
2.2. Otrzymywanie i zastosowanie wysoce reaktywnych metali .....	7
2.2.1. Metody fizykochemiczne .....	7
2.2.1.1. Metody mechaniczne .....	7
2.2.1.2. Technika odparowania–kondensacji .....	8
2.2.1.3. Zastosowanie ultradźwięków .....	8
2.2.2. Metody chemiczne .....	13
2.2.2.1. Aktywacja czynnikami chemicznymi .....	13
2.2.2.2. Metoda Riekego .....	14
2.2.2.3. Redukcja soli metali za pomocą grafitku potasu .....	24
2.2.2.4. Inne czynniki redukujące .....	27
2.2.2.5. Metoda magnez–antracen .....	31
2.3. Badania struktury aktywnych metali .....	32
2.4. Otrzymywanie metali w ciekłym amoniaku .....	36
3. Wyniki własne .....	39
3.1. Otrzymywanie aktywnych metali w ciekłym amoniaku .....	39
3.1.1. Wstęp .....	39
3.1.2. Otrzymywanie i reakcje aktywnego cynku i cyny .....	41
3.1.3. Badania struktury cynku otrzymanego w ciekłym amoniaku .....	50
3.1.4. Próby otrzymywania aktywnego tytanu, miedzi i innych metali za pomocą redukcji sodem w ciekłym amoniaku .....	57
3.2. Reakcje z udziałem związków metaloorganicznych biegnące w ciekłym amoniaku .....	60
3.2.1. Zastosowanie reakcji Barbiera w ciekłym amoniaku do otrzymywania alkoholi homoallilowych .....	60
3.2.2. Otrzymywanie związków allilocynowych i pochodnych distannanu w ciekłym amoniaku .....	65
3.3. Zastosowanie ciekłego amoniaku do otrzymywania metali osadzonych na stałych nośnikach .....	69
3.3.1. Otrzymywanie sodu osadzonego na stałych nośnikach i jego zastosowanie w reakcji acyloinowej .....	69
3.3.2. Otrzymywanie i zastosowanie w syntezie organicznej litu osadzonego na stałych nośnikach .....	74

3.3.3. Otrzymywanie potasu, wapnia i baru osadzonych na stałych nośnikach . . . . .	77
3.3.4. Otrzymywanie i reakcje aktywnego cynku osadzonego na polimerach . . . . .	79
3.3.5. Otrzymywanie i reakcje tytanu osadzonego na polimerach . . . . .	84
4. Podsumowanie i wnioski . . . . .	87
5. Część doświadczalna . . . . .	89
5.1. Część ogólna . . . . .	89
5.2. Opisy doświadczeń chemicznych . . . . .	91
5.2.1. Otrzymywanie aktywnego cynku w ciekłym amoniaku (metoda A) i jego zastosowanie w reakcji Barbiera . . . . .	91
5.2.2. Otrzymywanie aktywnego cynku i cyny w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak (metoda B) i ich zastosowanie w reakcji Reformackiego i Barbiera . . . . .	92
5.2.3. Pomiarzy fizykochemiczne próbek cynku otrzymanego metodą A i B . . . . .	95
5.2.4. Reakcja Barbiera z udziałem pyłu cynkowego w ciekłym amoniaku . . . . .	96
5.2.5. Otrzymywanie związków allilocynowych w ciekłym amoniaku . . . . .	97
5.2.6. Otrzymywanie pochodnych distannanu w ciekłym amoniaku . . . . .	99
5.2.7. Otrzymywanie metali alkalicznych i ziem alkalicznych osadzonych na stałych nośnikach . . . . .	100
5.2.8. Reakcja acyloinowa z zastosowaniem sodu osadzonego na stałych nośnikach . . . . .	102
5.2.9. Otrzymywanie i reakcje związków litoorganicznych przy użyciu litu na polietylenie . . . . .	104
5.2.10. Kondensacja Dieckmanna z wykorzystaniem zawiesiny potasu osadzonego na polietylenie . . . . .	107
5.2.11. Otrzymywanie aktywnego cynku na polietylenie i jego zastosowanie w reakcji Reformackiego i reakcji Barbiera . . . . .	107
5.2.12. Otrzymywanie tytanu na kopolimerze polistyrenu i jego zastosowanie w reakcji McMurry . . . . .	113
6. Cytowana literatura . . . . .	115

Wykaz skrótów stosowanych w tekście.

---

Boc	– <i>tert</i> -butoksykarbonyl
DME	– 1,2-dimetoksyetan
DVB	– diwinylobenzen
Et	– etyl
GC	– chromatografia gazowa
Me	– metyl
PE	– polietylen
Ph	– fenyl
PP	– polipropylen
PS	– polistyren
R	– alkil
SN	– stały nośnik
THF	– tetrahydrofuran
TMSCl	– chlorotrimetylosilan
)))	– ultradźwięki



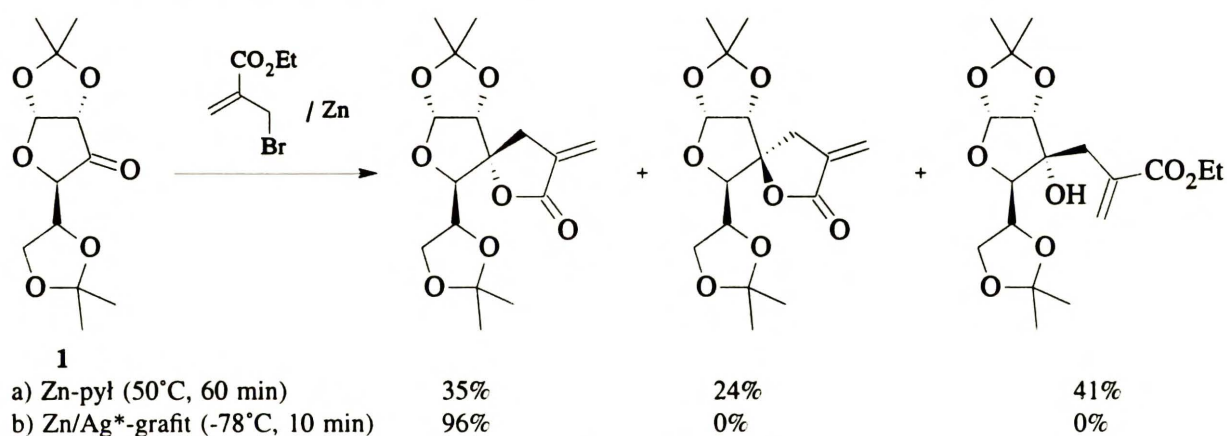
Część wyników przedstawionych w poniższej rozprawie została opublikowana lub ogłoszona na konferencjach.

---

1. M. Mąkosza, K. Grela „Preparation of Active Zinc by Reduction of Zinc Chloride with Sodium in Liquid Ammonia and its use in the Barbier Reaction”, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9225-9226.
2. M. Mąkosza, K. Grela, W. Fabianowski „Active Metals Prepared in Liquid Ammonia. Zinc and Tin–Promoted Synthesis of  $\beta$ -Hydroxyesters, Homoallylic and Homopropargylic Alcohols”, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9575-9580.
3. M. Mąkosza, K. Grela „A Mild and Simple Zinc–Promoted Barbier–Type Alkylation of Aldehydes in Liquid Ammonia”, *Synth. Commun.* **1996**, 26, 2935-2940.
4. M. Mąkosza, K. Grela „Convenient Preparation of 'High-Surface Sodium' in Liquid Ammonia: Use in the Acyloin Reaction”, *Synlett* **1997**, 267-268.
5. M. Mąkosza, K. Grela „Preparation of Allylstannanes and Distannanes Using Zinc in Liquid Ammonia”, *Synth. Commun.*, w druku.
6. M. Mąkosza, K. Grela „Otrzymywanie metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych osadzonych na stałych nośnikach. Zastosowania w syntezie organicznej”, IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź 1997, P-91.
7. M. Mąkosza, K. Grela P. Nieczydor „Preparation of  $\alpha$ -Hydroxyketones,  $\beta$ -Hydroxyesters and Homoallylic Alcohols Using Metals on Solid Supports”, XVII Conference on Isoprenoids, Kraków 1997, P-97.

## 1. Cel i założenia pracy

Konieczność otrzymywania coraz bardziej złożonych cząsteczek, głównie produktów naturalnych i związków o działaniu farmakologicznym, wymusza potrzebę ciągłego poszukiwania nowych i ulepszania istniejących metod syntetycznych. Praca ze złożonymi, często nietrwałymi związkami wymaga dobrania takich transformacji chemicznych, które zachodzą z wysoką konwersją i selektywnością w możliwie łagodnych warunkach. Zastosowanie odczynników, które pozwalają przeprowadzić pożądaną transformację chemiczną selektywnie w obecności wielu reaktywnych grup funkcyjnych jest bardzo istotne ze względu na uniknięcie konieczności zabezpieczania i odbezpieczania tych grup, zmniejszenie ilości etapów i podwyższenie całkowitej wydajności syntezy.<sup>1</sup>

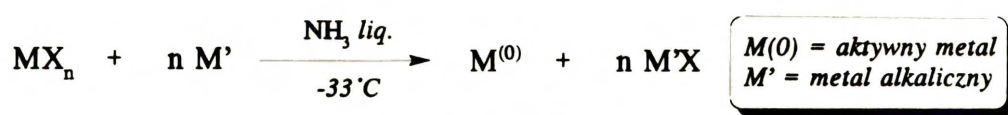


Schemat 1

Reakcje związków metaloorganicznych są ważnym narzędziem w chemii organicznej, jednak często drastyczne warunki otrzymywania ograniczały zastosowanie wielu z nich w syntezie bardziej złożonych związków, zawierających wrażliwe grupy funkcyjne. Dopiero wprowadzenie tak zwanych „aktywnych metali” pozwoliło otrzymać wiele związków metaloorganicznych i przeprowadzić z nimi reakcje w łagodnych warunkach.<sup>2-4</sup> Zastosowanie tych odczynników pozwala w wielu przypadkach znacznie zwiększyć wydajności i selektywności prowadzonych transformacji chemicznych. Przykładem mogą być wyniki reakcji substratu cukrowego **1**, przeprowadzonej ze zwykłym pyłem cynkowym (a), oraz jego wysoce reaktywną formą (b, Schemat 1).<sup>5</sup>

Aktywne metale pozwoliły też otrzymać wiele przydatnych w syntezie związków metaloorganicznych (między innymi wapnia, baru, cynku, manganu, miedzi), które poprzednio nie były bezpośrednio dostępne z powodu małej reaktywności odpowiednich metali w stosunku do substratów organicznych. Związki te mogą zawierać wiele grup funkcyjnych (na przykład CN, CO<sub>2</sub>R, COR), bez konieczności ich zabezpieczania. Z tego powodu problemowi aktywacji metali poświęcono w ostatnich latach wiele uwagi. Metale o szczególnie wysokiej aktywności otrzymuje się najczęściej drogą redukcji bezwodnych soli metali w rozpuszczalnikach organicznych za pomocą silnych środków redukujących, na przykład potasu i sodu (metale Riekego), grafitku potasu (C<sub>8</sub>K), lub za pomocą elektrowytworzenia.<sup>2-4</sup>

Wiążące się z obecnością „solwatowanych elektronów” silne własności redukujące roztworów metali alkalicznych w ciekłym amoniaku są powszechnie znane.<sup>6</sup> W literaturze opisano otrzymywanie szeregu metali na zerowym (Ag, Zn, Cu, Co, Ni, Sn, Pb, Bi, Pt, Pd i inne) i niższym stopniu utlenienia (Na<sub>4</sub>Sn, Ca<sub>2</sub>Pb, Na<sub>4</sub>Pb, Na<sub>3</sub>Bi i inne) w wyniku redukcji soli metalu roztworem metalu alkalicznego.<sup>7</sup> Metale otrzymane w ciekłym amoniaku nie były dotąd szerzej używane w reakcjach organicznych. Biorąc pod uwagę niski koszt i zalety technologiczne ciekłego amoniaku jako doskonałego rozpuszczalnika bardzo interesujące wydało się zbadanie możliwości jego zastosowania do otrzymywania i reakcji aktywnych metali (Schemat 2).



Schemat 2

W swojej pracy na przykładzie cynku i kilku innych metali postanowiłem porównać aktywność układów otrzymanych w wyniku redukcji w ciekłym amoniaku z aktywnością metali otrzymanych innymi metodami. Interesująca z praktycznego punktu widzenia wydawała mi się również możliwość wykorzystania rozpuszczalności metali alkalicznych i ziem alkalicznych w ciekłym amoniaku do otrzymania wysoce aktywnych metali osadzonych na stałych nośnikach.

Jako reakcje modelowe postanowiłem zastosować powszechnie znane przemiany typu reakcji Reformackiego, Barbiera czy Grignarda, w których były już z powodzeniem stosowane aktywne metale. Porównanie wydajności produktów organicznych uzyskanych przeze mnie z wydajnościami opisanymi w literaturze pozwoliłoby mi na oszacowanie względnej aktywności metalu otrzymanego z zastosowaniem ciekłego amoniaku.

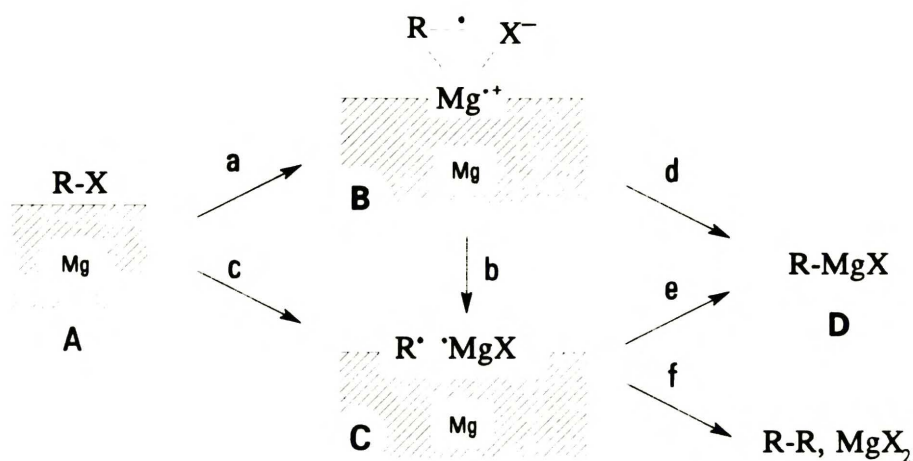


## 2. Przegląd literaturowy

---

### 2.1. Wprowadzenie

Chemia organicznych związków metali alkalicznych, ziem alkalicznych i metali przejściowych jest niezwykle bogatym i ważnym działem chemii organicznej.<sup>8</sup> Znanych jest wiele rozmaitych metod otrzymywania związków metaloorganicznych, jednak niewątpliwie najprostszą z nich jest bezpośrednia heterofazowa reakcja pomiędzy stałym metalem (na przykład „wiórkami” magnezu, folią cynkową) a roztworem odpowiedniego związku organicznego. Jedną z najbardziej znanych reakcji tego typu jest reakcja Grignarda. Dzięki pracom Walborsky'ego i innych chemików mechanizm tej reakcji jest dość dobrze poznany.<sup>9</sup> W szeregu doświadczeń wykazali oni, że cały proces tworzenia związku metaloorganicznego ( $\text{RMgX}$ , **D**) zachodzi na powierzchni magnezu. Według przyjętego powszechnie mechanizmu Kharascha-Rinmutha-Walborsky'ego (Schemat 3)<sup>9</sup> przed utworzeniem związku Grignarda następuje adsorpcja halogenku organicznego ( $\text{RX}$ , **A**) na powierzchni magnezu. Pierwszy, determinujący szybkość procesu etap polega na przeniesieniu elektronu ( $a$ ) z powierzchni metalu do związku organicznego **A** z wytworzeniem pary (**B**): anionorodnika ( $\text{R}^-$ ) ściśle związanego z kationorodnikiem ( $\text{Mg}^{+}$ ) na powierzchni magnezu. Ścisła para jonorodników **B** ulega dalszym przekształceniom – w wyniku przeniesienia drugiego elektronu ( $d$ ) tworząc związek Grignarda (**D**), lub w wyniku dysocjacji ( $b$ ) parę rodników ( $\text{R}^{\cdot}$  i  $\text{XMg}^{\cdot}$ , **C**). Para ta (**C**) może też powstawać z zaadsorbowanego substratu **A** bezpośrednio ( $c$ ). Związane z powierzchnią magnezu rodniki **C** mogą w wyniku dimeryzacji tworzyć związek **D** ( $e$ ), dimer ( $\text{R-R}$ , **E**) i inne uboczne produkty ( $f$ ).<sup>9</sup>



Schemat 3

Zgodnie z przedstawionym powyżej mechanizmem, powierzchnia metalu ma istotny udział w przebiegu reakcji tworzenia związku metaloorganicznego. Opis powierzchni ciał stałych, adsorpcji związków organicznych (RX) i innych zagadnień związanych z fizykochemią monowarstw jest jednak bardzo złożony.<sup>2, 10</sup> Przez wiele lat nie prowadzono systematycznych badań nad wpływem „charakteru” powierzchni metalu na jego reakcję ze związkiem organicznym. Dopiero prace<sup>11</sup> wykonane ponad siedemdziesiąt lat po odkryciu reakcji Grignarda wykazały, że reakcja pomiędzy metalem a związkiem organicznym rozpoczyna się wyłącznie w miejscach defektów sieci krystalicznej (uskoki, dyslokacje, krawędzie i naroża). Liczba owych centrów aktywnych zależy od sposobu przygotowania próbki metalu, jego powierzchni właściwej oraz trwałości pasywującej powierzchnię warstwy tlenków czy wodorotlenków. W sensie powyższych rozważań „aktywny” bądź „reaktywny metal” zdefiniować można jako posiadający wysoce rozwiniętą, niepasywną powierzchnię, z możliwie dużą liczbą centrów aktywnych.<sup>2</sup>

Zastosowanie wysoce reaktywnych metali cieszy się rosnącym zainteresowaniem chemików organicznych od czasu gdy w 1972 roku R. D. Rieke<sup>12</sup> opublikował stosunkowo prostą i ogólną metodę ich otrzymywania. Zagadnieniom związanym z otrzymywaniem i zastosowaniem aktywnych metali w syntezie organicznej poświęcono kilka monografii i prac przeglądowych.<sup>2 - 5, 13 - 21</sup> W następnym rozdziale postaram się krótko omówić najbardziej

popularne metody otrzymywania metali o aktywnej powierzchni wraz z przykładami ich zastosowań.

Aktywacja może polegać na modyfikacji istniejącej powierzchni metalu (na przykład handlowego pyłu cynkowego) za pomocą rozmaitych czynników. Opracowane dotychczas metody aktywacji powierzchni można podzielić na *chemiczne*, takie jak trawienie kwasami lub zasadami, działanie jodem, 1,2-dibromoetanem, trimetylochlorosilanem, tworzenie amalgamatów i par metali (na przykład układu cynk–miedź) i *fizykochemiczne*, takie jak mechaniczne rozdrabnianie czy działanie ultradźwięków. Często obie te metody stosowane są łącznie. Metal można poddać aktywacji *przed* zastosowaniem go w reakcji metaloorganicznej (na przykład przez uprzednie przemycie kwasem) lub *w trakcie* reakcji, na przykład przez prowadzenie reakcji w łaźni ultradźwiękowej.

Metale o szczególnie wysokiej aktywności można otrzymać bezpośrednio przed reakcją przez redukcję soli metali odpowiednimi czynnikami redukującymi. W tym przypadku mamy do czynienia nie z modyfikacją istniejącej powierzchni metalu, ale z utworzeniem nowej fazy stałej, której aktywność zależy od warunków prowadzenia redukcji. Zamiast więc o „aktywacji metalu” należy raczej mówić o „otrzymywaniu aktywnego metalu” (często oznaczanego na schematach gwiazdką: M\*).

## 2.2. Otrzymywanie i zastosowanie wysoce reaktywnych metali

### 2.2.1. Metody fizykochemiczne

#### 2.2.1.1. Metody mechaniczne

Niektóre metale są nietrwałe mechanicznie (kruche). W przypadku wiórków metalicznego magnezu zwykle wielogodzinne „rozcieranie” na mieszadle magnetycznym pod warstwą gazu obojętnego pozwala na uzyskanie reaktywnego, czarno–szarego pyłu, znakomicie nadającego się do otrzymywania allilowych, benzyloowych i propargilowych związków Grignarda.<sup>22</sup>



Praktycznie wszystkie metale przejściowe, użyteczne w syntezie organicznej są handlowo dostępne w postaci drobnych proszków, jednak w większości przypadków są one niereaktywne z powodu pasywującej powłoki tlenków i innych związków.

#### 2.2.1.2. Technika odparowania–kondensacji

W wysokiej próżni pary metali są w dużym stopniu monoatomowe.<sup>23</sup> W tych warunkach kondensacja z fazy gazowej na matrycy z gazów szlachetnych prowadzi do powstania metali o wysokim stopniu rozdrobnienia. Technika ta została rozwinięta między innymi przez K. J. Klubunde i znalazła liczne zastosowania w badaniach fizykochemicznych.<sup>24</sup> W wyniku procedury polegającej na odparowaniu próbek metali w wysokiej próżni i kondensacji par do odpowiedniego rozpuszczalnika w niskiej temperaturze otrzymano niezwykle drobne zawiesiny wielu metali.<sup>25</sup> Metale w tej postaci są wolne od zanieczyszczeń i charakteryzują się wysoką reaktywnością chemiczną.<sup>26</sup> Z oczywistych powodów związanych ze skomplikowaną procedurą i koniecznością zastosowania kosztownej aparatury metoda odparowania–kondensacji znalazła jedynie nieliczne zastosowania w klasycznej syntezie organicznej, tym bardziej, że metale o niewiele niższej lub podobnej aktywności można otrzymać prostszymi metodami chemicznymi.<sup>27</sup>

#### 2.2.1.3. Zastosowanie ultradźwięków

Duża energia niesiona przez ultradźwięki może zostać zastosowana do kruszenia cząstek metalu. W cieczy ultradźwięki wywołują zjawisko kawitacji, to jest powstawania, wzrostu i zaniku mikropęcherzyków gazu, co powoduje intensywne mieszanie, powstawanie fal uderzeniowych i prowadzi do erozji powierzchni drobin metalu zawieszonych w cieczy. Silne turbulencje powodują liczne zderzenia pomiędzy cząstkami zawiesiny, niszcząc otaczającą je pasywną warstwę tlenków lub nawet rozdrabniając cząstki metalu.<sup>21a</sup>

Pomimo, że już samo działanie ultradźwięków na próbkę metalu powoduje wzrost jej aktywności w praktyce syntezy organicznej w obecności ultradźwięków prowadzi się

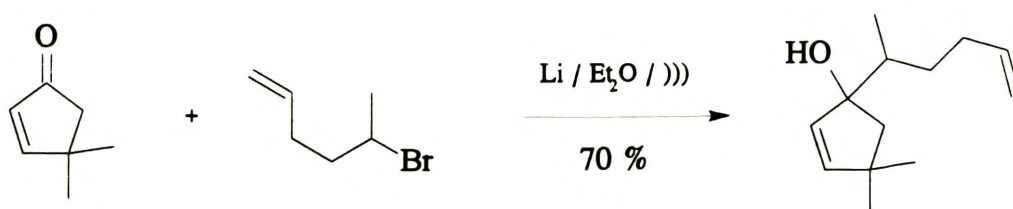
najczęściej całą sekwencję wytworzenia i reakcji związku metaloorganicznego. Intensywny transport masy i energia ultradźwięków mają w tym przypadku korzystny wpływ na przebieg reakcji chemicznej.

Zgodnie z wynikami przedstawionymi dla reakcji magnezu<sup>11</sup> reakcja tworzenia związku Grignarda rozpoczyna się wyłącznie w miejscu defektów sieci krystalicznej metalu i początkowa szybkość reakcji jest bezpośrednio zależna od ilości tych aktywnych centrów. W przeciwieństwie do klasycznych chemicznych aktywatorów (jod, 1,2-dibromoetan) ultradźwięki niszczą regularną powierzchnię metalu, tworząc dużą liczbę nowych miejsc reakcji. Z tego powodu ultradźwięki znalazły zastosowanie w wielu reakcjach metaloorganicznych, bardzo często powodując zmniejszenie niezbędnego czasu indukcji, znaczne polepszenie uzyskiwanych wydajności, lub wręcz umożliwiając przebieg reakcji.

Poniżej postaram się przedstawić kilka ważniejszych, moim zdaniem, przykładów zastosowania ultradźwięków w reakcjach sonochemicznej aktywacji metali.

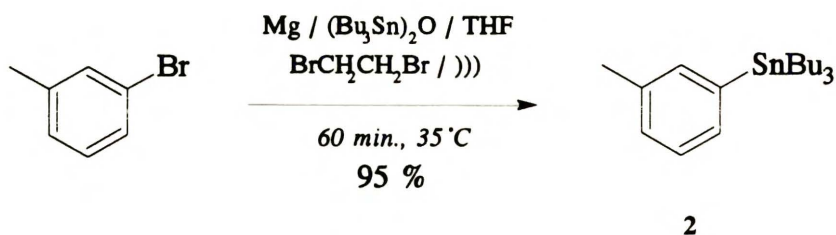
Zastosowanie zwykłej łaźni ultradźwiękowej skraca czas potrzebny do rozpoczęcia reakcji pomiędzy magnezem a 2-bromobutanem w eterze etylowym z 7 minut do mniej niż 10 sekund, nie wpływa jednak w tym przypadku na wydajność reakcji.<sup>28</sup>

Przebiegające pod wpływem ultradźwięków reakcje typu Barbiera z udziałem litu były wielokrotnie wykorzystywane między innymi w syntezie związków naturalnych (Schemat 4).<sup>29</sup>



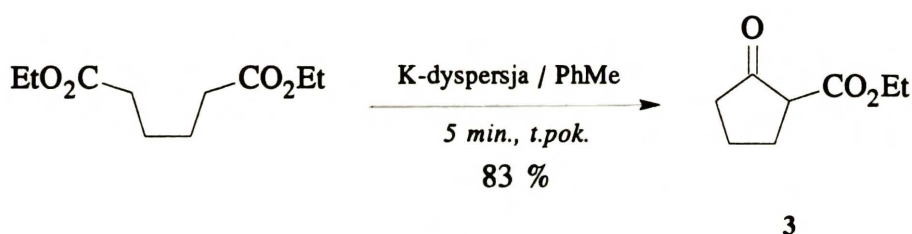
Schemat 4

Metaliczny lit aktywowany ultradźwiękami znalazł też zastosowanie do otrzymania związków cyno-,<sup>30</sup> krzemo-<sup>30</sup> i fosforoorganicznych.<sup>31</sup> Zastosowanie ultradźwięków umożliwiło także otrzymanie związków glinoorganicznych z nieaktywowanego pyłu glinowego i halogenków allilowych.<sup>32</sup> Bardzo wygodną i efektywną metodę otrzymania związków cynoorganicznych (2) opracowano stosując magnez aktywowany ultradźwiękami i 1,2-dibromoetanem w warunkach reakcji typu Barbiera (Schemat 5).<sup>33</sup>



Schemat 5

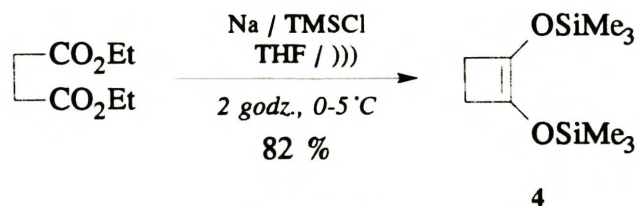
Luche i współpracownicy<sup>34</sup> zaobserwowali, że kawałki potasu w toluenie lub ksylenie są z łatwością rozbijane w łaźni ultradźwiękowej. Utworzona zawiesina metalicznego potasu była zastosowana w kilku reakcjach, między innymi w cyklizacji Dieckmanna (Schemat 6).



Schemat 6

W trakcie tych badań zaobserwowano interesującą zależność pomiędzy zastosowanym rozpuszczalnikiem i metalem alkalicznym a łatwością rozdrabniania metalu. Zawiesina potasu tworzyła się bardzo wolno w benzenie i nie powstawała w tetrahydrofuranie. Z kolei sól mógł być zawieszony jedynie w ksylenie a lit nie ulegał rozdrobnieniu pod wpływem ultradźwięków w żadnym z tych rozpuszczalników. Łatwość tworzenia zawiesiny jest zgodnie z autorami związana z energią sieci krystalicznej metalu a erozja drobin metalu najlepiej zachodzi w cięższych, nielotnych rozpuszczalnikach, w których występuje zjawisko kawitacji o wyższej energii.<sup>21a</sup>

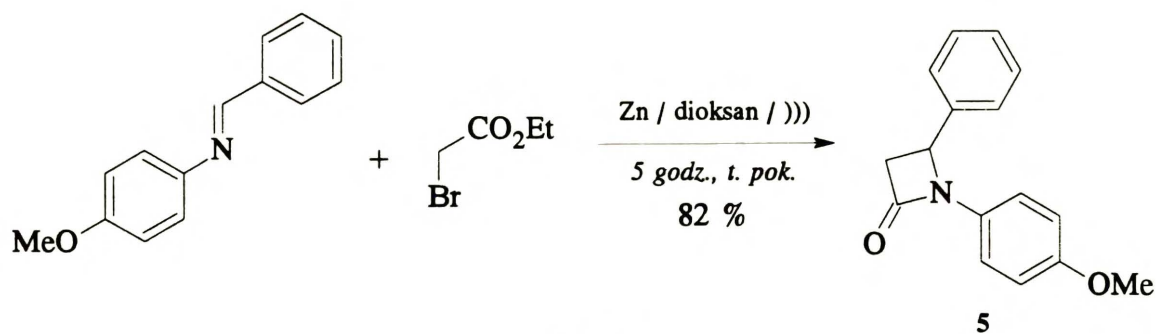
Stopień rozwinięcia powierzchni sodu ma decydujące znaczenie dla dobrego przebiegu reakcji acyloinowej.<sup>35</sup> W klasycznej procedurze do reakcji stosuje się „piasek sodowy” uzyskany przez stopienie sodu we wrzącym toluenie lub ksylenie i powolne ochłodzenie intensywnie mieszanej zawiesiny. Zastosowanie małych kawałków metalu aktywowanych ultradźwiękami pozwala wyeliminować niebezpieczną procedurę otrzymywania „piasku sodowego”.<sup>36</sup> Ilustruje to reakcja otrzymywania 1,2-bis(trimetylosilanyloksylo)cyklobutenu 4 (zabezpieczonej formy acyloiny) zachodząca pod wpływem ultradźwięków (Schemat 7).



Schemat 7

Aktywacja ultradźwiękami znalazła szerokie zastosowanie w przypadku otrzymywania i reakcji niezwykle użytecznych w syntezie związków cynkoorganicznych. Ultradźwięki pozwoliły zwiększyć wydajności i selektywności wielu reakcji i wyeliminować inne, często żmudne, metody aktywacji cynku.<sup>21a</sup>

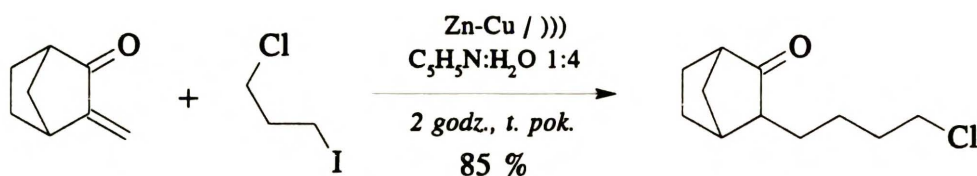
Ważną z syntetycznego punktu widzenia reakcją Reformackiego  $\alpha$ -haloestrów i związków karbonylowych zazwyczaj wymaga stosowania aktywnego cynku (najczęściej cynku przemianowanego kwasami lub pary cynk–miedź) w podwyższonej temperaturze.<sup>37</sup> Zastosowanie ultradźwięków pozwala przeprowadzić tę przemianę w łagodniejszych warunkach z udziałem zwykłego pyłu cynkowego.<sup>5</sup> Przebiegająca przy udziale aktywowanego ultradźwiękami cynku reakcja typu Reformackiego pomiędzy  $\alpha$ -bromoestrami i iminami pochodnymi aldehydów aromatycznych prowadzi z dobrymi wydajnościami do  $\beta$ -laktamów, na przykład związku 5 (Schemat 8).<sup>38</sup> Przemiana ta bez udziału ultradźwięków wymaga znacznie bardziej drastycznych warunków (wrzący toluen) i powoduje obniżenie wydajności do 25-50%.



Schemat 8

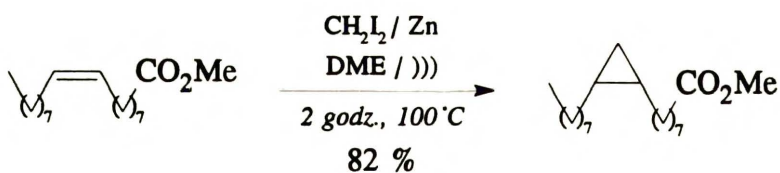
Reakcja typu Barbiera układu cynk–miedź (utworzonego w wyniku działania ultradźwięków na mieszaninę pyłu cynkowego i soli miedzi) ze związkami organicznymi w obecności ultradźwięków pozwala otrzymać wiele cennych produktów.<sup>39</sup> W przypadku zastosowania  $\alpha,\beta$ -nienasyconego związku karbonylowego powstaje z wysoką selektywnością

produkt addycji 1,4 (Schemat 9).<sup>39a-d</sup> Reakcje te przebiegają, co jest niezwykle, w rozpuszczalnikach zawierających wodę (na przykład w mieszaninach: THF : woda 4:1, pirydyna : woda 1:4, etanol : woda 9:1).<sup>40</sup>



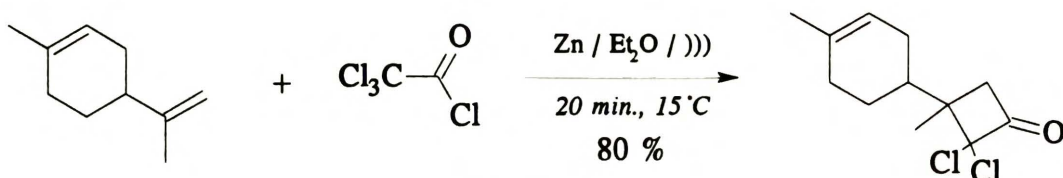
Schemat 9

Reakcja pomiędzy alkenami a reaktywnym związkiem karbenoidowym wytworzonym z aktywowanego cynku i diiodometanu prowadząca do powstania cyklopropanów została opisana w 1958 przez H. E. Simmonsa i R. D. Smitha.<sup>41</sup> Do zapewnienia dobrego przebiegu reakcji Simmonsa–Smitha stosuje się zazwyczaj parę cynk–miedź,<sup>41</sup> cynk–srebro<sup>42</sup> lub dietylocynk.<sup>43</sup> W przypadku aktywacji ultradźwiękami do reakcji można stosować nawet techniczny cynk w postaci grubych kawałków. Ilustruje to reakcja oleinianu etylu w zachodząca z wysoką wydajnością w skali ponad pół kilograma (Schemat 10).<sup>44</sup>



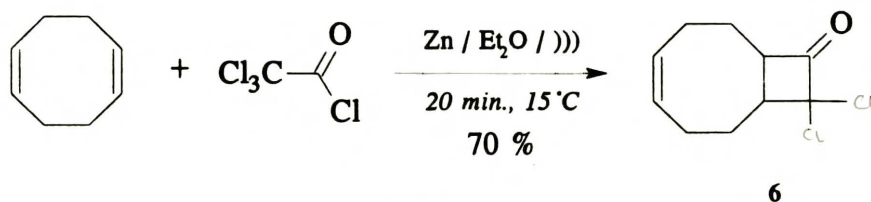
Schemat 10

Reakcje cynku zachodzące wobec ultradźwięków znalazły także zastosowanie do generowania wysoce reaktywnych związków, takich jak ksylilen z 1,2-bis(bromometylo)-benzenu<sup>45</sup> czy dichloroketen z chlorku kwasu trichlorooctowego.<sup>46</sup> W tym ostatnim przypadku reakcje bieżą szybciej i w łagodniejszych niż typowe warunkach a addycja tak otrzymanego ketenu zachodzi często z wysoką selektywnością, co ilustruje przemiana pokazana na poniższym Schemacie 11.



Schemat 11

W reakcji równomolowych ilości dichloroketenu i 1,5-cyklooktadienu selektywnie powstaje monoaddukt **6**.<sup>46</sup> W podobnej reakcji wobec „klasycznie aktywowanego” cynku (Zn–Cu) powstaje monoaddukt (**6**) i mieszanina diadduktów.<sup>47</sup>



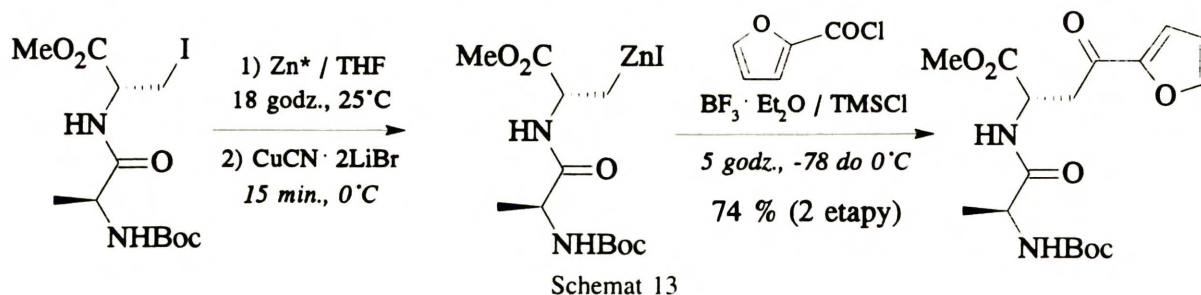
Schemat 12

## 2.2.2. Metody chemiczne

### 2.2.2.1. Aktywacja czynnikami chemicznymi

Grignard w czasie swoich pionierskich prac zaobserwował, że niewielka ilość jodu ułatwia w wielu przypadkach reakcję pomiędzy metalicznym magnezem a związkiem organicznym.<sup>48</sup> Działanie czynników chemicznych, takich jak jod, brom, 1,2-dibromoetan, jodek metylu, chlorotrimetylosilan, sole nieorganiczne, chlorowódór i inne,<sup>15</sup> jest jedną z najprostszych i najczęściej używanych metod aktywacji dostępnego handlowo magnezu, cynku i innych metali. Popularne jest także tworzenie amalgamatów, stałych stopów i innych układów międzymetalicznych (na przykład amalgamatu glinu, pary cynk–miedź, cynk–srebro, czy cyna–glin).<sup>2</sup> Opracowane empirycznie metody wymagają niekiedy zastosowania kilku aktywatorów łącznie lub kolejno po sobie w procedurze o charakterze nieco „alchemicznym”. Na przykład stosunkowo efektywna metoda aktywacji cynku, znana jako procedura Knochela,<sup>19a</sup> polega na ogrzewaniu przez minutę próbki pyłu cynkowego z 1,2-dibromoetanem (4-5% mol.) w tetrahydrofuranie a następnie, po ochłodzeniu, mieszanii z trimetylochlorosilanem (1% mol.) przez 15 minut przed dodaniem halogenku organicznego. Cynk aktywowany w ten sposób pozwala otrzymać w łagodnych warunkach związki cynko-organiczne z wielu pierwszo- i drugorzędowych jodków alkilowych (Schemat 13).<sup>49</sup>





Podstawowe działanie aktywatorów chemicznych polega na oczyszczeniu powierzchni metalu przez usunięcie warstwy tlenków, wodorotlenków i innych substancji tworzących pasywną powłokę. W przypadku aktywacji cynku,<sup>50</sup> tytanu<sup>51</sup> i manganu<sup>52</sup> chlorotrimetylosilanem wiązanie tlenków z powierzchni metalu obserwowano stosując techniki NMR.

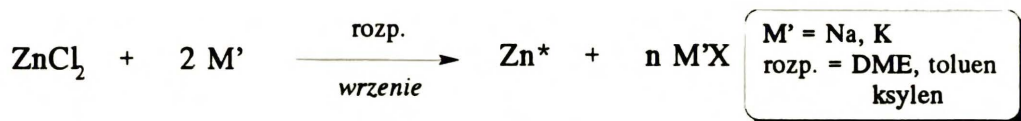
Z powodu cienkiej, lecz trwałej i ściśle przylegającej pasywnej powłoki tlenków tytan jest materiałem wyjątkowo odpornym na korozję chemiczną. Niereaktywność jest jedną z istotnych zalet technologicznych tego metalu, ale jednocześnie utrudnia zastosowanie go w syntezie organicznej, na przykład w reakcji McMurry.<sup>53</sup> Próby zastosowania w reakcji McMurry proszku tytanowego kończyły się zazwyczaj niepowodzeniem.<sup>54</sup> Dopiero niedawno Fürstner i współpracownicy wykazali, że prowadzenie reakcji związku karbonylowego z handlowym pyłem tytanowym w obecności nadmiaru chlorotrimetylosilanu umożliwia przebieg reakcji McMurry.<sup>51</sup>

Pomimo, że aktywacja czynnikami chemicznymi umożliwia przeprowadzenie wielu reakcji i jest często stosowana w praktyce syntezy organicznej, to metale o naprawdę wysokiej aktywności otrzymuje się innymi metodami, głównie za pomocą redukcji bezwodnych soli metali.

#### 2.2.2.2. Metoda Riekiego

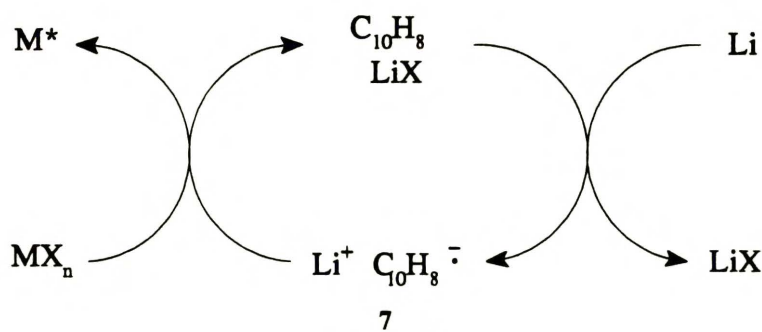
Dostępne handlowo w postaci skrawków, wiórków, opiłków, proszków i pyłu metale zazwyczaj pokryte są powłoką tlenków, wodorotlenków, węglanów i innych związków. Z tego powodu, w metodach aktywacji opisanych dotychczas, starano się usunąć pasywną powłokę oraz zmodyfikować strukturę metalu w celu otrzymania rozwiniętej niepasywnej powierzchni

zawierającej możliwie dużo centrów aktywnych. Interesującą alternatywą wydaje się możliwość otrzymania *in situ* potrzebnej ilości metalu bezpośrednio przed reakcją, na przykład wyniku redukcji soli metalu w bezwodnych i beztlenowych warunkach. W tym przypadku nie występuje niebezpieczeństwo pasywacji metalu w czasie jego przechowywania, ważenia i innych operacji. Opublikowana w 1972 roku przez R. D. Riekiego metoda polegająca na redukcji bezwodnego chlorku cynku stopionym sodem lub potasem (Schemat 14) pozwoliła otrzymać metaliczny cynk, w postaci czarnego proszku o niezwykle wysokiej reaktywności, nieosiągalnej przy użyciu klasycznych metod aktywacji.<sup>12</sup>



Schemat 14

Niedogodnością tej metody jest niewątpliwie konieczność użycia stopionych metali alkalicznych we wrzącym rozpuszczalniku (potas – tetrahydrofuran, sód – ksylen lub 1,2-dimetoksyetan). Silnie egzotermiczna reakcja redukcji jest w tych warunkach trudna do kontrolowania i ze zrozumiałych względów niebezpieczna eksperymentalnie. Przedłużenie czasu reakcji i wysokie temperatury mają niekorzystny wpływ na aktywność tak otrzymanego cynku i powtarzalność reakcji. Poszukiwania lepszego czynnika redukującego doprowadziły do zastosowania układu metal alkaliczny (najczęściej lit) – naftalen lub bifenyl (i jego pochodne) w tetrahydrofuranie.<sup>55</sup> Węglowodór aromatyczny pełni w tym przypadku rolę „przenośnika elektronów” tworząc w reakcji z metalem alkalicznym kompleks **7** (Schemat 15).

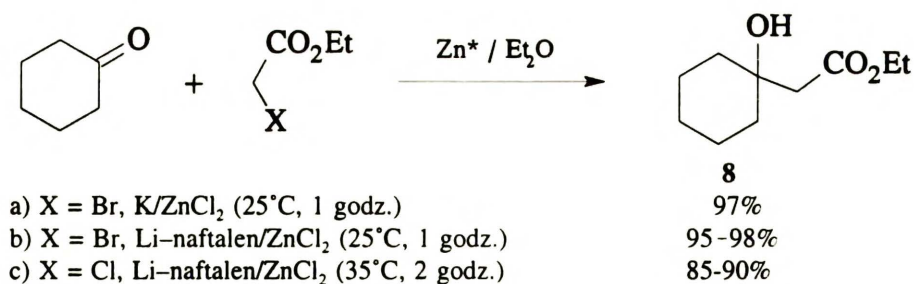




Reakcja tworzenia związku  $\text{Li}^+\text{Ar}^-$  (**7**, gdzie Ar = naftalen, bifenyl i pochodne) i redukcji bezwodnych soli cynku przebiega w temperaturze pokojowej, jest prosta i bezpieczna do przeprowadzenia a wytworzony metal posiada wysoką aktywność.

Metoda ta ma znaczenie ogólne, pozwalając otrzymać wiele metali w wysoce reaktywnej formie, między innymi: Mg, Ca, Ba, Zn, Al, In, Sn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Th<sup>14</sup> a nawet „aktywny uran”.<sup>56</sup> Metale otrzymane w tej procedurze wykazują bardzo wysoką aktywność, co umożliwia prowadzenie reakcji metaloorganicznych w znacznie łagodniejszych niż typowe warunkach, najczęściej z lepszymi wydajnościami i wyższą selektywnością. Z tego powodu metale Riekiego cieszą się dużym zainteresowaniem i są często stosowane w syntezie organicznej.<sup>14</sup> Metoda redukcji za pomocą metali alkalicznych oraz ich pochodnych została opatentowana przez autora a tak zwany cynk Riekiego (Rieke-Zinc™) jest dostępny handlowo.<sup>57</sup>

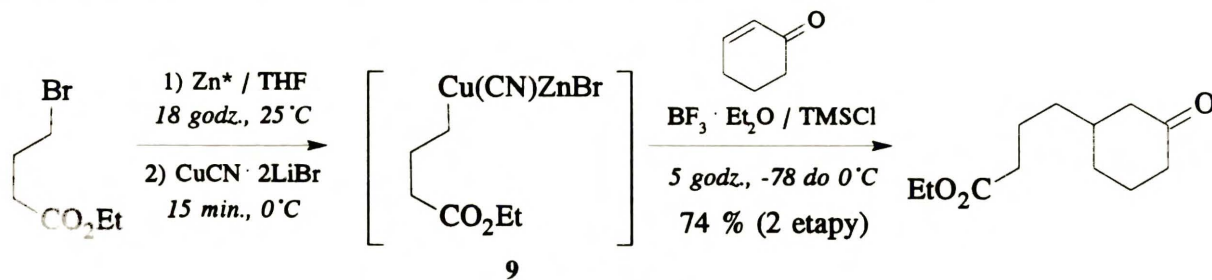
Zastosowanie cynku Riekiego (otrzymanego przez redukcję chlorku cynku stopionym potasem) w reakcji Reformackiego bromooctanu etylu i cykloheksanonu pozwoliło otrzymać odpowiedni  $\beta$ -hydroksyester (**8**) z praktycznie ilościową wydajnością w bardzo łagodnych warunkach (Schemat 16a).<sup>58</sup>



Schemat 16

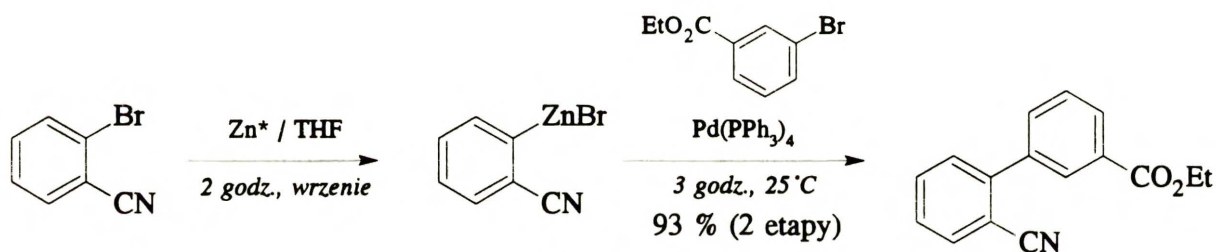
Cynk otrzymany w ulepszonej procedurze z zastosowaniem litu i naftalenu wykazywał jeszcze wyższą reaktywność w reakcji Reformackiego (Schemat 16b, c).<sup>55</sup> Reakcja tego metalu z bromkami alkilowymi, aryłowymi i winylowymi prowadziła do odpowiednich związków cynkoorganicznych.<sup>59</sup> Chlorowcozwiązki, stosowane w tej reakcji, mogą zawierać szereg reaktywnych podstawników (CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, COR, CN, (RO)<sub>2</sub>P(O), RS(O), RSO<sub>2</sub> i inne) bez konieczności ich zabezpieczenia, co jest korzystne z praktycznego punktu widzenia.<sup>17</sup> Otrzymane w ten sposób funkcjonalizowane związki cynkoorganiczne ulegają wielu

syntetycznie użytecznym przemianom, między innymi po przekształceniu w odpowiednie pochodne miedziowe (**9**) reakjom z różnymi elektrofilami (Schemat 17).<sup>59</sup>



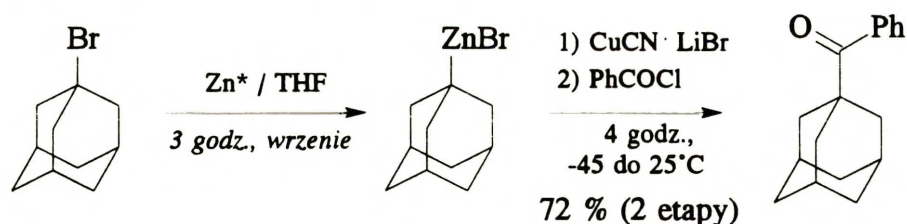
Schemat 17

W obecności katalitycznych ilości palladu lub soli miedzi możliwa jest też reakcja związków cynkoorganicznych z halogenkami allylowymi, winylowymi i aryłowymi (Schemat 18).<sup>59</sup>



Schemat 18

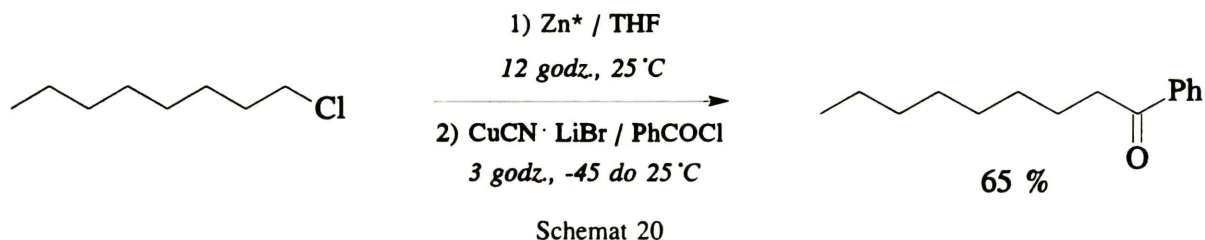
Cynk Riekiego reaguje nawet z mało reaktywnymi trzeciorzędowymi bromkami alkilowymi (Schemat 19). W tym przypadku do otrzymania dobrych wydajności najczęściej konieczne jest jednak zastosowanie podwyższonej temperatury.<sup>60</sup>



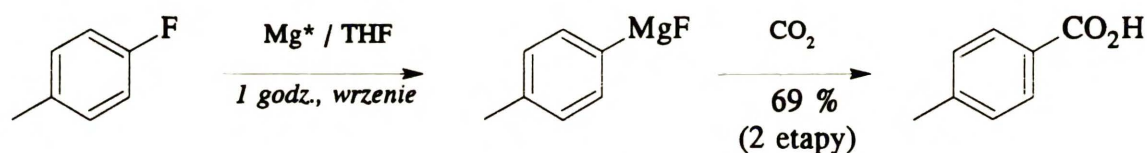
Schemat 19

Aktywności cynku otrzymanego w metodzie Riekiego przez redukcję chlorku, bromku, jodku cynku i kompleksu  $ZnCl_2 \cdot TMDA$  są podobne.<sup>59</sup> Cynk o wyższej reaktywności można otrzymać redukując cyjanek cynku litem w obecności katalitycznej ilości naftalenu.<sup>61</sup> Aktywny metal otrzymany w tej procedurze reaguje nawet z chlorowcoalkanami, przemiana ta wymaga

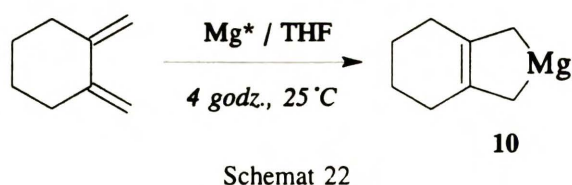
jednak zastosowania nawet czterokrotnego nadmiaru cynku Riekiego i długiego czasu reakcji (Schemat 20).<sup>61</sup>



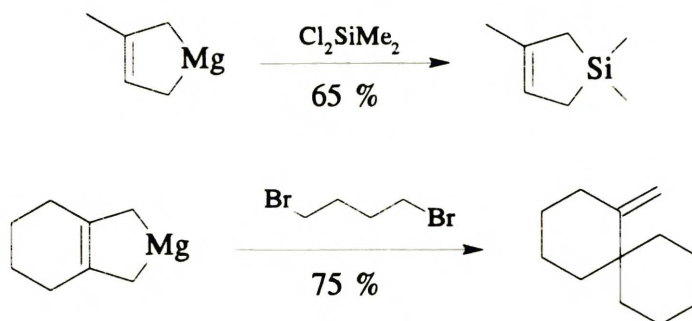
Magnez Riekiego jest jedną z najbardziej reaktywnych form tego metalu. Reaguje on z łatwością z wieloma halogenkami alkilowymi, winylowymi i aryłowymi, w warunkach znacznie łagodniejszych niż zazwyczaj stosowane. Możliwe jest też otrzymanie odpowiednich związków Grignarda nawet z mało reaktywnych fluorków alkilowych i arylowych (Schemat 21).<sup>14a</sup>



Wysocze reaktywny magnez Riekiego w łagodnych warunkach tworzy z pochodnymi 1,3-butadienu cykliczne związki magnezoorganiczne typu **10** (Schemat 22).<sup>62</sup>

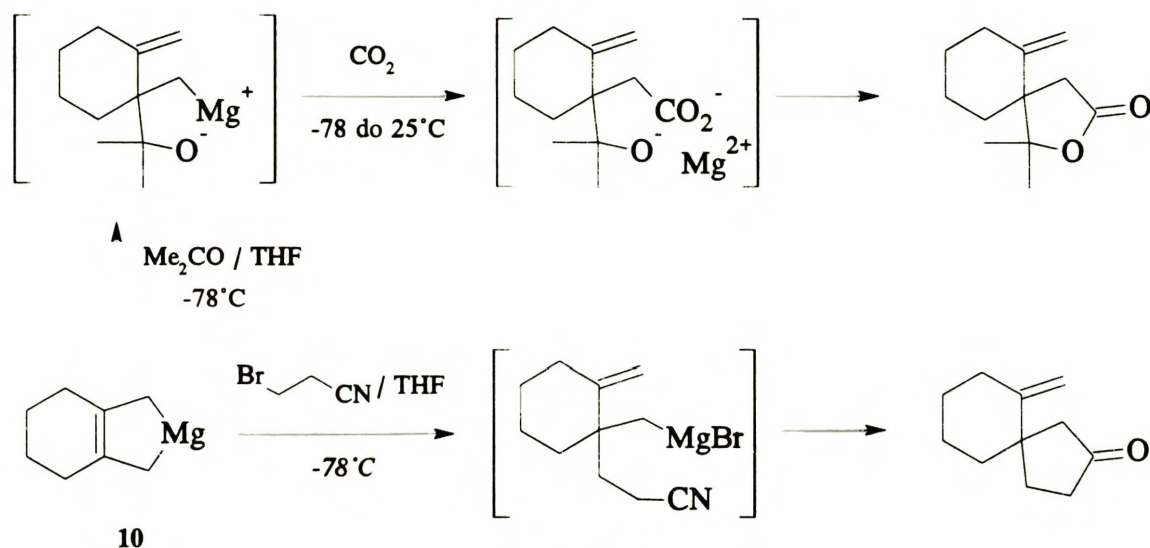


Związki te zachowują się jak bisnukleofile, reagując z twardymi elektrofilami (halogenki boru, krzemu, cyny i inne) w pozycji 1, zaś z miękkimi (bromki alkilowe, związki karbonylowe) w pozycji 2 (Schemat 23).<sup>62</sup>



Schemat 23

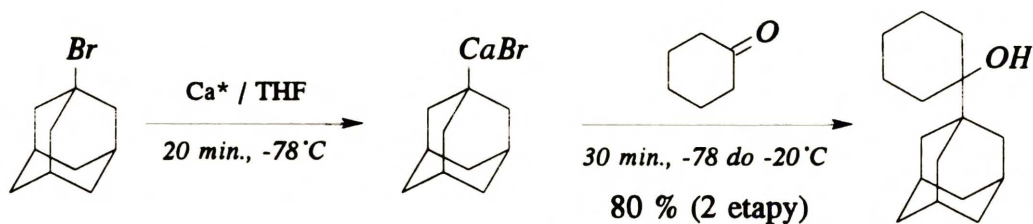
Możliwa jest reakcja związku **10** otrzymanego z aktywnego magnezu kolejno z różnymi elektrofilami, prowadząca do szeregu cennych syntetycznie związków (Schemat 24).



Schemat 24

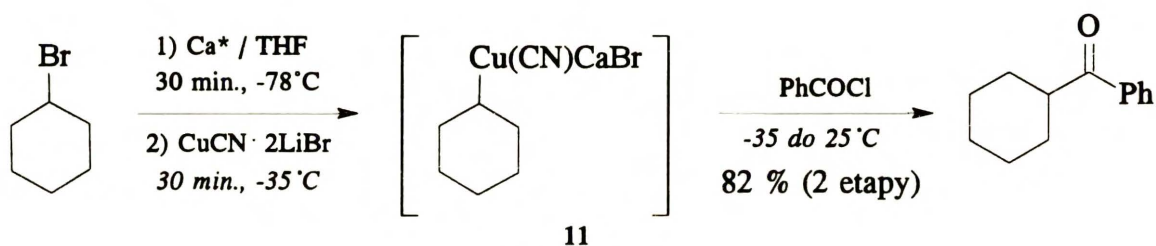
Oprócz magnezu w reakcje z 1,3-dienami wchodzi też aktywny wapń,<sup>63</sup> bar<sup>64</sup> i stront Riekiego.<sup>64, 65</sup>

Z powodu niewielkiej reaktywności wobec związków organicznych metaliczny wapń nie znalazł wielu zastosowań w syntezie. Aktywność wapnia otrzymanego w metodzie Riekiego drastycznie różni się od aktywności handlowo dostępnego metalu.<sup>63</sup> Wapń Riekiego reaguje z łatwością z chlorkami i bromkami alkilowymi i aryłowymi (Schemat 25)<sup>66</sup> podczas gdy nieaktywowany metal wykazuje reaktywność jedynie wobec prostych jodków alkilowych.<sup>67</sup>



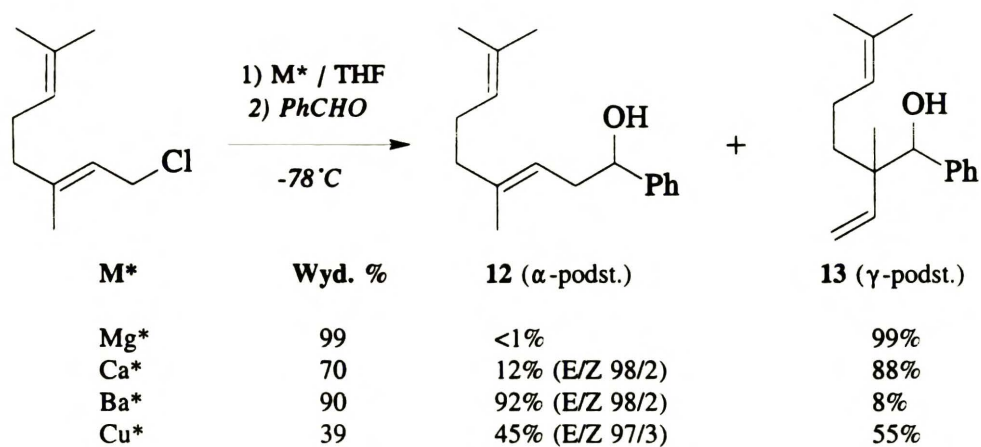
Schemat 25

Wapń Riekiego reaguje nawet z fluorobenzenem, dając odpowiedni związek metalo-organiczny ( $\text{PhCaF}$ ) z wydajnością 85%. W obecności soli miedzi możliwe jest utworzenie kompleksowych miedzianów (**11**), których reakcja z chlorkami acylowymi pozwala otrzymać z dobrymi wydajnościami ketony (Schemat 26).<sup>63</sup>



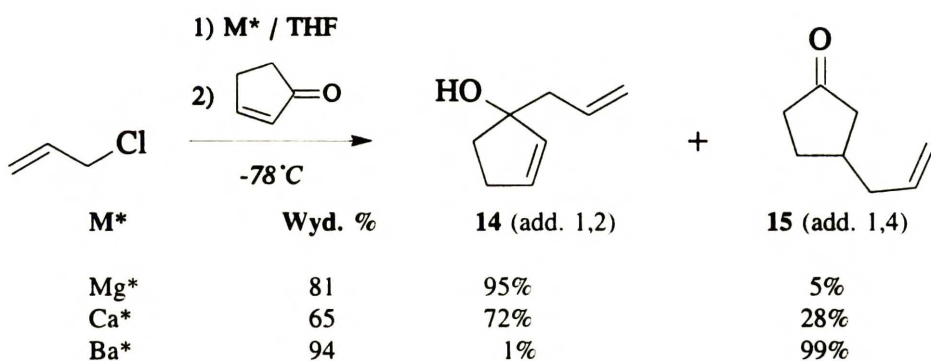
Schemat 26

Organiczne związki baru, z powodu małej reaktywności tego metalu, nie były dostępne na drodze bezpośredniej reakcji z halogenkami organicznymi. Dopiero zastosowanie aktywnego baru Riekiego pozwoliło otrzymać odpowiednie związki baroorganiczne w reakcji z halogenkami allilowymi. Związki te charakteryzują się niezwyklej regio- i stereoselektywnością, dając w reakcji z elektrofilami głównie produkty  $\alpha$ -podstawienia **12** (Schemat 27).<sup>68</sup>



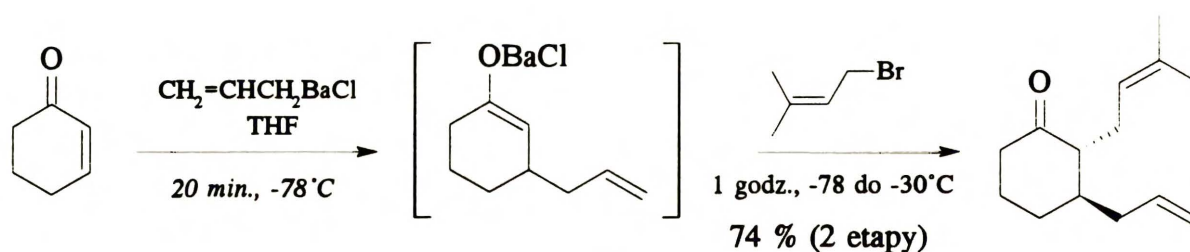
Schemat 27

W reakcji z  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi ketonami związki allilobarowe tworzą praktycznie produkty 1,4-addycji (**15**), bez konieczności stosowania na przykład soli miedzi (Schemat 28).



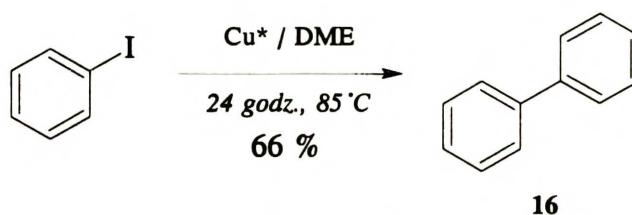
Schemat 28

Produkty reakcji związków allilobarowych z enonami można, przed sprotonowaniem, poddać reakcji z innym elektrofilem,<sup>69</sup> otrzymując w jednym etapie funkcjonalizowane produkty (Schemat 29). Wysoka stereoselektywność i nietypowa dla innych metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych regioselektywność związków allilobarowych, oraz łagodne warunki ich otrzymywania stanowią cenne narzędzie syntetyczne, dostępne dzięki zastosowaniu aktywnego metalu.<sup>68</sup>



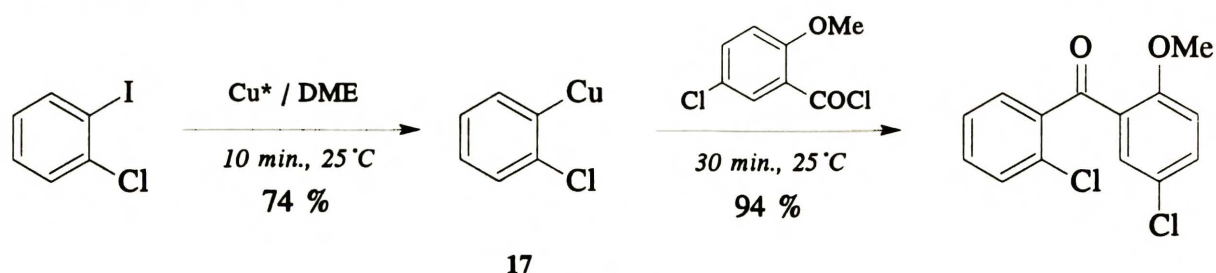
Schemat 29

Redukcja kompleksowych soli miedzi ( $\text{CuI} \times \text{PR}_3$ ,  $\text{CuCN} \times 2\text{LiX}$ ) układem lit–naftalen prowadzi do powstania miedzi Riekego.<sup>14a, 70</sup> Metal ten znalazł zastosowanie w reakcji Ullmanna, w której bromki i jodki aryłowe, alilowe i winylowe ulegają dimeryzacji pod wpływem metalicznej miedzi (Schemat 30).<sup>70</sup>



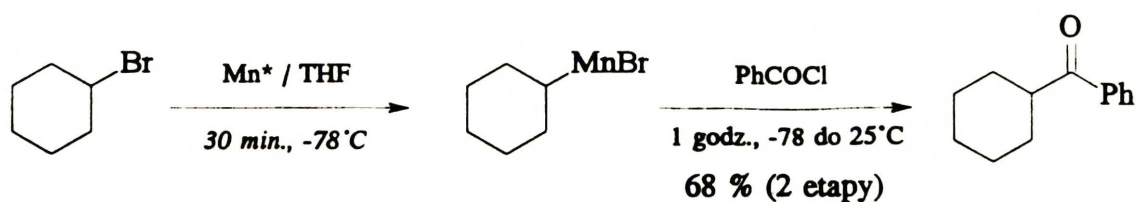
Schemat 30

Bezpośrednia reakcja tej aktywnej formy miedzi z bromkami i jodkami alkilowymi i aryłowymi pozwala otrzymać z wysokimi wydajnościami odpowiednie związki miedziorganiczne **17**. Związki te reagują z chlorkami alkilowymi, alilowymi, acylowymi i innymi elektrofilami (Schemat 31).<sup>70</sup>



Schemat 31

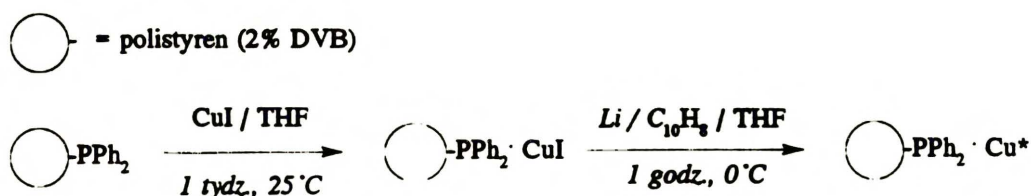
Podobną reaktywnością charakteryzują się związki mianoorganiczne **18**, otrzymane z aktywnego manganu (Schemat 32). Mangan otrzymany w metodzie Riekego, powstaje w postaci bardzo drobnej zawiesiny w tetrahydrofuranie, według autorów może też być także częściowo rozpuszczalny w tym rozpuszczalniku.<sup>71</sup>



Schemat 32

Wysoce reaktywne metale Riekiego znalazły cały szereg zastosowań, na przykład do otrzymywania poliarenów i innych polimerów,<sup>14a</sup> ich omówienie wykracza jednak poza ramy niniejszej pracy.

Do wad metody Riekiego można zaliczyć użycie jako przenośników elektronów węglowodorów aromatycznych co wiąże się z koniecznością ich oddzielenia po reakcji. Utrudnia to wydzielenie produktu (szczególnie w większej skali), zmuszając do stosowania chromatografii kolumnowej. Po redukcji kompleksem litu (7) roztwór znad osadu metalu można zdekantować i zastąpić przez wielokrotne przemywanie czystym rozpuszczalnikiem. W przypadku metali tworzących drobne, trwałe zawiesiny procedura ta nie jest jednak skuteczna. W metodzie Riekiego przenośnik elektronów może być też zastosowany w ilości katalitycznej (5-10 % mol., por. Schemat 15), wiąże się to jednak z istotnym przedłużeniem czasu redukcji soli metalu (na ogół z kilku do kilkunastu godzin). W celu ułatwienia wydzielenia produktu po reakcji rozważano zastosowanie metali Riekiego osadzonych na polimerach (19, Schemat 33).<sup>72</sup> Jednak wysoka cena specjalnych polimerów ogranicza zastosowanie tej modyfikacji.

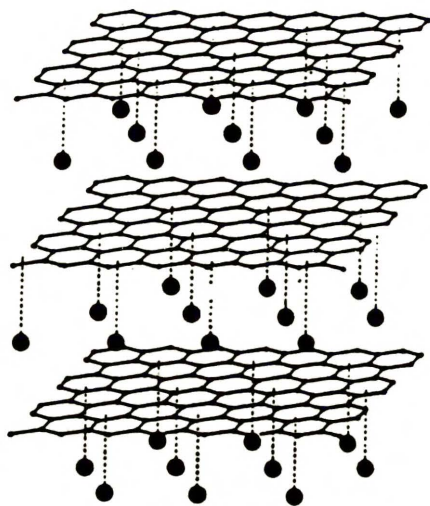


19

Schemat 33



## 2.2.2.3. Redukcja soli metali za pomocą grafitku potasu



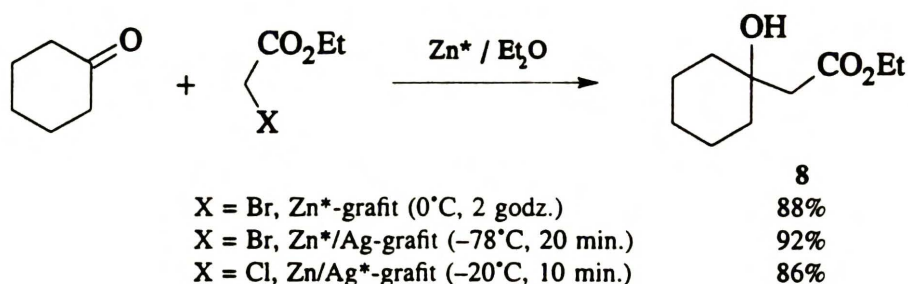
20  
Rysunek 1.

Innym, często używanym do otrzymywania aktywnych metali środkiem redukującym jest tak zwany grafitek lub „interkalat” potasu ( $C_8K$ , **20**).<sup>73</sup> Związek ten – piroforyczny produkt reakcji sproszkowanego grafitu ze stopionym potasem – posiada interesującą strukturę, w której atomy potasu (oznaczone ● na Rysunku 1) znajdują się pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez atomy węgla w graficie. W wyniku redukcji bezwodnych soli metali związkiem **20** otrzymuje się metale (Zn, Mn, Ti, Ni,

Cu, Fe, Sn) osadzone na graficie. W tej postaci metale posiadają bardzo rozwiniętą powierzchnię co korzystnie wpływa na ich reaktywność. Obecność nośnika ułatwia także oddzielenie (przez zwykłe sączenie) produktów organicznych po właściwej reakcji.<sup>16</sup>

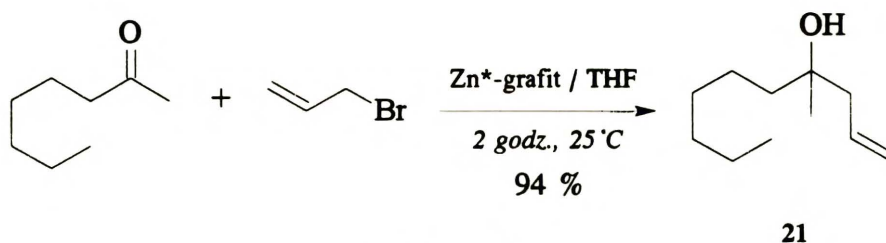
Przez pewien czas mylnie sądzono, że aktywne metale na graficie występują także w formie interkalatów, jednak szczegółowe badania fizykochemiczne nie potwierdziły tej możliwości.<sup>16, 74</sup>

Aktywne metale osadzone na graficie znalazły liczne zastosowania w syntezie organicznej.<sup>16</sup> Cynk na graficie jest dogodnym odczynnikiem do przeprowadzenia reakcji Reformackiego.<sup>5</sup> Najlepsze rezultaty osiągnięto stosując parę cynk–srebro (otrzymaną w wyniku redukcji mieszaniny chlorku cynku i octanu srebra związkiem **20**) osadzoną na graficie (Schemat 34).<sup>5, 75</sup>



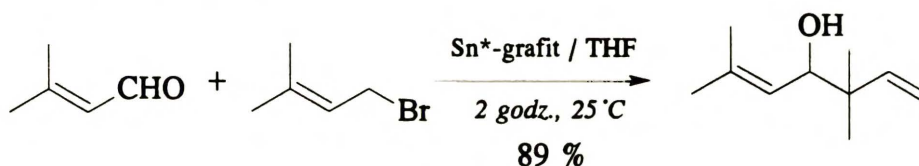
Schemat 34

Metale osadzone na graficie znalazły także liczne zastosowania chemii cukrów do otrzymywania glikali, enancjomerycznie czystych „bloków budulcowych” i innych związków.<sup>2</sup>



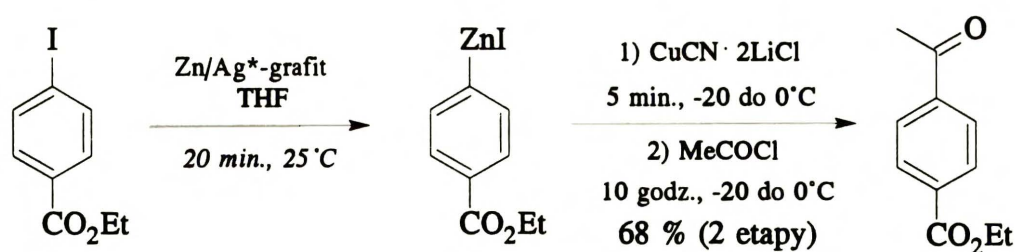
Schemat 35

Cynk<sup>76</sup> i cyna<sup>77</sup> osadzone na graficie były z powodzeniem używane w reakcjach typu Barbiera, pozwalając otrzymać rozmaite, przydatne w syntezie związków naturalnych, alkohole homoallilowe (Schemat 35, 36).



Schemat 36

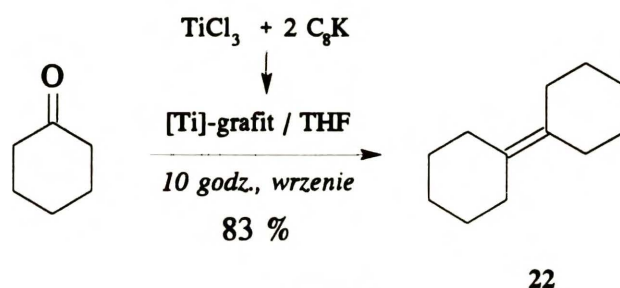
W przeciwieństwie do metalu Riekiego cynk na graficie był stosunkowo rzadko używany do otrzymywania pochodnych cynkoorganicznych z innych związków niż chlorowcostry i halegenki allilowe. Znana jest jedynie reakcja syntezy jodków arylocynkowych z jodoarenów (Schemat 37).<sup>78</sup>



Schemat 37

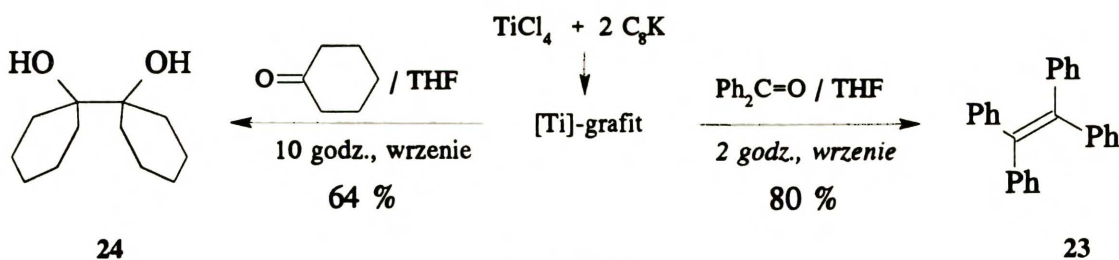
Aktywny tytan otrzymany na graficie był wielokrotnie używany w reakcji McMurry.<sup>53</sup> Do celów tej reakcji tytan otrzymuje się najczęściej przez redukcję soli tytanu (głównie chlorku tytanu(III), tytanu(IV) oraz ich kompleksów) różnymi odczynnikami. W wyniku redukcji otrzymuje się najczęściej trudne do analizy złożone mieszaniny soli tytanu na niskich (+2, +1, 0) stopniach utlenienia. Preparaty te nazywane są powszechnie tytanem na niskim

stopniu utlenienia, lub nawet „niskowartościowym tytanem” (oczywiście „niskowartościowym” w sensie stopnia utlenienia a nie użyteczności w reakcji) i oznaczane symbolem [Ti]. Spośród wielu środków redukujących używanych do otrzymywania aktywnego tytanu dobre i powtarzalne wyniki daje interkalat potasu (**20**).<sup>2, 77</sup> Najczęściej redukcji grafitkiem potasu poddawano sole tytanu(III). Tak otrzymany tytan na graficie (formalnie na +1 stopniu utlenienia) dawał najlepsze wyniki w reakcji McMurry (Schemat 38).<sup>79</sup>



Schemat 38

Redukcja chlorku tytanu(IV) za pomocą grafitku potasu prowadzi do preparatu o „osłabionej sile” lecz zwiększonej selektywności. Reakcja tego odczynnika z aromatycznymi związkami karbonyłowymi prowadzi do alkenów (na przykład **23**), zaś z alifatycznymi – jedynie do odpowiednich 1,2-dioli (na przykład **24**, Schemat 39).<sup>79</sup>



Schemat 39

Tworzenie pinakoli z aldehydów i ketonów zachodzi z dobrymi wydajnościami także przy zastosowaniu aktywnego magnezu na graficie (na przykład 84% wydajności związku **24**).<sup>80</sup>

Żelazo osadzone na graficie znalazło zastosowanie w syntezie, między innymi do reduktywnego odbromowania 1,2-dibromoalkanów (do alkenów) i  $\alpha$ -bromoketonów.<sup>81</sup>

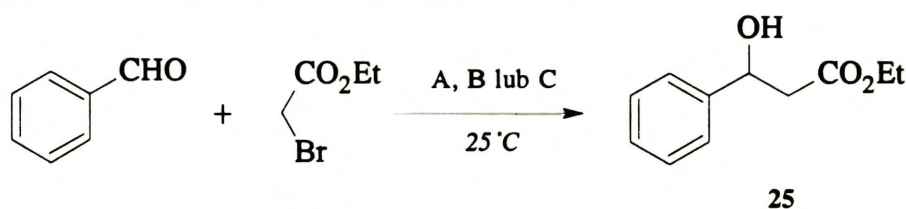
Mangan, otrzymany w wyniku redukcji rozpuszczalnych soli manganu interkalatem **20**, reaguje w łagodnych warunkach z bromkami i jodkami aryłowymi oraz winylowymi. Możliwa

jest też reakcja aktywnego metalu z chloroarenami, wymaga ona jednak zastosowania pięciokrotnego nadmiaru  $Mn^*$ . Wytworzone w ten sposób związki manganooorganiczne reagują z różnymi elektrofilami (chlorki acylowe, jodki winylowe, bezwodniki, aldehydy – Schemat 40).<sup>82</sup>



#### 2.2.2.4. Inne czynniki redukujące

Układy metal alkaliczny–przenośnik elektronów i grafitek potasu nie są oczywiście jedynymi czynnikami redukującymi, używanymi z powodzeniem w preparatyce aktywnych metali. W literaturze opisano wiele metod z użyciem innych środków redukujących, takich jak kompleksowe wodorki, magnez, glin, cynk, elektrowodorki i inne. Jednak, w przeciwieństwie do metody Riekiego i procedury wykorzystującej grafitek potasu, większość z nich nie ma znaczenia ogólnego. Często środek redukujący dający dobre rezultaty w przypadku jednego metalu zawodzi w przypadku innych. Ponieważ redukcja ma w większości przypadków złożony przebieg, trudno jest uwzględnić wszystkie możliwe przyczyny wzrostu aktywności preparatu i przeprowadzać uogólnienia. Na przykład redukcja bezwodnego chlorku cyny(II) glinowodorkiem litu prowadzi do metalu o reaktywności znacznie przekraczającej aktywność handlowo dostępnego pyłu cynowego (Schemat 41 A, B).<sup>83</sup>

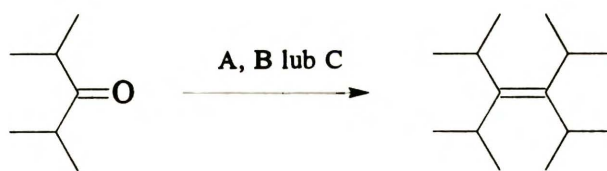


Metoda	25
A: Sn-pył	6%
B: SnCl <sub>2</sub> /LiAlH <sub>4</sub>	84%
C: Sn-pył/AlCl <sub>3</sub>	85%

Schemat 41

Zgodnie z autorami dodatkowy, korzystny wpływ na aktywność otrzymanego metalu ma chlorek glinu, tworzący się jako uboczny produkt w czasie redukcji. Przypuszczenia te potwierdziła kontrolna reakcja Reformackiego z handlowym pyłem cynowym w obecności odpowiedniej ilości chlorku glinu (Schemat 41 C). W wyniku tej reakcji  $\beta$ -hydroksyester **25** otrzymano z wydajnością 85%.

Optymalny dobór środka redukującego jest niezwykle ważny w przypadku reakcji McMurry.<sup>53</sup> Zagadnienia związane z otrzymywaniem, naturą i reakcjami aktywnego tytanu są bardzo obszerne, a omówienie ich nie jest przedmiotem niniejszego przeglądu. Zastosowanie grafitku potasu do otrzymywania niskowartościowego tytanu było już omówione w rozdziale 2.2.2.3. Jako inne środki redukujące sole tytanu(III) i (IV) były używane między innymi metale alkaliczne, cynk, magnez, glinowodorek litu. Skład i reaktywność tak otrzymanego preparatu zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj i proporcja molowa soli tytanu i reduktora, czas i temperatura redukcji, rozpuszczalnik i inne. Często pozornie niewielkie zmiany w procedurze otrzymywania tytanu mają duży wpływ na aktywność otrzymanego metalu. Według J. E. McMurry spośród wielu układów stosowanych przez chemików do otrzymywania niskowartościowego tytanu najlepsze wyniki daje kompleks chlorku tytanu(III) z 1,2-dimetoksyetanem  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$  redukowany cynkiem aktywowanym miedzią.<sup>84</sup> Ilustruje to Schemat 42.



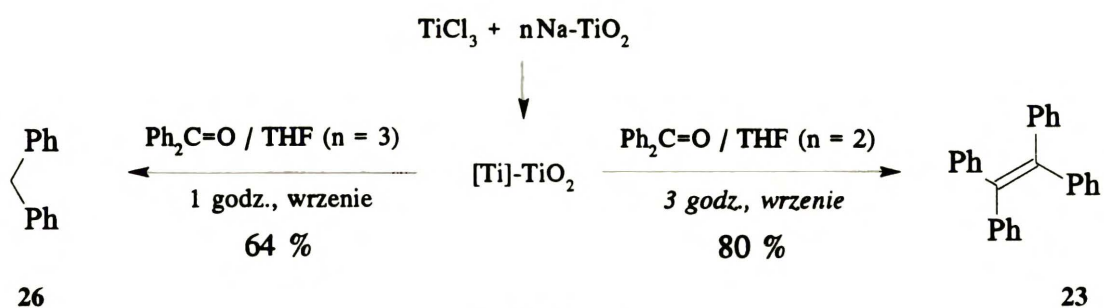
<b>Metoda</b>	
A: $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$	12%
B: $\text{TiCl}_3/\text{Zn}(\text{Cu})$	37%
C: $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}/\text{Zn}(\text{Cu})$	87%

Schemat 42

Bogdanović wykazał, że reakcja chlorku tytanu(III) z glinowodorkiem litu prowadzi między innymi do polimerycznych wodorków tytanu typu  $[\text{TiHCl} \times \text{THF}_{1/2}]_n$  a redukcja za pomocą magnezu do związku  $\text{TiCl}(\text{MgCl}) \times n\text{THF}$ .<sup>85</sup> Redukcja chlorku tytanu(IV)  $\text{KBHET}_3$  prowadzi do powstania kompleksu  $\text{Ti}(\text{toluen})_2$  i innych rozpuszczalnych związków tytanu(0).<sup>86</sup>

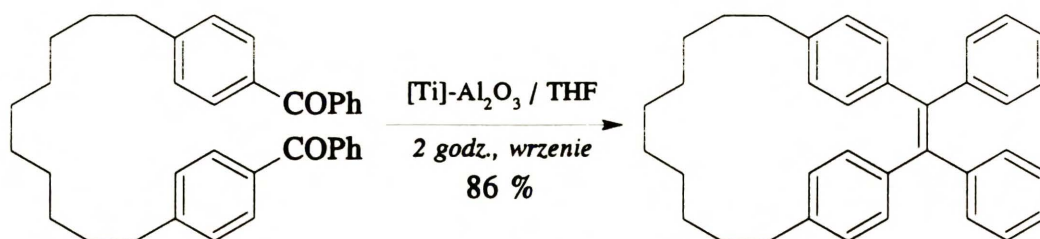
Względnie aktualne porównanie różnych form tytanu na niskich stopniach utlenienia i innych metali używanych w reakcji McMurry zamieścił w swojej pracy A. Fürstner i współpracownicy.<sup>87</sup> W reakcji typu McMurry mogą być także zastosowane inne metale, między innymi aktywny uran,<sup>56</sup> układy otrzymane w wyniku redukcji chlorku wolframu(VI) glinowodorkiem litu<sup>88</sup> oraz chlorkuniobu(V) i wanadu(III) cynkiem.<sup>95</sup>

Zastosowanie w syntezie organicznej odczynników osadzonych na stałych nośnikach wiąże się z szeregiem korzyści, takich jak polepszenie stabilności i zwiększenie selektywności, oraz ułatwienie wydzielania produktów z mieszaniny po reakcji.<sup>13</sup> Środkiem redukującym o potencjalnie szerokich zastosowaniach są sól i potas osadzone na stałych nośnikach, takich jak tlenek glinu i tytanu, węgiel aktywny i chlorek sodu. Układy takie charakteryzują się wysoce rozwiniętą powierzchnią i znaczną reaktywnością. Odczynniki te znalazły zastosowanie w reakcjach organicznych oraz w otrzymywaniu aktywnych metali osadzonych na stałych nośnikach.<sup>3, 13</sup> Redukcja soli tytanu sodem i potasem osadzonym na stałym nośniku ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) prowadzi do powstania aktywnego tytanu na nośniku. Zastosowanie tego odczynnika w reakcji McMurry<sup>53</sup> aromatycznych związków karbonylowych prowadzi do odpowiednich produktów z doskonałymi wydajnościami.<sup>89</sup> Ilość difenylometanu (**26**), powstającego jako uboczny produkt w reakcji benzofenonu z tytanem na nośniku wyraźnie zależy od proporcji molowej: chlorek tytanu : sól na stałym nośniku (Schemat 43).



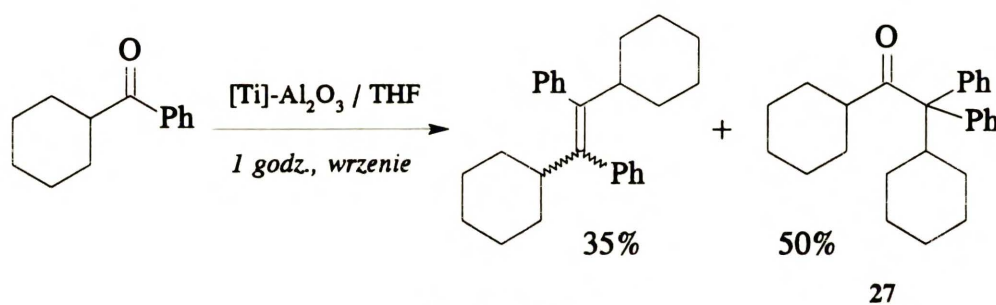
Schemat 43

W wewnątrzcząsteczkowym wariacie reakcji McMurry wobec tytanu na nośniku można otrzymać cykliczne alkeny o pierścieniach 6, 12, 14, czy nawet 20 i 36-członowych bez konieczności stosowania technik wysokich rozcieńczeń (Schemat 44).<sup>89, 90</sup>



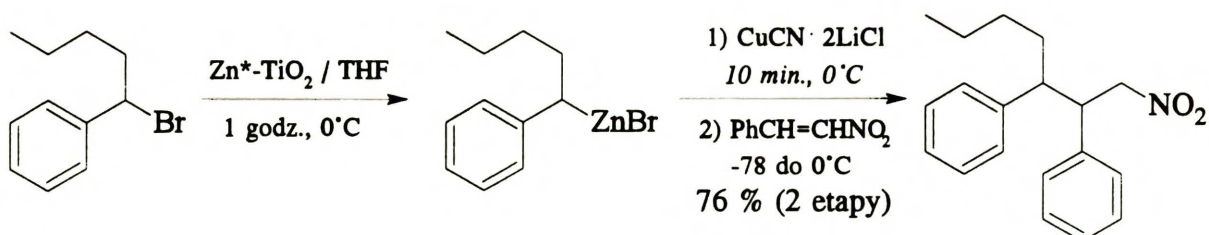
Schemat 44

Reakcja alifatycznych związków karbonylowych z tytanem na nośniku prowadzi jednak w większości przypadków do mieszaniny alkenu, 1,2-diolu lub produktu przegrupowania pinakolinowego, na przykład związku **27** (Schemat 45).<sup>89</sup>



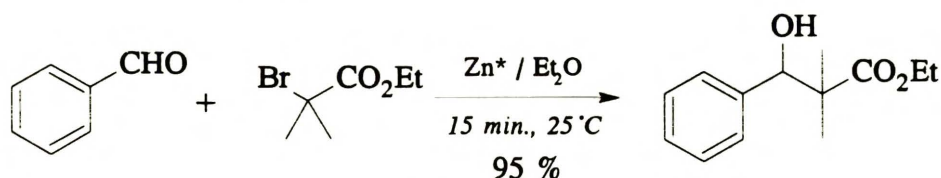
Schemat 45

Aktywny cynk osadzony na stałym nośniku otrzymano redukując bezwodny chlorek cynku sodem na tlenku tytanu.<sup>91</sup> Metal ten dawał dobre rezultaty w reakcji otrzymywania związków cynkoorganicznych z drugorzędowych bromków alkilowych i benzylowych. Pył cynkowy, nawet aktywowany efektywną procedurą Knochela (strona 13), nie reaguje zadowalająco z tymi substratami. W obecności soli miedzi związki cynkoorganiczne reagują z elektrofilami, takimi jak chlorki acylowe, nitrostyren, 3-jodocykloheksan-2-on i inne (Schemat 46).<sup>91</sup>



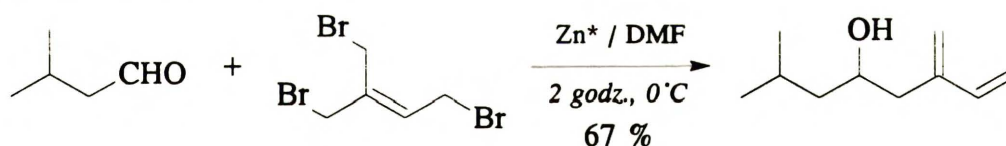
Schemat 46

Do redukcji soli cynku wykorzystano też pył litowy (w postaci komercyjnie dostępnej 25% zawiesiny w oleju mineralnym).<sup>92</sup> Metaliczny cynk otrzymany tą metodą wykazywał wysoką aktywność w reakcji Reformackiego (Schemat 47).



Schemat 47

Redukcja elektrochemiczna jest jedną z ważnych przemysłowych metod otrzymywania wielu metali. Wygenerowany *in situ* metodą katodowej redukcji metal powinien odznaczać się wysoką aktywnością. Elektrochemicznie generowany cynk zastosowano z powodzeniem do otrzymywania związków allilo-<sup>93</sup> i benzylocynkowych,<sup>94</sup> oraz w reakcji izoprenylowania związków karbonylowych (Schemat 48).<sup>95</sup> Elektrochemicznie można też generować rozpuszczalne klastery tytanu(0).<sup>96</sup>

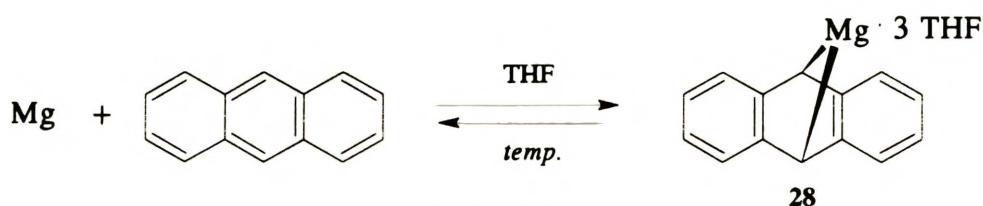


Schemat 48

#### 2.2.2.5. Metoda magnez–antracen

Metaliczny magnez tworzy w obecności antracenu nietrwałe kompleksy typu **28** (Schemat 49).<sup>20</sup> Znany jest także polimeryczny odpowiednik związku **28**, otrzymany przez reakcję magnezu ze zmodyfikowanym polistyrenem zawierającym reszty antracenowe.<sup>97</sup> Kompleksy magnez–antracen zostały wykorzystane z powodzeniem w syntezie organicznej jako „rozpuszczalne źródło magnezu”.<sup>20</sup>





Reakcja chlorowcozwiązków z kompleksem **28** prowadzi do odpowiednich związków Grignarda. Zastosowanie kompleksu **28** pozwala także zsyntezować związki Grignarda z chlorku propargilu, halogenków allilowych i benzylowych<sup>98</sup> oraz inne układy trudne do otrzymania przy użyciu handlowo dostępnych form magnezu (Schemat 50).<sup>99</sup>



Z powodu niewielkiej trwałości termicznej ogrzewanie kompleksu **28** w tetrahydrofuranie powoduje jego całkowity rozkład i powstanie wysoce reaktywnego pyłu magnezowego o bardzo dużej powierzchni właściwej. Podobnie, zachodzący w znacznie wyższej temperaturze rozkład wodoru magnezu ( $MgH_2$ ) prowadzi do metalu o niewiele niższej aktywności.<sup>20, 100</sup>

### 2.3. Badania struktury aktywnych metali

Wysoka reaktywność chemiczna aktywnych metali jest niewątpliwie związana ze stopniem krystaliczności i charakterem powierzchni. W literaturze chemicznej opisano próby powiązania struktury tych układów z ich reaktywnością. Badania fizykochemiczne aktywnych metali stanowią szerokie i złożone zagadnienie, blisko związane z chemią układów mikroskopowych i monowarstw.<sup>2, 10</sup> Dodatkowe trudności doświadczalne wynikają z niezwykle

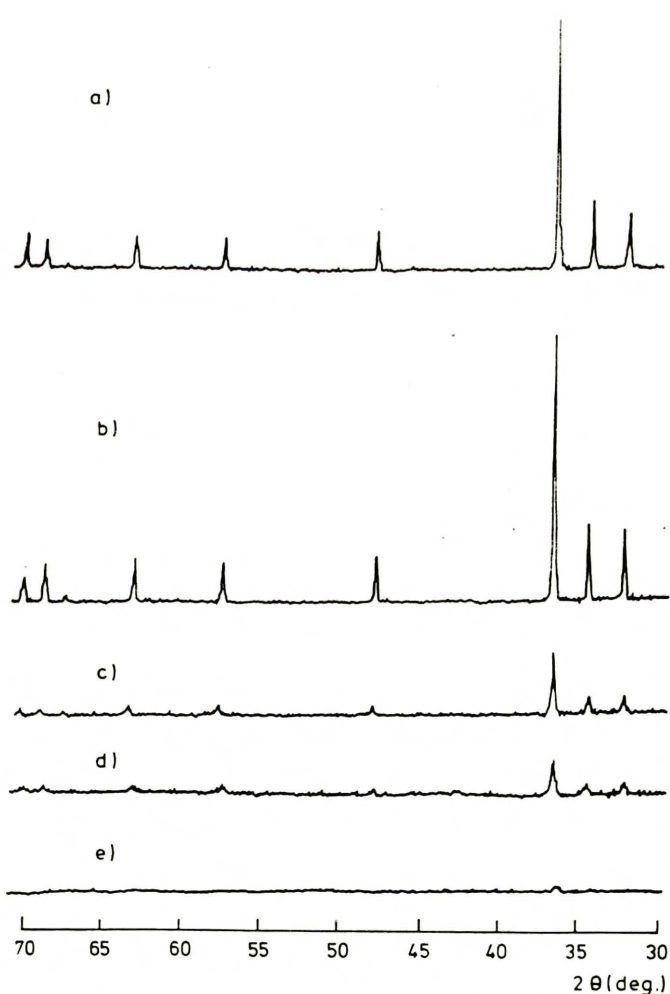
wysokiej reaktywności chemicznej aktywnych metali, przygotowywanych i używanych zazwyczaj pod ochronną warstwą rozpuszczalnika.

Proces usuwania pasywującej powłoki tlenków z powierzchni metali można śledzić niektórymi technikami przeznaczonymi do badania powierzchni ciał stałych. Spektroskopia Augerowska (ang. Auger Electron Spectroscopy, AES) daje „przekrój” (w głąb kilkudziesięciu nanometrów) składu chemicznego powierzchni ciał stałych. Stosując tę technikę badano wpływ szeregu czynników aktywujących (ultradźwięki, 1,2-dibromoetan,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) na grubość powłoki tlenków obecnej na cząstkach handlowego pyłu cynkowego.<sup>50</sup> Fotelektronowa spektroskopia rentgenowska (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

została zastosowana w podobnych badaniach nad usuwaniem pasywującej powłoki z powierzchni manganu.<sup>52</sup>

Bogdanović i współpracownicy stosując pomiary rentgenowskie i wyznaczając izotermy adsorpcji BET wykazali wyraźną zależność pomiędzy reaktywnością chemiczną a stopniem krystaliczności i powierzchnią właściwą różnych próbek magnezu.<sup>100</sup> Stopień krystaliczności próbek metalu można łatwo oszacować na podstawie pomiarów w rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (Rysunek 2). Kształt pików na dyfraktogramie proszkowym jest w dużym stopniu zależny od stopnia krystaliczności badanej próbki.

Dla tej samej substancji próbka mniej krystaliczna daje zazwyczaj słabsze refleksy czyli niższe i szersze „piki”



**Rysunek 2.** Zmiany stopnia krystaliczności próbek magnezu, obserwowane w dyfraktogramach proszkowych: **a** – handlowy pył 270 mesh. **b** –  $\text{Mg}^*$  otrzymany z rozkładu wodoru magnezu. **c-e** –  $\text{Mg}^*$  wytworzony z kompleksu **28** w różnych warunkach.<sup>100</sup>

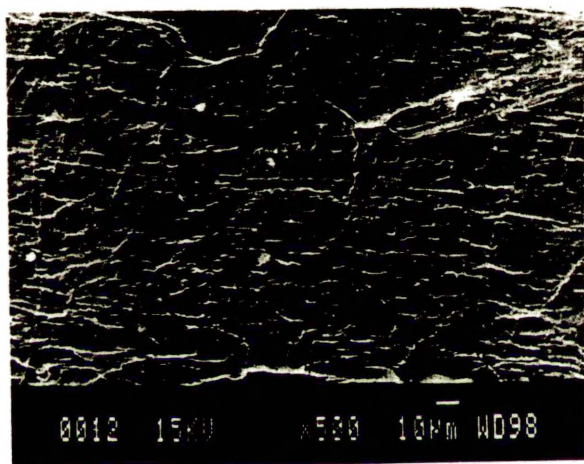
na wykresie (dyfraktogramie) niż próbka bardziej krystaliczna.<sup>101</sup> Bogdanović porównał reaktywność chemiczną różnych próbek magnezu: handlowo dostępnego pyłu (270 mesh) oraz kilku postaci aktywnego magnezu otrzymanego przez rozkład wodoru magnezu ( $MgH_2$ ) i kompleksu magnez–antracen (**28**) w modelowych reakcjach Grignarda. Próbki najmniej krystaliczne (najbardziej bezpostaciowe) i o największej powierzchni właściwej były także najbardziej reaktywne chemicznie. Porównanie powierzchni właściwych próbek metalu wyznaczonych za pomocą izotermi BET obrazuje stopień rozwinięcia powierzchni aktywnych metali: 19-61  $m^2/g$  ( $Mg^*$  otrzymany z  $MgH_2$ ), 64-109  $m^2/g$  ( $Mg^*$  z kompleksu **28**) w porównaniu z zaledwie 0.4  $m^2/g$  dla handlowego metalu (pył, 270 mesh).

W literaturze poświęconej powstawaniu i reakcjom aktywnych metali na graficie wielokrotnie błędnie sugerowano występowanie tych układów w postaci interkalatów, typu interkalatu potasu ( $C_8K$ ).<sup>16, 74</sup> Szczegółowe badania Fürstnera i współpracowników nie potwierdziły jednak takiej możliwości. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM), wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (HRSEM) i innych technik stosunkowo dokładnie poznano strukturę tych układów. Aktywne metale osadzone na graficie występują w większości w postaci stosunkowo jednorodnych obszarów na powierzchni cząstek grafitu.<sup>2</sup>

Analizy różnych metali Riekiego techniką rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej i obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym wykazały, że są to mikrokrystaliczne lub prawie bezpostaciowe proszki, o rozmiarach rzędu mikrometrów, tworzące rozmaite agregaty i domeny. Pomiar powierzchni, przeprowadzone techniką izotermi BET, wskazują na bardzo duże rozwinięcie powierzchni próbek metali Riekiego.<sup>2</sup>

Wpływ ultradźwięków na strukturę cząstek metalu był już częściowo dyskutowany w rozdziale 2.2.1.3. J.-L. Luche i współpracownicy za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej szczegółowo zbadali zmiany zachodzące na powierzchni litu w tetrahydrofuranie (15 minut, temperatura pokojowa) pod wpływem ultradźwięków i czynników chemicznych.<sup>102</sup> Działanie ultradźwięków na początkowo gładką i równą powierzchnię litu (Rysunek 3) spowodowało powstanie wielu defektów w postaci szczelin, uskoków i wżerów o rozmiarach około 50-100  $\mu m$  (Rysunek 4). W tych warunkach autorzy nie obserwowali powstawania

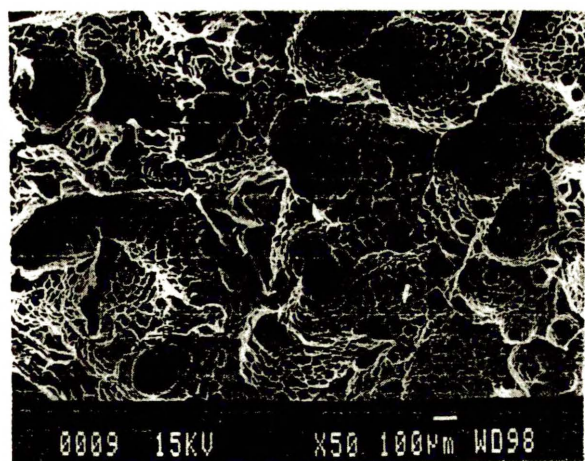
zawiesiny cząsteczek litu w rozpuszczalniku, a jedynie zmiany na powierzchni próbki metalu. Łączne zastosowanie ultradźwięków i czynnika chemicznego (mieszanki benzaldehydu i 1-bromoheptanu) wykazało znacznie silniejsze działanie niszczące strukturę litu, co objawiło się powstaniem głębokich „kraterów” o rozmiarach 100-500  $\mu\text{m}$  (Rysunek 5). Dla porównania powtórzono w tych samych warunkach reakcję trawienia chemicznego bez zastosowania ultradźwięków, jedynie z udziałem mieszania. Zdjęcia mikroskopowe próbki litu w tym przypadku wykazały jedynie nikłe zmiany na powierzchni metalu, w postaci płytkich stref korozji (Rysunek 6).



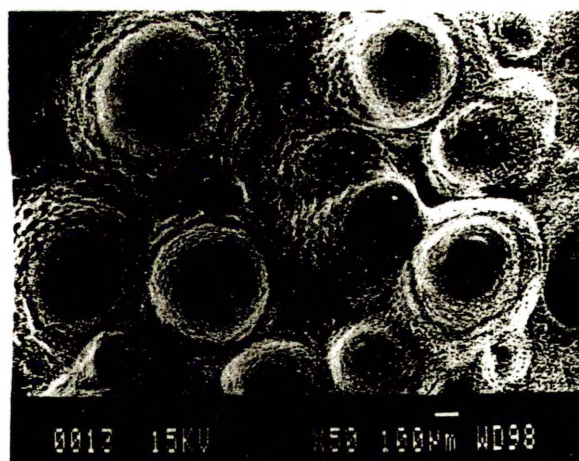
**Rysunek 3.** Początkowa powierzchnia litu (wzmocnienie  $\times 500$ ).



**Rysunek 4.** Powierzchnia litu ( $\times 50$ ) po działaniu ultradźwięków.



**Rysunek 5.** Powierzchnia litu ( $\times 50$ ) poddana łącznemu działaniu czynników chemicznych i ultradźwięków.



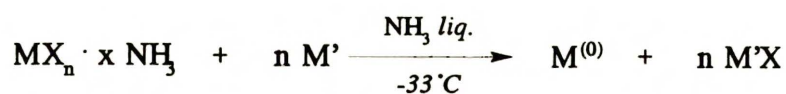
**Rysunek 6.** Powierzchnia litu ( $\times 50$ ) poddana działaniu czynników chemicznych.

## 2.4. Otrzymywanie metali w ciekłym amoniaku

Znane od 1864 roku<sup>103</sup> zjawisko rozpuszczalności metali alkalicznych w ciekłym amoniaku i własności barwnych roztworów uzyskanych w ten sposób były szczegółowo badane.<sup>6</sup> Zastosowania amoniakalnych roztworów metali alkalicznych i ziem alkalicznych w syntezie organicznej są powszechnie znane.<sup>104</sup> Stosunkowo dokładnie badano także reakcje różnych związków nieorganicznych z metalami w ciekłym amoniaku.<sup>6b, 7</sup> Dla mnie szczególnie interesujące były opisane próby redukcji bezwodnych soli metali w ciekłym amoniaku. Według danych dostępnych w literaturze redukcja soli metali (M) amoniakalnymi roztworami metali alkalicznych (M') może prowadzić do dwu głównych typów produktów:

- a) wolnych metali na zerowym stopniu utlenienia
- b) związków międzymetalicznych o różnym składzie.

Rodzaj powstałego produktu zależy od metalu poddanego redukcji i proporcji molowej sól metalu – metal alkaliczny. Redukcja soli miedzi, srebra, niklu, manganu, kobaltu, żelaza i platynowców prowadzi do powstania wolnych metali w postaci czarnych proszków. Sole wielu metali silnie kompleksują amoniak, w rzeczywistości redukcji ulegają więc odpowiednie amoniakaty (Schemat 51).<sup>6b, 7</sup>



Schemat 51

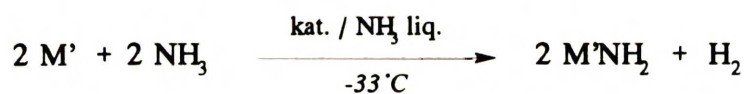
Reakcja redukcji może być komplikowana ubocznymi procesami, takimi jak tworzenie amidków. Sole niektórych metali katalizują powstawanie amidków metali alkalicznych, zgodnie ze Schematem 52. W Tabeli 1 przedstawiłem wpływ kilku wybranych substancji na trwałość roztworów potasu w ciekłym amoniaku.<sup>6b</sup>

**Tabela 1.** Wpływ wybranych substancji na trwałość roztworów potasu w ciekłym amoniaku w temperaturze  $-33^{\circ}\text{C}$

Katalizator <sup>a</sup>	Trwałość (min.) <sup>b</sup>	Katalizator <sup>a</sup>	Trwałość (min.) <sup>b</sup>
brak	>1500	Zn	80
Pt (czerni)	26	Cu	150
Pt	66	Ag	250
Fe (rdza)	31	Ta	>1000
Fe	44	Ni	21

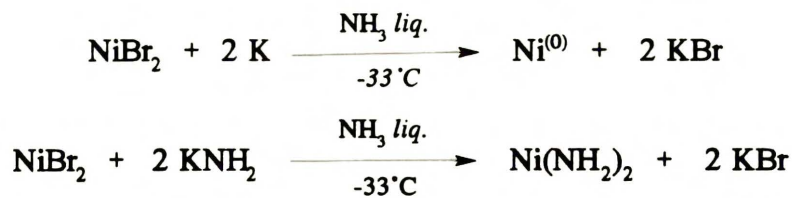
<sup>a</sup> Katalizator w postaci folii o rozmiarach  $55 \times 25 \times 0.1$  mm. <sup>b</sup> Trwałość (w minutach) roztworu 5 mg potasu w 50 mL ciekłego amoniaku w obecności katalizatora.

Reakcja ta (z użyciem katalitycznych ilości soli lub metalicznego żelaza) jest popularną laboratoryjną metodą otrzymywania amidków do celów syntezy organicznej. W przypadku otrzymywania metali stanowi ona jednak niepożądaną reakcję uboczną.



Schemat 52

Nikiel należy do metali silnie katalizujących tworzenie amidków alkalicznych. Redukcja bromku niklu potasem prowadzi do metalu zawierającego znaczne ilości amidku niklu powstałego w reakcji wymiany, przedstawionej na Schemacie 53.

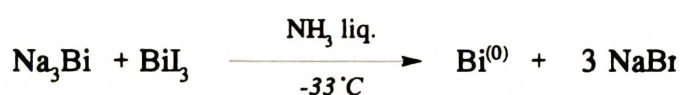


Schemat 53

Ilość amidku niklu można zmniejszyć przez skrócenie czasu reakcji, szybkie dodawanie metalu alkalicznego, jednak nadal otrzymany nikiel może zawierać do 5% amidku.<sup>7a</sup>

W wielu przypadkach w reakcji pomiędzy solą metalu a roztworem metalu alkalicznego w amoniaku powstają związki międzymetaliczne. Na przykład redukcja soli cyny, bizmutu i ołowiu w zależności od proporcji sól metalu : sól prowadzi do związków  $\text{Na}_4\text{Sn}$ ,

$\text{Na}_3\text{Bi}$  i  $\text{Na}_4\text{Pb}$ , lub  $\text{Na}_4\text{Sn}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Bi}_5$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_y$  ( $y = 7, 9$ ) i innych. W związkach tych zredukowany metal ma formalnie ujemny stopień utlenienia a wiele układów tego typu tworzy barwne roztwory w ciekłym amoniaku. Struktura anionów takich jak  $\text{Pb}_7^{4-}$  jest podobna jak znanych w chemii nieorganicznej polianionów, na przykład anionów wielosiarczkowych.<sup>6, 7</sup> Reakcja polianionowych związków cyny z nadmiarem jodku cyny w ciekłym amoniaku pozwala otrzymać metaliczną cynę.<sup>105</sup> Podobnie zmieszanie  $\text{Na}_3\text{Bi}$  z jodkiem bizmutu w amoniaku prowadzi do powstania metalicznego bizmutu (Schemat 54).<sup>106</sup>



Schemat 54

Redukcja soli niektórych metali prowadzi do związków międzymetalicznych o nietypowej stechiometrii, zależnej od proporcji sól metalu : metal alkaliczny. Na przykład redukcja cyjanku cynku nadmiarem sodu prowadzi do wytrącenia się osadu, o składzie odpowiadającym wzorowi  $\text{NaZn}_4$ . W wyniku reakcji w proporcjach stechiometrycznych lub przy nadmiarze soli cynku powstaje metaliczny cynk o czystości ponad 99%.<sup>107</sup> W warunkach redukcji w ciekłym amoniaku obserwowano powstawanie wielu innych związków międzymetalicznych, takich jak  $\text{NaCd}_2$  i  $\text{NaCd}_5$ ,  $\text{CaAg}$ ,  $\text{CaZn}_4$  i inne.<sup>6, 7</sup>

W wyniku redukcji w ciekłym amoniaku odpowiednie metale powstają zazwyczaj w postaci czarnych, niezwykle drobnych proszków, często o wysokiej reaktywności. Na przykład miedź i mangan otrzymane tą metodą są piroforyczne w kontakcie z powietrzem.<sup>7</sup> Wysoka reaktywność metalicznego niklu<sup>108</sup> i platynowców<sup>109</sup> otrzymanych w ciekłym amoniaku bywała wykorzystywana w chemii organicznej, głównie w reakcjach uwodornienia. W nowszej literaturze chemicznej nie znalazłem jednak zastosowań metali zredukowanych w ciekłym amoniaku w syntezie organicznej.

### 3. Wyniki własne

---

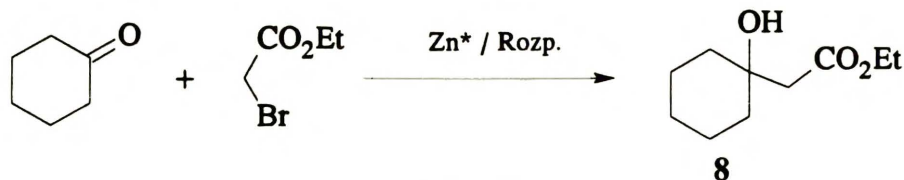
#### 3.1. Otrzymywanie aktywnych metali w ciekłym amoniaku

##### 3.1.1. Wstęp

Przedstawione w „Przeglądzie literaturowym” dane wskazują, że redukcja soli wielu metali w ciekłym amoniaku jest możliwa i prowadzi do powstania metali w postaci drobnych proszków. Poza reakcjami uwodornienia metale te nie były jednak stosowane w syntezie organicznej. Biorąc pod uwagę łatwość przeprowadzenia redukcji tą drogą, wydawało mi się celowe zbadanie zastosowania tak otrzymanych metali w innych reakcjach organicznych oraz porównanie ich aktywności z reaktywnością metali otrzymywanych innymi metodami. Te założenia stały się podstawą do sformułowania głównego celu mojej pracy. Ponieważ tematyka związana z otrzymywaniem i reakcjami metali nie była dotąd prowadzona w Zespole XXIII IChO badania będące przedmiotem mojej pracy miały głównie wstępny, „rozpoznawczy” charakter.

Jako modelowe reakcje pozwalające ocenić aktywność metali postanowiłem zastosować powszechnie znane przemiany organiczne, w których były stosowane metale zarówno w „zwykłej” jak i aktywowanej postaci. Jako podstawowy metal do wstępnych badań wybrałem cynk. Znajduje on rozległe zastosowania w syntezie, znanych jest wiele przykładów reakcji organicznych z udziałem cynku o różnej aktywności.<sup>19</sup> Jedną z lepiej poznanych jest reakcja Reformackiego aldehydów i ketonów z estrami kwasów  $\alpha$ -chlorowcokarboksylowych, zachodząca pod wpływem metalicznego cynku. Dostyc dokładnie zbadany jest wpływ aktywacji cynku na przebieg tej reakcji. Na przykład reakcja Reformackiego cykloheksanonu i  $\alpha$ -bromoocetanu etylu w obecności folii cynkowej aktywowanej jodem (Schemat 55) wymaga ogrzewania w temperaturze 100°C w ciągu dwu godzin, prowadząc do otrzymania produktu **8** z wydajnością 56%.<sup>37a</sup>





Z kolei zastosowanie aktywnego cynku Riekiego pozwala przeprowadzić tę przemianę praktycznie ilościowo (wydajność 95%) w temperaturze pokojowej (25°C) w czasie o połowę krótszym.<sup>12</sup> Wydajności produktu **8** i warunki prowadzenia reakcji dla kilku różnych form cynku przedstawiam w Tabeli 2.

**Tabela 2.** Porównanie wydajności związku **8**, w zależności od aktywności użytego Zn\*

Metoda aktywacji	Rozpuszczalnik	Warunki reakcji		Wydajność (%)
		temp. (°C)	czas (min.)	
folia Zn (I <sub>2</sub> kat.)	benzen–toluen	100	120	56 <sup>37a</sup>
Zn–Cu	THF	66	60	82 <sup>110</sup>
ZnCl <sub>2</sub> /Li–C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Et <sub>2</sub> O	25	60	95 <sup>12</sup>
ZnCl <sub>2</sub> /C <sub>8</sub> K	THF	0	120	88 <sup>76</sup>
ZnCl <sub>2</sub> /C <sub>8</sub> K/Ag	THF	–78	20	92 <sup>75</sup>

Postanowiłem powtórzyć tę reakcję w typowych warunkach opisanych dla aktywnego cynku<sup>12, 76</sup> (temperatura pokojowa, tetrahydrofuran, 120 min), lecz stosując cynk otrzymany w ciekłym amoniaku. W kontrolnym doświadczeniu stwierdziłem, że w tak łagodnych warunkach handlowo dostępny pył cynkowy jest całkowicie niereaktywny wobec mieszaniny bromoestru i cykloheksanonu. Porównanie wydajności produktu **8** uzyskanej przeze mnie z wydajnościami opisanymi w literaturze pozwoliłoby mi na oszacowanie względnej aktywności metalu otrzymanego drogą redukcji w ciekłym amoniaku.

### 3.1.2. Otrzymywanie i reakcje aktywnego cynku i cyny

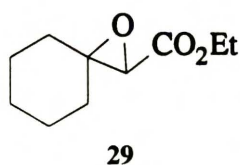
Opisane w literaturze reakcje redukcji soli cynku w ciekłym amoniaku przeprowadzano zazwyczaj w złożonej aparaturze, pozwalającej na równoczesny pomiar różnych własności fizykochemicznych, takich jak na przykład ciepło reakcji, czy prężność par amoniaku.<sup>104</sup> Zarówno opisane warunki reakcji jak i użyta aparatura nie były dogodne do stosowania w laboratorium syntezy organicznej. Jako pierwsze zadanie postawiłem sobie opracowanie możliwie prostej i łatwej do przeprowadzenia procedury redukcji soli cynku. Chlorek cynku silnie wiąże cząsteczki amoniaku, tworząc nierozpuszczalny w amoniaku kompleks (amoniakat)  $ZnCl_2 \times 2NH_3$ .<sup>111</sup> Zaobserwowałem, że po wprowadzeniu do amoniaku grudki bezwodnego, przetopionego chlorku cynku szybko rozpadały się, tworząc „objętościową” białą zawiesinę. Procesowi temu towarzyszył dość znaczny efekt egzotermiczny. W wyniku wstępnych doświadczeń opracowałem prostą metodę redukcji soli cynku w ciekłym amoniaku. Polegała ona na powolnym dodawaniu sodu w postaci małych kawałków do mieszanej zawiesiny chlorku cynku w amoniaku. Postępowanie odwrotne, a więc dodawanie chlorku cynku do roztworu sodu w ciekłym amoniaku było znacznie mniej korzystne z praktycznego punktu widzenia. Reakcja kompleksowania i redukcji soli cynku przebiegała stosunkowo gwałtownie i była trudna do kontrolowania nawet w temperaturach niższych niż  $-33^\circ C$ . W wyniku dodania sodu do zawiesiny chlorku cynku po krótkim czasie (2 do 5 min) łagodnej reakcji w temperaturze wrzenia amoniaku ( $-33^\circ C$ ) powstawała ciężka czarna zawiesina. Po odparowaniu amoniaku i usunięciu jego resztek pod próżnią otrzymywałem szary proszek, który zgodnie ze stechiometrią reakcji powinien być mieszaniną metalicznego cynku i chlorku sodu. Wszystkie etapy otrzymywania aktywnego cynku przeprowadzałem w taki sposób, aby uniknąć dostania się do układu powietrza i wilgoci, stosując jako gaz ochronny oczyszczony argon. Do tak otrzymanego preparatu dodawałem następnie bezwodny tetrahydrofuran i powstałą zawiesinę stosowałem w modelowej reakcji Reformackiego (Schemat 55). Niestety uzyskane rezultaty były dalekie od zadowalających. Reakcja z zastosowaniem cynku otrzymanego drogą redukcji w ciekłym amoniaku charakteryzowała się bardzo złą powtarzalnością i niską konwersją. Pomimo możliwie starannego powtarzania procedury wytwarzania cynku

otrzymywane wydajności produktu **8** wynosiły od 0 do około 50%, resztę stanowiły niezużyte substraty. Trudno mi było wyjaśnić tak duże różnice aktywności próbek cynku otrzymanych w takiej samej, dokładnie powtarzanej procedurze. Przypuszczałem, że w czasie usuwania amoniaku „do sucha” mogą zachodzić zmiany na powierzchni cząstek metalu, powodujące spadek jego aktywności. Nie mogłem też wykluczyć przypadkowego zapowietrzenia preparatu w czasie usuwania resztek amoniaku pod próżnią. Postanowiłem wykluczyć te możliwe przyczyny braku powtarzalności przez zastosowanie innej procedury usuwania amoniaku. Po zakończeniu redukcji do otrzymanej zawiesiny metalu w ciekłym amoniaku dodawałem suchy tetrahydrofuran i amoniak usuwałem ogrzewając mieszaninę do wrzenia przy przepływie argonu. Uzyskana w ten sposób zawiesina cynku reagowała w modelowej reakcji (Schemat 55) w sposób znacznie bardziej powtarzalny. Dla powodzenia reakcji decydujące było dodanie obojętnego rozpuszczalnika przed całkowitym usunięciem amoniaku. Niezależnie czy tetrahydrofuran dodawałem od razu po zakończeniu redukcji, czy też dopiero po odparowaniu większości amoniaku wydajności związku **8** wahały się pomiędzy 60 a 75%.

Cynk otrzymany w tej procedurze (nazywanej dalej procedurą A) był bardziej reaktywny niż pył cynkowy dostępny handlowo lub aktywowany prostymi metodami.<sup>37a, b</sup> Jednak porównanie wydajności uzyskanej w modelowej reakcji (Schemat 55) z danymi literaturowymi (Tabela 2) wskazywało, że aktywność ta jest znacznie niższa niż cynku osadzonego na graficie<sup>76</sup> czy metalu Riekiego.<sup>12</sup> Z tego powodu postanowiłem przeprowadzić bardziej szczegółową optymalizację otrzymywania cynku w ciekłym amoniaku, mając nadzieję, że uda mi się wykryć i wyeliminować czynniki powodujące obniżenie jego aktywności.

Zastosowanie litu jako czynnika redukującego oraz zastąpienie chlorku cynku bromkiem nie miało istotnego wpływu na aktywność tak otrzymanego metalu. Z powodu dobrej rozpuszczalności w ciekłym amoniaku i znacznie mniejszej niż chlorek cynku higroskopijności celowe wydawało mi się zastosowanie cyjanku cynku w procesie redukcji sodem w ciekłym amoniaku. Ku mojemu zaskoczeniu redukcja *roztworu* cyjanku cynku *roztworem* sodu w ciekłym amoniaku prowadziła do powstania metalu o zupełnie innej postaci. Zamiast czarnej drobnej zawiesiny uzyskałem metal w postaci dużych, srebrzystych

„kłaczków” oraz częściowo „lustra” osadzonego na ściankach kolby. Taki preparat był całkowicie niereaktywny w modelowej reakcji Reformackiego (Schemat 55). Pomimo przedłużenia czasu reakcji do jednej doby nie obserwowałem tworzenia się żadnych produktów. Wyniki tego doświadczenia wskazują, że postać metalu wytworzonego w ciekłym amoniaku ma decydujący wpływ na jego aktywność. Pomimo, że zgodnie z danymi dostępnymi w literaturze cynk nie rozpuszcza się w ciekłym amoniaku przypuszczałem, że w czasie redukcji obecność amoniaku ma wpływ na postać tworzącej się nowej fazy metalicznej. Postanowiłem więc sprawdzić, czy przeprowadzenie redukcji w innym układzie niż czysty ciekły amoniak nie wpłynie na reaktywność otrzymanego metalu. W dalszych doświadczeniach jako rozpuszczalnik do redukcji zastosowałem mieszaninę amoniaku z tetrahydrofuranem zawierającą około 30% obj. amoniaku. Po usunięciu amoniaku w zwykłej procedurze otrzymałem metal w postaci czarnej, drobnej zawiesiny. Preparat ten okazał się znacznie bardziej aktywny w reakcji Reformackiego prowadząc do powstania związku **8** z wydajnością 93%. Już około 10% obj. amoniaku zapewniało rozpuszczenie się metalu alkalicznego i dość szybką redukcję zawiesiny amoniakatu chorku cynku. Jednak otrzymywanie aktywnego cynku w układzie zawierającym 10% obj. amoniaku lub mniej wiązało się z niebezpieczeństwem niecałkowitej redukcji chorku cynku. Cynk uzyskany po usunięciu amoniaku mógł w tym przypadku zawierać część nieprzereagowanego metalicznego sodu (preparat czasem gwałtownie reagował z wodą). Zastosowanie takiego odczynnika w modelowej reakcji (Schemat 55) powodowało zanieczyszczenie  $\beta$ -hydroksyestru **8** zmiennymi ilościami oksiranu (**29**) powstającego w wyniku ubocznej reakcji Darzensa. Z tego powodu a także ze względów praktycznych (trudności odmierzenia małych ilości ciekłego amoniaku) standardowo redukcję prowadziłem w mieszaninie zawierającej 15-20% obj. amoniaku (procedura B). Zastosowanie tej metody pozwoliło mi otrzymać cynk o wysokiej i powtarzalnej aktywności. Prowadząc

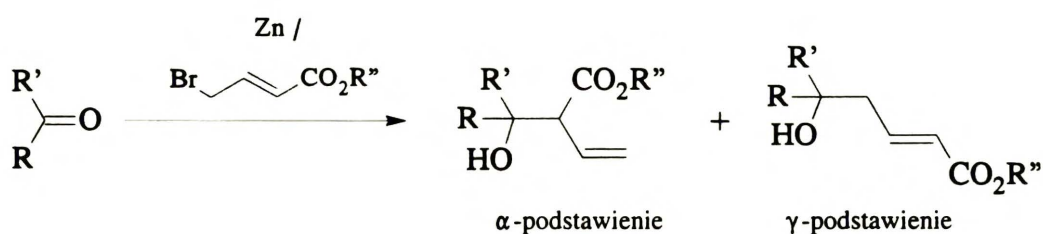


modelową reakcją (Schemat 55) z różnymi szarżami cynku otrzymanego zgodnie z procedurą B uzyskiwałem wydajności  $\beta$ -hydroksyestru **8** od 85 do 96%. Te wahania wydajności zamykające się w zakresie 10% są typowe dla reakcji z udziałem aktywnych metali i wydają mi się zadowalające. Dodatkowy błąd mógł być spowodowany małą skalą

przewodzenia modelowej reakcji (1 mmol związku **8**) i wyznaczeniem wydajności za pomocą chromatografii gazowej. Opracowana metoda redukcji chlorku cynku jest prosta i bezpieczna, pozwalając przygotowywać aktywny metal nawet w ilości kilku gramów. Prowadząc reakcję w większej skali otrzymałem czysty produkt **8** z wydajnością 96%.

Cynk otrzymany tą metodą zastosowałem w kilku wybranych przykładach reakcji Reformackiego i Barbiera, otrzymując odpowiednie  $\beta$ -hydroksyestry i alkohole homoallilowe z dobrymi wydajnościami w bardzo łagodnych warunkach (Tabela 3). Analizując surowe mieszaniny reakcyjne drogą chromatografii gazowej nie stwierdziłem obecności znaczących ilości produktów ubocznych. W przypadku reakcji Reformackiego obserwowałem jedynie powstawanie niewielkich ilości (1-3%) innego związku – jak mogę sądzić na podstawie analizy widm masowych i porównania z wzorcami – produktu odwodnienia  $\beta$ -hydroksyestru. W kilku przypadkach odzyskałem też pewne ilości substratu – aldehydu lub ketonu. Wydajności obliczone względem związku karbonylowego, który uległ konsumpcji są praktycznie ilościowe. Porównując zamieszczone w Tabeli 3 wydajności produktów z danymi literaturowymi mogę stwierdzić, że aktywność metalu otrzymanego w ciekłym amoniaku jest wysoka, porównywalna z innymi wysoce aktywnymi formami cynku.<sup>76. 58. 5</sup> Synteza przedstawionych w Tabeli 3 związków z zastosowaniem klasycznie aktywowanego cynku wymaga zastosowania wyższych temperatur i dłuższego czasu prowadzenia reakcji, co powoduje często obniżenie wydajności. W przypadku reakcji bromku propargilu (**30**) i cynku wytworzonego w ciekłym amoniaku głównym produktem był odpowiedni alkohol homo-propargilowy (**31**) a nie 1-fenylo-2,3-butadien-1-ol (**32**) – produkt izomeryzacji.

Reakcja typu Reformackiego z  $\gamma$ -bromokrotonianem metylu (**33**) może prowadzić zarówno do produktów  $\alpha$ - jak i  $\gamma$ -podstawienia (Schemat 56).<sup>5</sup> W podwyższonych temperaturach, niezbędnych do reakcji bromokrotonianu z mniej aktywnymi formami cynku powstają w przewadze termodynamicznie trwalsze produkty  $\gamma$ -podstawienia. Z kolei zastosowanie aktywnych metali pozwala selektywnie otrzymać izomery  $\alpha$  (kontrola kinetyczna).<sup>5</sup>

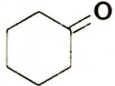

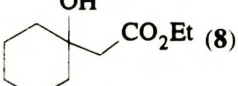
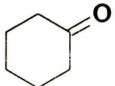
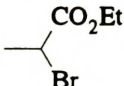
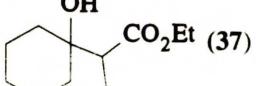
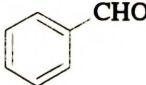

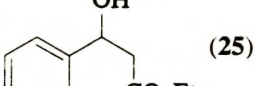
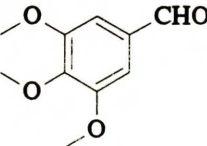

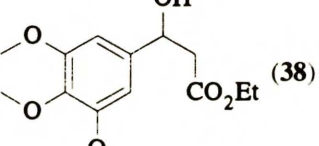
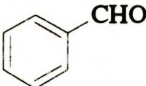
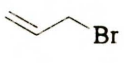
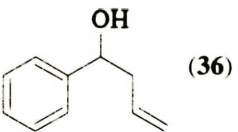
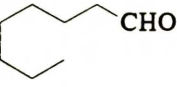
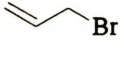
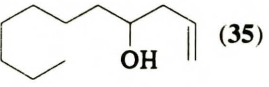
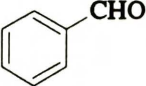
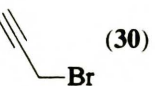
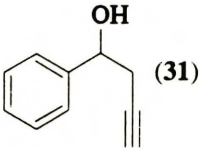
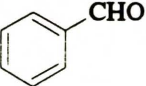
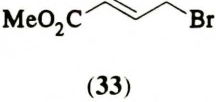
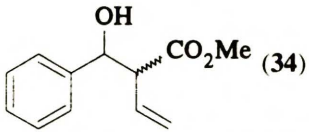


Schemat 56

Zgodnie z oczekiwaniem, w reakcji bromokrotonianu metylu z cynkiem zredukowanym w ciekłym amoniaku ester kwasu 2-(hydroksyfenylometylo)-3-butenowego (**34**) wydzieliłem jako jedyny produkt.

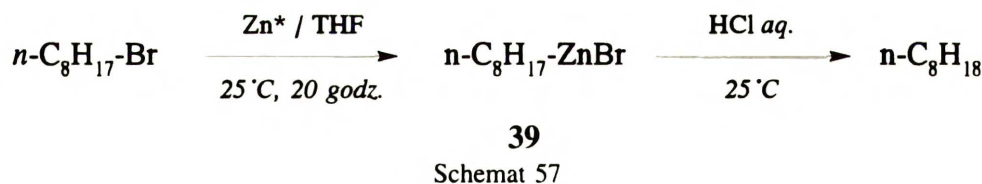
Procedurę (B) zastosowałem też do redukcji bezwodnego chlorku cyny(II). W tym przypadku do uzyskania całkowitej redukcji soli wymagane było większe stężenie amoniaku – około 35% obj. Aktywność otrzymanej cyny sprawdziłem wstępnie na przykładzie dwu reakcji przedstawionych w Tabeli 3. Uzyskane wydajności produktów **35** i **36** były zbliżone do opisanych, otrzymanych z zastosowaniem cyny na graficie<sup>77</sup> i cyny aktywowanej chlorotrimetylosilanem.<sup>112</sup>

**Tabela 3.** Przykłady reakcji Reformackiego i Barbiera cynku i cyny otrzymanych w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak (metoda B) <sup>a</sup>

Metal	Substraty	Produkt	Wydajność (%)
Zn	 	 (8)	96
Zn	 	 (37)	82
Zn	 	 (25)	90
Zn	 	 (38)	72
Sn	 	 (36)	93
Sn	 	 (35)	86
Zn	  (30)	 (31)	83 <sup>b</sup>
Zn	  (33)	 (34)	61 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów, patrz s. 92. <sup>b</sup> Widmo <sup>1</sup>H NMR produktu wskazuje, że zawiera on mniej niż 5% izomeru **32**. <sup>c</sup> Na podstawie analizy widma <sup>1</sup>H NMR proporcję diastereoizomerów R\*,R\* i R\*,S\* określono jako 48:52

Cynk otrzymany zgodnie z procedurą B reagował dobrze z aktywnymi halogenkami, takimi jak bromki allilowe i  $\alpha$ -bromoestry. W celu dalszego sprecyzowania aktywności tak otrzymanego cynku przeprowadziłem próby jego zastosowania do otrzymywania związków cynkoorganicznych z nieaktywowanych bromoalkanów, na przykład *n*-bromooktanu. Zgodnie z danymi literaturowymi reakcja *n*-bromooktanu z cynkiem Riekiego prowadzi do ilościowego powstania związku cynkoorganicznego (**39**) w czasie 6 godzin w temperaturze pokojowej. Wydajność związku **39** autorzy określali oznaczając za pomocą chromatografii gazowej ilość *n*-oktanu wytworzonego po hydrolizie mieszaniny reakcyjnej (Schemat 57).<sup>59</sup> Bezpośrednia reakcja metalicznego cynku z nieaktywnymi bromkami jest trudna do przeprowadzenia, jedynie najbardziej aktywne formy cynku reagują z bromoalkanami tworząc związki cynkoorganiczne w tak łagodnych warunkach.<sup>14a</sup> Cynk otrzymany w procedurze B reagował w niewielkim stopniu z *n*-bromooktanem – jak określiłem na podstawie ilości utworzonego po hydrolizie *n*-oktanu – nawet po przedłużonym czasie prowadząc do związku **39** z wydajnością jedynie 20% (Schemat 57).



Ponieważ reakcja ta przebiegała w sposób powtarzalny i była łatwa do monitorowania wykonałem jeszcze kilka doświadczeń mając nadzieję na znalezienie warunków redukcji prowadzących do metalu o wyższej aktywności (Tabela 4). Zmiana tetrahydrofuranu na inne rozpuszczalniki oraz zastosowanie innych niż chlorek cynku soli nie miało korzystnego wpływu na aktywność metalu. Zastosowanie cynku otrzymanego z jodku cynku zapewniło całkowitą konwersję substratu, lecz równocześnie powstanie znacznej ilości *n*-heksadekanu, jako produktu reakcji typu Würza. W reakcję z cynkiem wchodził w tym przypadku prawdopodobnie znacznie bardziej aktywny *n*-jodooktan, powstający z bromooktanu i jodku sodu. Wymiana prowadząca do powstania jodoalkanu biegnie w tych warunkach szybko, co potwierdziła kontrolna reakcja cynku otrzymanego z chlorku cynku z bromooktanem w obecności jodku sodu. (por. dyskusja na s. 84). Ponownie stwierdziłem, że cynk otrzymany



drogą redukcji roztworu cyjanku cynku praktycznie nie wstępuje w reakcję ze związkiem organicznym. Zastosowanie jako środka redukującego chlorek cynku roztworu potasu i litu spowodowało znaczne podwyższenie wydajności związku cynkoorganicznego **39**, nadal jednak aktywność cynku zredukowanego w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak była (w przypadku tej reakcji) wyraźnie niższa od cynku Riekego.

**Tabela 4.** Porównanie wydajności związku **39** w reakcji z cynkiem otrzymanym w różnych warunkach <sup>a</sup>

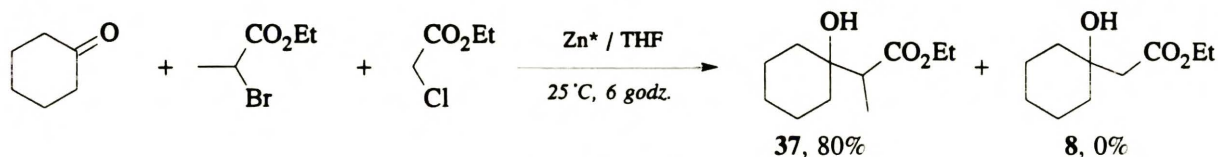
l.p.	ZnX <sub>2</sub>	metal alkaliczny	rozpuszczalnik (stęż. NH <sub>3</sub> %)	wydajność GC (%)
1	ZnCl <sub>2</sub>	Na	THF (10)	20
2	ZnCl <sub>2</sub>	Na	THF (7)	20
3	ZnCl <sub>2</sub>	Na	diglim (25)	24
4	ZnCl <sub>2</sub>	Na	Et <sub>2</sub> O (15)	13
5	ZnCl <sub>2</sub>	Na	toluen (25)	10
6	ZnI <sub>2</sub>	Na	THF (15)	– <sup>b</sup>
7	Zn(CN) <sub>2</sub>	Na	THF (15)	1
8	ZnCl <sub>2</sub>	K	THF (15)	35
9	ZnCl <sub>2</sub>	Li	THF (15)	41

<sup>a</sup> Po zakończeniu redukcji soli cynku metalem alkalicznym w odpowiednim rozpuszczalniku mieszaninie pozwolono ogrzać się do temp. pokojowej w ciągu 30 min. Resztki amoniaku usunięto ogrzewając zawiesinę Zn\* w odpowiednim rozpuszczalniku do wrzenia, w ciągu 45 min. Z tak uzyskanym preparatem prowadzono reakcję 3.75 mmol Zn\* i 3.125 mmol *n*-bromooktanu w 30 mL odpowiedniego rozpuszczalnika, 23°C, 20 h. Wydajność określano badając ilość *n*-oktanu powstałego w wyniku hydrolizy mieszaniny reakcyjnej 3 M roztw. HCl.

<sup>b</sup> konwersja 100%. Mieszanina po hydrolizie zawierała 60%<sub>mol.</sub> *n*-oktanu i 40%<sub>mol.</sub> *n*-heksadekanu.

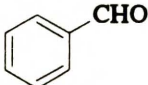

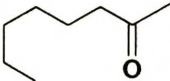
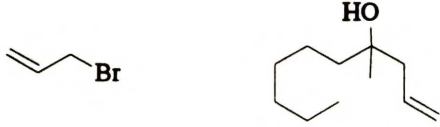
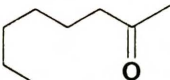
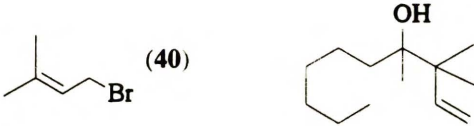
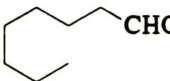

Niestety, nawet najbardziej aktywny cynk otrzymany zgodnie z procedurą B praktycznie nie reagował z  $\alpha$ -chloroestrami. Na przykład reakcja pomiędzy cykloheksanonem a  $\alpha$ -chlorooctanem etylu, przeprowadzona w standardowych warunkach (Tabela 3) z cynkiem B prowadziła do powstania mniej niż 6% produktu **8**. Natomiast w reakcję tę cynk Riekego wstępuje praktycznie ilościowo.<sup>55</sup> Z drugiej strony zauważyłem, że niższa reaktywność cynku otrzymanego w układzie tetrahydrofuran – ciekły amoniak umożliwia selektywną reakcję

$\alpha$ -bromoestru i związku karbonylowego w obecności  $\alpha$ -chloroestru. Obrazuje to doświadczenie przedstawione na Schemacie 58. W wyniku reakcji Reformackiego cykloheksanonu i cynku otrzymanego w procedurze B z udziałem mieszaniny chlorooctanu etylu i  $\alpha$ -bromopropionianu etylu nie obserwowałem powstawania produktu reakcji chlorooctanu etylu.



Z danych literaturowych wynika, że do przeprowadzenia reakcji typu Barbiera z bromkami allilowymi wymagany jest cynk o niższej aktywności. Cynk otrzymany w ciekłym amoniaku zgodnie z procedurą A okazał się niewystarczająco aktywny w reakcji Reformackiego, lecz mógł być wystarczająco aktywny do przeprowadzenia reakcji Barbiera. Przydatność cynku A do reakcji Barbiera wykazałem na przykładzie otrzymywania kilku wybranych alkoholi homoallilowych. Reakcje te przebiegały w bardzo łagodnych warunkach (tetrahydrofuran, 0°C, 120 minut) w sposób powtarzalny. W wyniku tego otrzymywałem alkohole homoallilowe z dobrymi wydajnościami, nie obserwowałem też powstawania żadnych produktów ubocznych (Tabela 5). W reakcji 2-oktanonu i bromku prenylu (**40**) otrzymałem wyłącznie 3,3,4-trimetylo-1-decen-4-ol (**41**) – produkt  $\gamma$ -podstawienia. Otrzymane wydajności i czystości produktów są porównywalne z opisanymi w literaturze dla cynku osadzonego na graficie.<sup>76</sup> W przypadku zastosowania mniej reaktywnego chlorku allilu w reakcji z cynkiem A uzyskałem jednak niższą konwersję substratów (Tabela 5).

**Tabela 5.** Przykłady reakcji Barbiera cynku otrzymanego w ciekłym amoniaku (metoda A) <sup>a</sup>

Substraty	Produkt	Wydajność (%)
		X=Br 86 X=Cl 65 <sup>b</sup>
		96
		88
		92

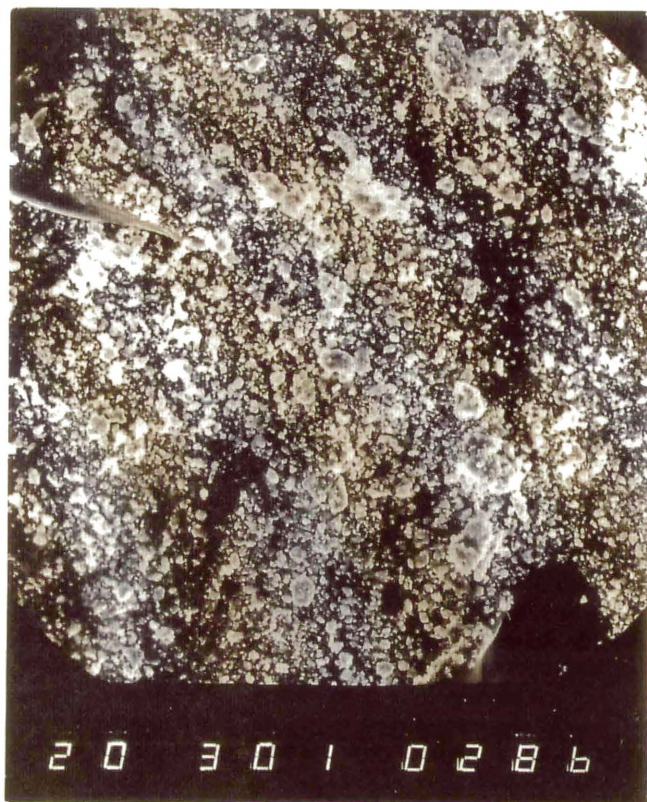
<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów, patrz s. 91. <sup>b</sup> Wydajność wyznaczona na podstawie chromatografii gazowej.

### 3.1.3. Badania struktury cynku otrzymanego w ciekłym amoniaku

Można z dużym prawdopodobieństwem sądzić, że cynk otrzymany w ciekłym amoniaku pokrywa się powierzchniowo warstwą cząsteczek amoniaku i jego związków (amidków, imidków), w procesie podobnym do pasywacji mającej miejsce w wodzie. Zjawisko to nie stanowi jednak wyjaśnienia znacznej różnicy reaktywności cynku otrzymanego w procedurze A i B. Procedury te różnią się jedynie stężeniem amoniaku w trakcie redukcji zawiesiny chlorku cynku roztworem sodu. W procedurze A redukcja przebiega w czystym ciekłym amoniaku, zaś w metodzie B w tetrahydrofuranie zawierającym 15-20% obj. amoniaku. Aczkolwiek dane dostępne w literaturze nie wskazują na rozpuszczalność cynku w ciekłym amoniaku przypuszczałem, że niższa reaktywność cynku otrzymanego w procedurze A może być spowodowana jego częściową rekrytalizacją w czasie redukcji. W tym przypadku wielkość mikrokrytalitów (i ogólnie stopień amorficzności) próbek cynku A i B powinien być różny. Aby potwierdzić to przypuszczenie wykonałem kilka podstawowych badań fizykochemicznych próbek cynku otrzymanego zgodnie z procedurami A i B (s. 95, Część

doswiadczalna) takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), analiza składu chemicznego techniką spektroskopii rozpraszania energii promieniowania rentgenowskiego (ang. Energy-Dispersive X-ray, EDX) i rentgenowska dyfraktometria proszkowa. Szczególnie duże nadzieje wiązałem z mikroskopią skaningową w połączeniu z techniką EDX. Metoda ta pozwala „naświetlić punktowo” wybrany (obserwowany w mikroskopie elektronowym) fragment badanego materiału. Wydzielone w tym procesie promieniowanie rentgenowskie o różnej energii tworzy widmo, z którego można „odczytać” skład chemiczny naświetlonego obszaru powierzchni próbki i oszacować względne proporcje poszczególnych pierwiastków. Liczyłem, że dzięki tej technice będę mógł wyznaczyć skład chemiczny na powierzchni cząstek próbki, stwierdzić ewentualną obecność zanieczyszczeń (na przykład amoniaku, amidków) oraz porównać postać obu próbek. Z kolei dyfraktometria proszkowa powinna dostarczyć mi informacji o uśrednionym składzie całej próbki. Dodatkowo, porównanie intensywności i szerokości połówkowej pików pochodzących od krystalitów cynku w próbkach A i B mogło wskazać na różnice wielkości krystalitów cynku (por. dyskusja o dyfraktogramach proszkowych aktywnego magnezu, s. 33).

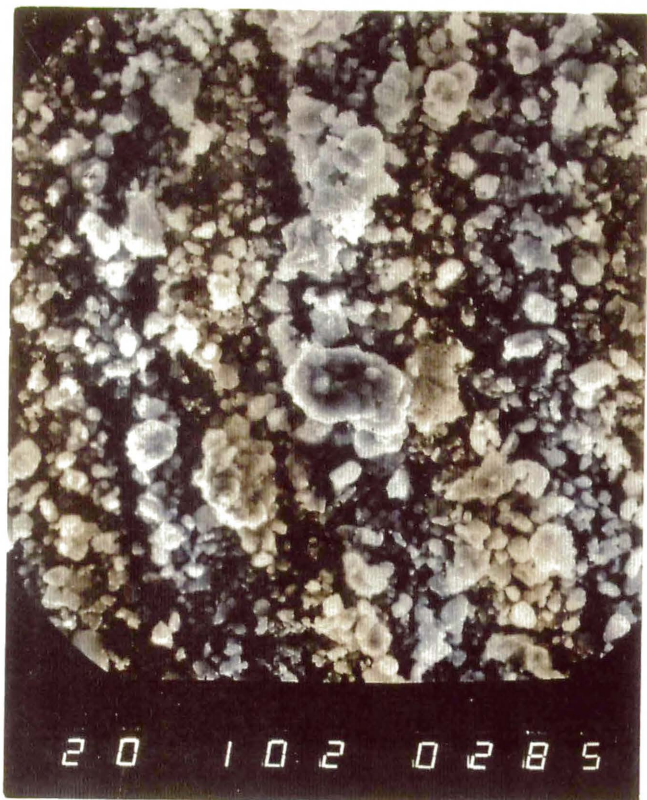
Na zdjęciach mikroskopowych SEM obu próbek cynku widać jasne, słabo wykształcone struktury o wymiarach od 0.2 do 2  $\mu\text{m}$ . Nawet w dużym powiększeniu ( $\times 1000$ ) nie obserwowałem różnic w stopniu aglomeracji i wymiarach ziaren próbek układów Zn/2NaCl otrzymanych metodą A lub B (Rysunki 7-10). Wykonałem szereg mikroanaliz EDX z różnych miejsc powierzchni kilku ziaren o dużych i małych średnicach, położonych w jasnych i ciemnych obszarach. Za każdym razem stwierdzałem obecność tych samych pierwiastków w podobnych proporcjach – przede wszystkim sodu, chloru, cynku, tlenu oraz śladowych ilości węgla, krzemu i miedzi. (Rysunek 11). W przypadku mikroanaliz z ciemnych obszarów stwierdziłem względnie wyższą zawartość węgla ale również wyższą zawartość cynku. Niestety, z powodu niedostatecznej czułości sondy aparatu EDX nie udało się wykazać obecności lub braku azotu, którego występowania spodziewałem się w postaci zaadsorbowanego amoniaku i grup amidkowych lub imidkowych związanych z powierzchnią cynku.



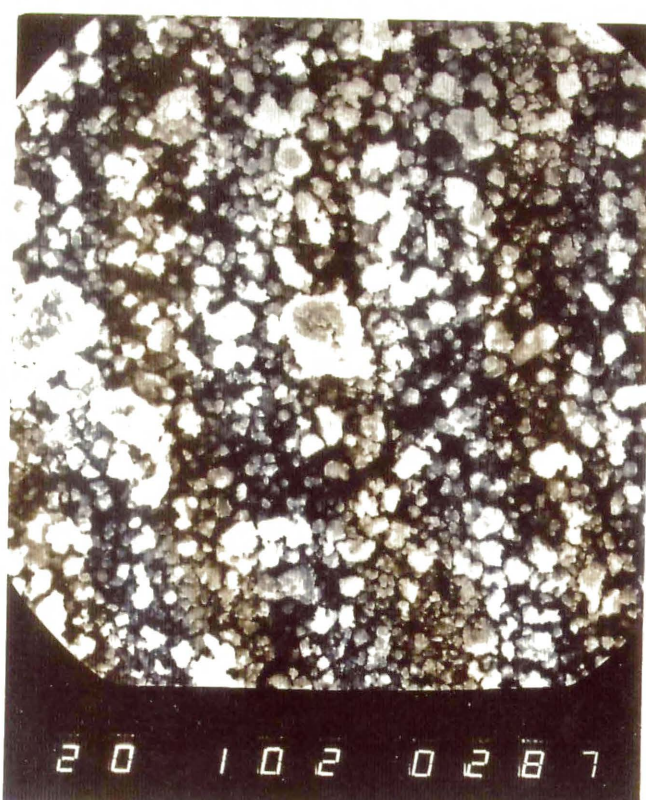
**Rysunek 7.** Obraz SEM próbki Zn/2NaCl otrzymanej metodą A (wzmocnienie  $\times 300$ ).



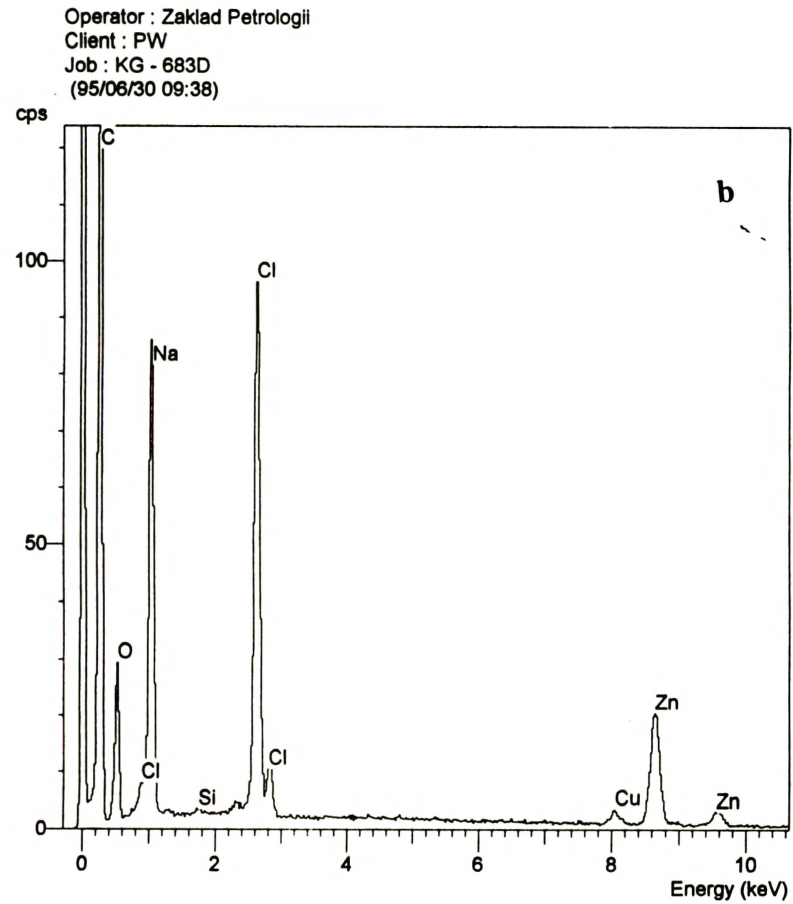
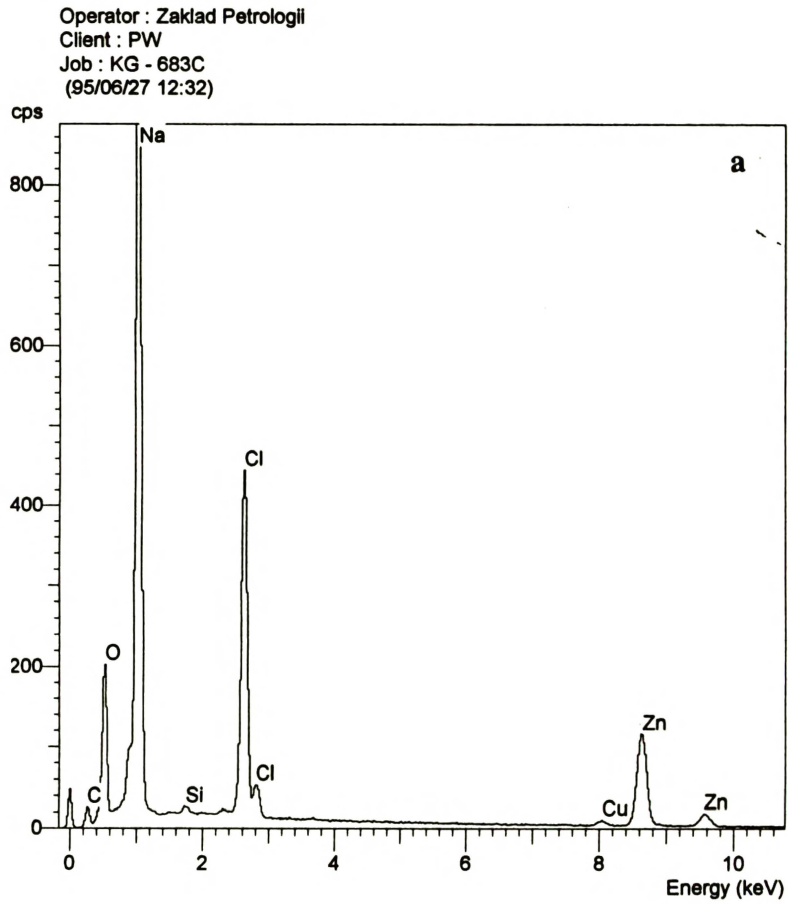
**Rysunek 8.** Obraz SEM próbki Zn/2NaCl otrzymanej metodą B (wzmocnienie  $\times 300$ ).



**Rysunek 9.** Obraz SEM próbki Zn/2NaCl otrzymanej metodą A (wzmocnienie  $\times 1000$ ).

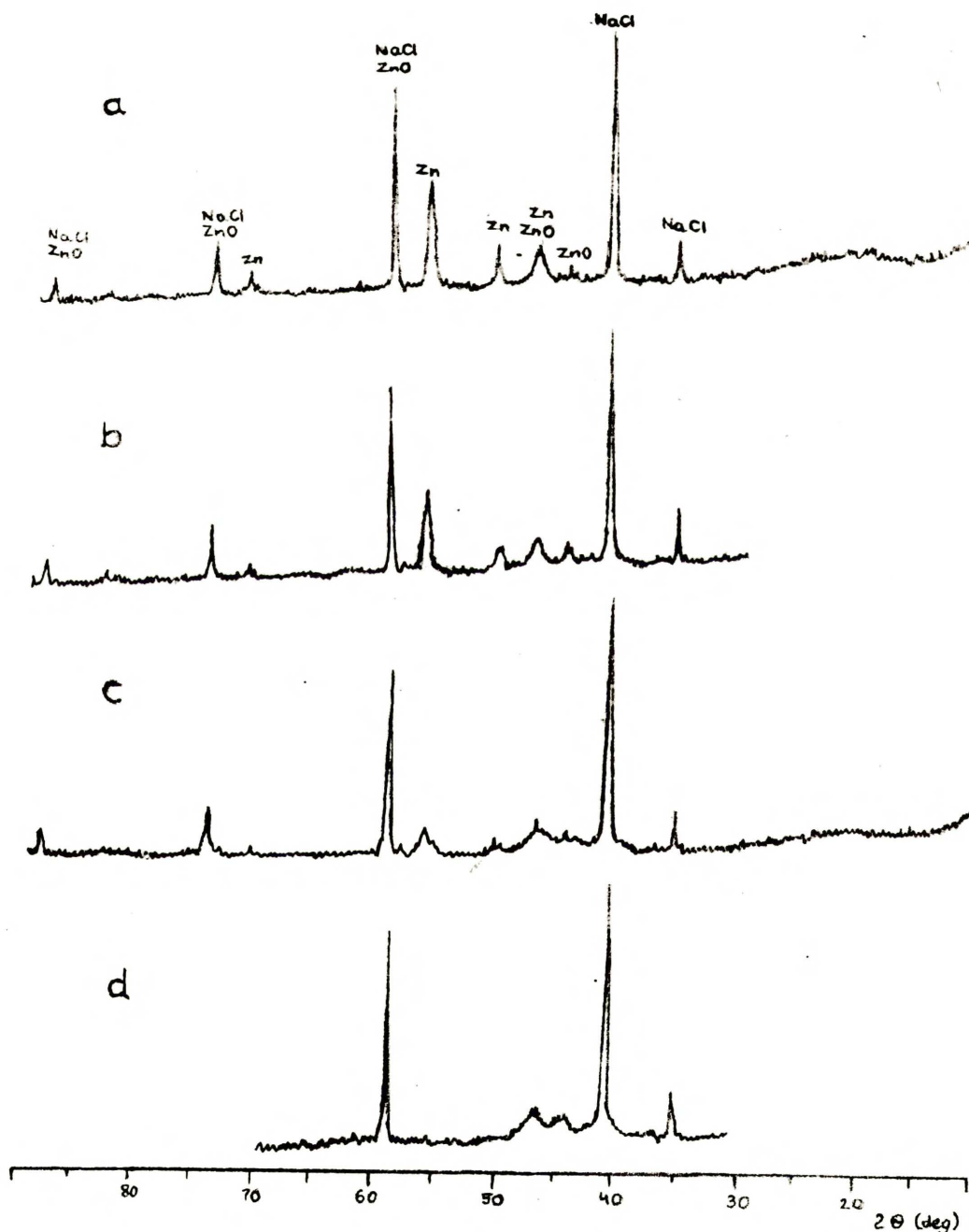


**Rysunek 10.** Obraz SEM próbki Zn/2NaCl otrzymanej metodą B (wzmocnienie  $\times 1000$ ).



Rysunek 11. Analiza składu powierzchni próbek Zn/2NaCl otrzymanych w metodzie A (a) i B (b) za pomocą techniki EDX.

Na podstawie wykonanych zdjęć mikroskopowych oczywiście nie da się wyznaczyć wielkości krystalitów cynku; jak wykazała analiza składu EDX nawet przy zastosowanym maksymalnym powiększeniu ( $\times 5000$ ) w próbkach nie można odróżnić osobnych faz krystalicznych cynku i chlorku sodu. Obserwowane struktury o mikrometrowych rozmiarach były najprawdopodobniej



**Rysunek 12.** Dyfraktogramy proszkowe próbek cynku otrzymanych za pomocą procedury A i B: **a** – próbka Zn/2NaCl otrzymana w metodzie A. **b** – próbka cynku otrzymanego w metodzie A, poddana działaniu powietrza przez 72 godziny. **c** – próbka Zn/2NaCl otrzymana w metodzie B. **d** – próbka cynku otrzymanego w metodzie B, poddana działaniu powietrza przez 72 godziny.

aglomeratami dokładnie zmieszanych mikrokrystalitów cynku i chlorku sodu o znacznie subtelniejszych rozmiarach. Więcej danych o strukturze otrzymanych preparatów mogło dostarczyć zastosowanie wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii elektronowej oraz innych zaawansowanych technik, nie dysponowałem jednak dostępem do aparatu tej klasy.

Tak więc wyniki uzyskane w pomiarach mikroskopowych / EDX nie wskazywały na istnienie istotnych różnic w składzie, charakterze powierzchni i budowie obu próbek. Znacznie ciekawszych wyników dostarczyły badania metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. W przypadku dyfraktogramów obu próbek cynku obserwowałem refleksy odpowiadające fazom halitu (chlorku sodu), metalicznego cynku i niewielkiej ilości tlenku cynku (Rysunek 12, Tabela 6). W obu próbkach nie stwierdziłem obecności chlorku cynku, amidku sodu czy innych faz krystalicznych (na przykład  $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4$ ).

**Tabela 6.** Dyfraktogramy proszkowe próbek Zn/2NaCl otrzymanych w procedurze A i B

$d_{\text{obs.}}$ (Å)	Refleks Faza krystaliczna	Intensywność $I_{\text{obs.}}$ (%) <sup>a</sup>		szerokość połówkowa (mm)	
		Zn (A)	Zn (B)	Zn (A)	Zn (B)
3.250	NaCl	12 (15)	10 (10)	3 (3)	3 (3)
2.814	NaCl, ZnO	100 (100)	100 (100)	3 (3)	3 (3)
2.602	ZnO	3 (5)	5 (8)	6 (8.5)	27 (22)
2.467	Zn, ZnO	10 (10)	8 (8)	9 (11)	24 (18)
2.306	Zn	8 (5)	3 (0)	4 (6)	10 (0)
2.084	Zn	25 (18)	8 (0)	6 (5)	12 (0)
1.990	NaCl, ZnO	50 (50)	50 (50)	3 (3)	3 (3)
1.698	NaCl	2 (3)	1 (—) <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>
1.683	Zn	4 (3)	0 (—) <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>
1.625	NaCl, ZnO	15 (20)	15 (—) <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>
1.408	NaCl, ZnO	6 (10)	5 (—) <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>

<sup>a</sup> w nawiasach podano intensywności i szerokości połówkowe pików widm zarejestrowanych dla próbek przechowywanych przez 72 h w obecności powietrza w temperaturze pokojowej. <sup>b</sup> nie mierzono

W przypadku dyfraktogramu próbki B sygnały (piki) odpowiadające refleksom pochodzącym od fazy metalicznego cynku były niższe i poszerzone w porównaniu z pikami



zarejestrowanymi dla próbki A. Piki pochodzące od halitu (chlorku sodu) posiadały dla obu rodzajów cynku podobną intensywność i szerokość. Mniejsza intensywność i większa szerokość połówkowa pików pochodzących od fazy krystalicznej cynku B wskazują, że metal otrzymany w tej procedurze był wyraźnie mniej krystaliczny niż cynk otrzymany zgodnie z metodą A (Rysunek 12a, c). Trudno jednak na podstawie tego pomiaru ilościowo określić różnicę wielkości krystalitów metalu w obu próbkach. Istotne różnice stwierdziłem w dyfraktogramach proszkowych wykonanych po 72 godzinach przechowywania próbek cynku A oraz B w obecności powietrza (Rysunek 12b, d). W próbce otrzymanej w procedurze A nastąpiło jedynie niewielkie zmniejszenie względnej intensywności pików odpowiadających refleksom pochodzących od krystalitów cynku i zwiększenie intensywności pochodzących od tlenku cynku. W próbce Zn/2NaCl B dla tych samych refleksów cynku nastąpiły drastyczne zmiany – faza metalu zaniknęła prawie całkowicie i przeszła w tlenek cynku (Tabela 6). Otrzymane wyniki wskazują, że próbka otrzymana sposobem B znacznie różni się od próbki otrzymanej metodą A. Na podstawie dyfraktometrii proszkowej mogę z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że próbka cynku B jest w mniejszym stopniu krystaliczna niż A. Różnica reaktywności (widoczna w reakcji utlenienia tlenem z powietrza i w reakcjach organicznych) obu próbek może także wynikać z odmiennych wartości powierzchni właściwych i energii powierzchniowych. Trudno jest jednak porównać charakter powierzchni obu próbek, gdyż w obu przypadkach zgodnie z SEM mamy do czynienia ze zlepkami ziaren o zbliżonej średnicy. Powierzchnię właściwą próbek cynku można wyznaczyć na przykład dzięki pomiarom izotermii BET. Badań takich jednak nie przeprowadziłem, gdyż w mojej opinii wykraczałyby poza ramy niniejszej pracy.

Na podstawie wyników uzyskanych metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej mogę przypuszczać, że niższa aktywność próbki cynku (A) wynika w dużym stopniu z powstawania większych krystalitów metalu, prawdopodobnie na skutek pewnej rozpuszczalności cynku w amoniaku w warunkach występujących w czasie redukcji. Natomiast cynk otrzymywany metodą B (w której redukcję przeprowadza się w mieszaninie zawierającej około 20% obj. amoniaku) jest w mniejszym stopniu krystaliczny i na skutek tego bardziej

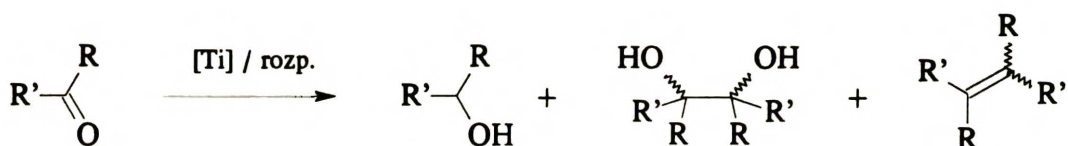
aktywny. Dodatkowo, w przypadku wszystkich próbek cynku nie mogę wykluczyć pewnego zdezaktywowania (pasywacji) powierzchni w wyniku trwałej chemisorpcji amoniaku.

### 3.1.4. Próby otrzymywanie aktywnego tytanu, miedzi i innych metali za pomocą redukcji sodem w ciekłym amoniaku

Tytan na niskim stopniu utlenienia znajduje duże zastosowanie w reakcji McMurry. Tytan taki otrzymuje się najczęściej w wyniku redukcji chlorku tytanu(III) i rzadziej tytanu(IV) (s. 28). Sądziłem, że redukcja chlorku tytanu(IV) tak silnym środkiem redukującym jak roztwór sodu w ciekłym amoniaku pozwoli otrzymać metal o znacznej reaktywności. Ponieważ reakcja ciekłego chlorku tytanu(IV) z amoniakiem była bardzo silnie egzotermiczna zastosowałem procedurę polegającą na uprzednim otrzymaniu kompleksu chlorku tytanu z tetrahydrofuranem. Do roztworu kompleksu  $TiCl_4 \times 2THF$  w tetrahydrofuranie skraplałem odpowiednią ilość ciekłego amoniaku i do otrzymanej zawiesiny dodawałem sól. Po reakcji amoniak odparowywałem zgodnie z procedurą B. Otrzymaną czarną zawiesinę tytanu „na niskim stopniu utlenienia” użyłem w modelowej reakcji McMurry z aldehydem benzoowym. Niestety preparat ten wykazał niską przydatność jako odczynnik do reakcji McMurry – po 9 godzinach ogrzewania do wrzenia mieszaniny aldehydu i aktywnego tytanu w tetrahydrofuranie głównym produktem reakcji był diol **42** (76%). Oczekiwany produkt reakcji – difenyletylen powstał z niską wydajnością (około 15% jak oszacowałem na podstawie chromatografii gazowej). Zastosowanie tytanu zredukowanego w ciekłym amoniaku w reakcji z cykloheksanonem dało podobne rezultaty. Także i w tym przypadku głównym produktem był odpowiednio cykloheksanol i diol (**24**) lecz reakcja zachodziła z niską konwersją (Tabela 7). Co ciekawe reakcja zredukowanego sodem chlorku tytanu(IV) z aldehydem benzoowym zachodziła także w niskiej temperaturze w ciekłym amoniaku ( $-33^\circ C$ ), prowadząc do diolu **42**. Z kolei z mniej reaktywnym cykloheksanonem reakcja w tych warunkach praktycznie nie biegła. Redukcji w ciekłym amoniaku poddałem też inne sole tytanu, takie jak chlorek tytanu(III) i dichlorotytanocen ( $Cp_2TiCl_2$ ). Do redukcji soli tytanu w środowisku ciekłego amoniaku próbowałem zastosować także inne środki redukujące – roztwór litu i wapnia oraz

pył cynkowy. Ponieważ niezależnie od zastosowanej modyfikacji otrzymane wyniki nie były zachęcające nie badałem dalej możliwości redukcji tytanu w ciekłym amoniaku. Bardzo niska reaktywność otrzymanego preparatu wynika prawdopodobnie z silnego kompleksowania amoniaku przez tytan. Zgodnie z danymi literaturowymi w czasie redukcji sodem w ciekłym amoniaku chlorek tytanu(IV) ulega częściowej amonolizie tworząc mieszaninę  $Ti(0)$ ,  $TiNCl$ ,  $Na[Ti(NH)_2]$  i innych związków.<sup>6b</sup> Okazało się więc, że redukcja związków tytanu w ciekłym amoniaku nie daje odczynnika przydatnego w syntezie organicznej.

**Tabela 7.** Próby zastosowania tytanu otrzymanego drogą redukcji w ciekłym amoniaku do reakcji McMurry.

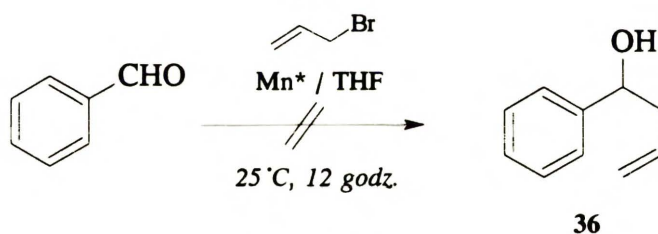


R, R'	Warunki	Alkohol (%)	Diol (%)	Alken (%)
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	THF, 67°C, 9 godz.	25	19	— <sup>a</sup>
Ph, H	THF, 67°C, 9 godz.	9	76	15
Ph, H	NH <sub>3</sub> , -33°C, 4 godz.	10	77	8 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Resztę stanowił zgodnie z analizą GC substrat – związek karbonylowy

Przeprowadziłem też wstępne próby redukcji roztworem sodu w ciekłym amoniaku soli innych metali – miedzi, manganu i kadmu. W wyniku łagodnych reakcji pomiędzy zawiesiną bezwodnych soli metali i roztworem sodu w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak (metoda B) w temperaturze -33°C otrzymałem ciężkie czarne osady, będące prawdopodobnie wolnymi metalami. Jednak aktywności tak otrzymanych preparatów były niskie. Jako kryterium pozwalające oszacować aktywność tych odczynników wybrałem typowe przemiany organiczne – reakcję Ullmanna (miedź), Barbiera (mangan) i Reformackiego (kadm). W przypadku miedzi w kilku wstępnych doświadczeniach zbadałem aktywność metalu otrzymanego w wyniku redukcji chlorku i bromku miedzi(II) oraz cyjanku miedzi(I) w reakcji z bromkiem benzylu (THF, 24 godz., 25°C) i jodobenzenem (DME, wrzenie, 3 godz.). Niestety, określony na podstawie chromatografii gazowej stopień konwersji i wydajności

z bromkiem benzylu (THF, 24 godz., 25°C) i jodobenzenem (DME, wrzenie, 3 godz.). Niestety, określony na podstawie chromatografii gazowej stopień konwersji i wydajności 1,2-difenyloetanu i bifenyłu były niskie, zawierając się w przedziale 20 – 50%. Próba zastosowania odczynnika otrzymanego w wyniku redukcji bromku manganu(II) w ciekłym amoniaku w modelowej reakcji typu Barbiera zakończyła się niepowodzeniem – aldehyd benzoesowy nie uległ w tych warunkach żadnej przemianie (Schemat 58). Aktywny mangan, otrzymany przez redukcję soli manganu grafitkiem potasu lub glinowodorkiem litu reaguje z bromkami allilowymi z dobrymi wydajnościami.<sup>82, 52</sup> Podobnie w reakcji mieszaniny cykloheksanonu i bromooctanu etylu (THF, 24 godz., 25°C, Schemat 55) z metalem otrzymanym w wyniku redukcji jodku kadmu sodem w ciekłym amoniaku (zgodnie z procedurą B) nie obserwowałem powstawania nawet śladów produktu **8**. W podobnych warunkach kadm Riekiego reaguje ilościowo.<sup>113</sup>



Schemat 58

Przedstawione w tym rozdziale rezultaty zastosowania w reakcjach organicznych innych metali (Cu, Cd, Mn i Ti) otrzymanych w wyniku redukcji ich soli w ciekłym amoniaku są dopiero wstępnymi wynikami i wymagają dalszego rozszerzenia i zbadania.

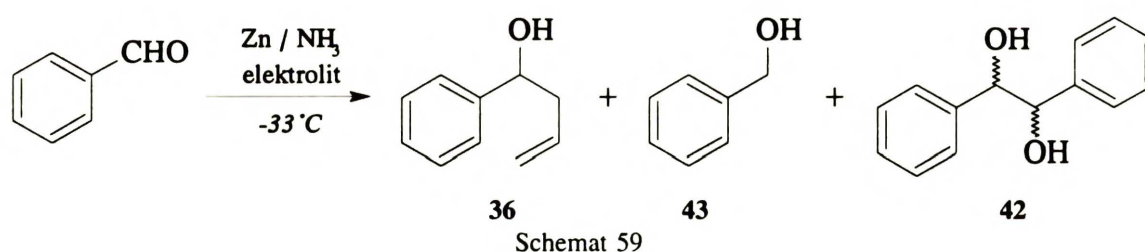
## 3.2. Reakcje z udziałem związków metaloorganicznych biegnące w ciekłym amoniaku

### 3.2.1. Zastosowanie reakcji Barbiera w ciekłym amoniaku do otrzymywania alkoholi homoallilowych

Z dostępnej literatury wiadomo, że związki cynkoorganiczne ulegają w środowisku ciekłego amoniaku szybkiemu rozkładowi,<sup>6b</sup> na przykład amonoliza dietylocynku w ciekłym amoniaku jest preparatywną metodą otrzymywania amidku cynku.<sup>114</sup> Z drugiej strony dużego znaczenia nabierają ostatnio reakcje typu Barbiera związków allilocynkowych z aldehydami i ketonami, biegnące w mieszaninie rozpuszczalnik organiczny – wodny roztwór elektrolitu.<sup>115, 40</sup> Najbardziej typowy sposób prowadzenia tej reakcji polega na dodawaniu mieszaniny halogenku allilowego i związku karbonylowego do pyłu cynkowego w mieszaninie tetrahydrofuran – wodny roztwór chlorku amonu. Ponieważ w mojej procedurze otrzymywałem zawiesinę cynku w ciekłym amoniaku postanowiłem sprawdzić, czy możliwe jest bezpośrednio przeprowadzenie reakcji Barbiera z tak otrzymanym cynkiem w środowisku amoniaku. Kiedy do zawiesiny cynku w ciekłym amoniaku w temperaturze  $-33^{\circ}\text{C}$  (metoda A) dodałem roztwór bromku allilu i aldehydu benzoesowego w tetrahydrofuranie, nastąpiła stosunkowo egzotermiczna reakcja powodująca intensywne wrzenie amoniaku, w wyniku której w ciągu około 1 minuty czarna początkowo zawiesina cynku zmieniła barwę na białą. Po odparowaniu amoniaku i rozłożeniu pozostałości roztworem chlorku amonu wydzieliłem pożądaną produkt **36**, lecz z niewielką wydajnością (15%). Zgodnie z analizą za pomocą chromatografii gazowej głównym składnikiem mieszaniny poreakcyjnej był substrat – aldehyd benzoesowy. W kolejnym doświadczeniu do zawiesiny cynku w amoniaku dodałem w temperaturze  $-78^{\circ}\text{C}$  stały chlorek amonu (w pięciokrotnej, względem cynku, ilości) oraz substraty organiczne. W tej temperaturze nie obserwowałem żadnej reakcji, dopiero po podwyższeniu temperatury do około  $-40^{\circ}\text{C}$  zawiesina cynku uległa odbarwieniu. W wyniku tej reakcji alkohol homoallilowy (**36**) otrzymałem z wydajnością 70%. Tę modelową reakcję Barbiera powtórzyłem kilkakrotnie starając się znaleźć optymalne warunki jej prowadzenia.

W wyniku tych doświadczeń nie potwierdziłem obserwowanego początkowo korzystnego wpływu chlorku amonu na wydajność reakcji. Przypuszczam, że cynk redukowany w ciekłym amoniaku był zbyt reaktywny, reakcja roztwarzania metalu zachodziła w bardzo krótkim czasie (1-2 minuty), co powodowało dużą niepowtarzalność wyników. Postanowiłem zbadać czy zastosowanie mniej aktywnego, handlowego pyłu cynkowego może zapewnić nieco wolniejszy przebieg reakcji i lepszą powtarzalność. Rzeczywiście, reakcja zawiesiny pyłu cynkowego w ciekłym amoniaku z aldehydem benzoesowym i bromkiem allilu w temperaturze wrzenia amoniaku trwała około 15 minut, dając dobrze powtarzalne wyniki. W wyniku analizy surowej mieszaniny poreakcyjnej za pomocą chromatografii gazowej stwierdziłem obecność oprócz oczekiwanego alkoholu homoallilowego także produktów ubocznych: **42** i **43**.

W następujących doświadczeniach, przedstawionych w Tabeli 8 zbadałem wpływ wzajemnej proporcji reagentów oraz dodatku elektrolitu na wydajność produktów reakcji zawartej na Schemacie 59.



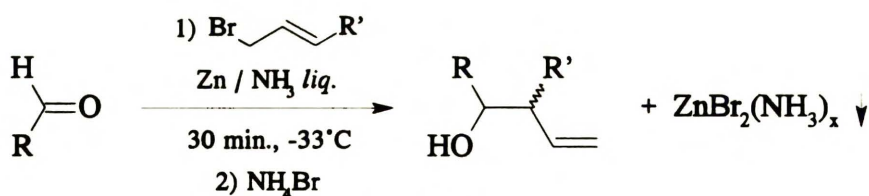
Zaobserwowałem, że zwiększenie ilości soli amonu w układzie reakcyjnym powoduje generalnie pogorszenie konwersji (eksperyment 1, 2) a zwiększenie nadmiaru cynku względem bromku allilu powstawanie znacznych ilości produktów ubocznych **43** i **42** (eksperyment 3, 4). Najlepsze wyniki uzyskałem prowadząc reakcję **bez** obecności soli amonu, przy proporcji molowej aldehyd : cynk : bromek allilu jak 1 : 1.5 : 1.5 (eksperyment 7).

Zgodnie z teorią kwasów i zasad Brønsteda roztwory soli amonu w ciekłym amoniaku są silnymi kwasami.<sup>6b</sup> Cynk ulega szybkiej reakcji z roztworem chlorku amonu w ciekłym amoniaku, podobnie jak z roztworem chlorowodoru w wodzie.<sup>6b</sup> Prawdopodobnie przyczyną gorszego przebiegu reakcji Barbiera w obecności soli amonu w ciekłym amoniaku było zbyt szybkie rozтворzenie większości cynku.

**Tabela 8.** Modelowa reakcja Barbiera z handlowym cynkiem w ciekłym amoniaku

l.p.	Stosunek molowy substratów <sup>a</sup>			Wydajność produktów (%) <sup>a</sup>			
	Zn	Bromek allilu	Elektrolit	PhCHO	36	43	42
1	1.5	1.5	15 (NH <sub>4</sub> Cl)	77	23	—	—
2	1.5	1.5	3 (NH <sub>4</sub> Cl)	59	41	—	—
3	2.5	1.5	5 (NH <sub>4</sub> Cl)	6	41	47	6
4	2	1.5	5 (NH <sub>4</sub> OAc)	—	51	40	9
5	1.5	1.5	1 (NH <sub>4</sub> OAc)	37	55	8	—
6	2	2	0.1 (NH <sub>4</sub> OAc)	11	89	—	—
7	1.5	1.5	—	4	96	—	—
8	1	1	—	46	54	—	—

<sup>a</sup> Względem jednego mola aldehydu benzoesowego. <sup>b</sup> Wydajności wyznaczone na podstawie GC.

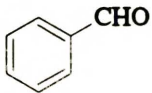
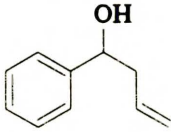
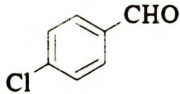
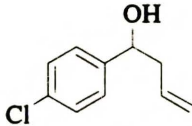
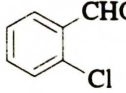
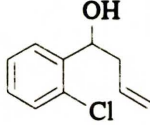
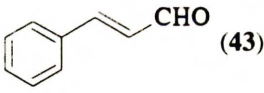
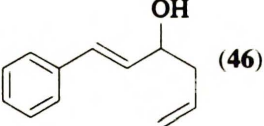
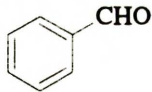
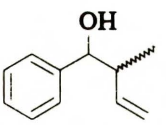
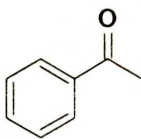
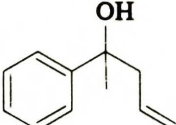
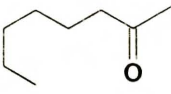
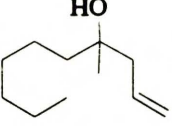
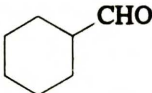
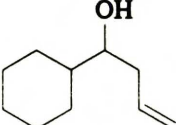


Schemat 60

W reakcje z handlowym pyłem cynkowym w ciekłym amoniaku wstępowały aldehydy aromatyczne (i aldehyd cynamonowy **43**) dając odpowiednie alkohole homoallilowe ze stosunkowo dobrymi wydajnościami (Schemat 60). Niestety reakcje ketonów oraz aldehydów alifatycznych charakteryzowały się niższą konwersją. W przypadku reakcji acetofenonu, 2-oktanonu i cykloheksylokarbaldehydu z bromkiem allilu wydajności (oznaczone metodą chromatografii gazowej) alkoholi homoallilowych **48**, **21** i **49** wynosiły odpowiednio: 42, 25

i 37% (Tabela 9). Opracowana procedura zawiodła też w przypadku bromku propargilu (powstała złożona mieszanina produktów) i chlorku allilu (niska konwersja)

**Tabela 9.** Reakcja Barbiera z udziałem handlowego pyłu cynkowego w ciekłym amoniaku <sup>a</sup>

Substraty	Produkt	Wydajność (%)
	 (36)	83
	 (44)	61
	 (45)	49
 (43)	 (46)	78
	 (47)	75 <sup>b</sup>
	 (48)	42 <sup>c</sup>
	 (21)	25 <sup>c</sup>
	 (49)	37 <sup>c</sup>

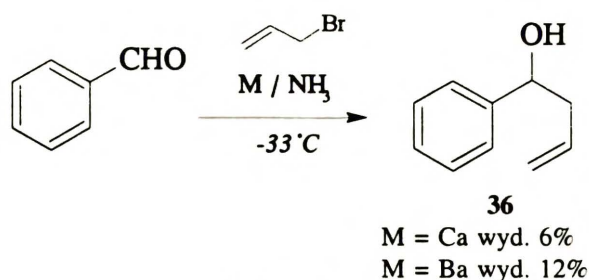
<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów patrz s. 96. <sup>b</sup> Proporcję izomerów R\*,R\* i R\*,S\* wyznaczono na podstawie analizy widma <sup>1</sup>H NMR jako 44:55. <sup>c</sup> Wydajność wyznaczono na podstawie chromatografii gazowej.



Tak więc reakcja Barbiera z handlowym cynkiem w ciekłym amoniaku wydaje się być ograniczona do aldehydów aromatycznych i bromków allilowych (Tabela 9).

Do zalet reakcji Barbiera w ciekłym amoniaku mogę zaliczyć krótki czas reakcji (15-30 min.), niską temperaturę ( $-33^{\circ}\text{C}$ ), wyeliminowanie konieczności stosowania atmosfery beztlenowej i łatwość zwiększenia skali. Reakcja ta jest także dogodna ze względu na niezwykle prostą procedurę wydzielania produktu po reakcji. W wyniku reakcji otrzymywałem roztwór związków organicznych w ciekłym amoniaku i zawiesinę nierozpuszczalnego w amoniaku kompleksu sól cynku–amoniak, który można oddzielić przez filtrację. W stosowanej standardowo procedurze po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodawałem bromek amonu, odparowywałem większość amoniaku, do uzyskanej pozostałości dodawałem eter etylowy i nierozpuszczalny amoniakat bromku cynku (o prawdopodobnym składzie  $\text{ZnBr}_2 \times 2\text{NH}_3$ ) odsączałem. W wyniku tego otrzymywałem roztwór produktów organicznych w rozpuszczalniku organicznym i stały kompleks, z którego w wyniku ogrzania łatwo można zregenerować (o ile jest to potrzebne) bezwodny bromek cynku.<sup>114</sup>

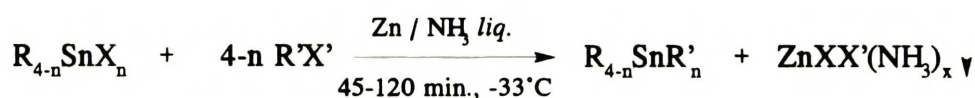
Ponieważ opisane powyżej wyniki uzyskane dla reakcji Barbiera z cynkiem były dość interesujące postanowiłem zbadać, czy inne metale w ciekłym amoniaku mogą również być zastosowane do otrzymania alkoholi homoallilowych. Jako reakcję modelową postanowiłem wykorzystać przemianę pokazaną na Schemacie 59. We wstępnych doświadczeniach z pyłem cynowym, wykonanych w warunkach, które w przypadku cynku dawały najlepsze rezultaty (stosunek molowy bromek allilu : aldehyd benzoesowy : metal jak 1 : 1.5 : 1.5, temperatura wrzenia amoniaku, 45 minut) nie obserwowałem jednak nawet śladów oczekiwanego produktu **36**. Na przebieg tej reakcji nie miała także wpływu obecność chlorku amonu. Szczególnie interesująca mogła być możliwość wytworzenia w ciekłym amoniaku odpowiednich związków metali ziem alkalicznych, na przykład związków allilobarowych. Z tego powodu przeprowadziłem wstępne badania nad reakcją roztworów wapnia i baru z aldehydem benzoesowym i bromkiem allilu (1.5:1:1.5) w ciekłym amoniaku (Schemat 61). W obu przypadkach obserwowałem tworzenie się alkoholu homoallilowego **36** jako jedyne produktu, jednak uzyskana konwersja była bardzo niska.



Schemat 61

### 3.2.2. Otrzymywanie związków allilocynowych i pochodnych distannanu w ciekłym amoniaku

W literaturze nie znalazłem przykładów prowadzenia reakcji typu Barbiera w ciekłym amoniaku zainteresowałem się więc, czy możliwe jest przeprowadzenie innych tego typu transformacji w tym dogodnym rozpuszczalniku. Stosunkowo ciekawą metodą otrzymywania związków allilocynowych jest reakcja bromków allilowych i chlorków cyny z cynkiem w mieszaninie tetrahydrofuran–wodny roztwór chlorku amonu. Metoda ta pozwala w warunkach reakcji typu Barbiera otrzymać cenne syntetycznie związki allilocynowe i heksaarylo-distannany z wydajnościami około 50-80%.<sup>116</sup>



Schemat 62

Znana jest możliwość wytwarzania anionów stannianowych ( $\text{R}_3\text{Sn}^-$ ) w wyniku reakcji pomiędzy związkiem cynoorganicznym a roztworem metalu alkalicznego w ciekłym amoniaku.<sup>6b</sup> W dostępnej mi literaturze nie znalazłem jednak danych dotyczących reakcji związków cynoorganicznych z cynkiem w warunkach reakcji Barbiera w tym rozpuszczalniku. Na przykładzie reakcji bromku allilu z chlorotributylocyną (**50**) zbadałem czy możliwe jest otrzymanie allilotributylocyny (**51**) stosując handlowy pył cynkowy w ciekłym amoniaku (Schemat 62). Przeprowadzenie reakcji w warunkach podobnych do zastosowanych w reakcji allilowania aldehydów (Tabela 8) pozwoliło otrzymać produkt **51** z wydajnością 65%.

Analogicznie jak w przypadku reakcji allilowania związków karbonylowych (Schemat 59) nie stwierdziłem korzystnego wpływu soli amonu na przebieg tej reakcji (Tabela 10).

**Tabela 10.** Modelowa reakcja otrzymywania allilotributylocyny **51** w ciekłym amoniaku

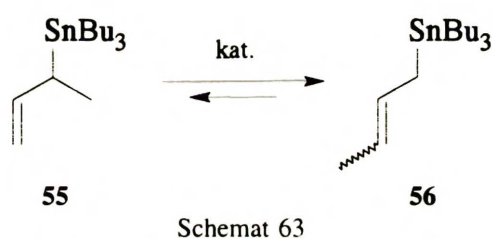
l.p.	Stosunek molowy substratów <sup>a</sup>			Wydajność produktu (%) <sup>a</sup>
	Zn	Bromek allilu	NH <sub>4</sub> Cl	
1	3	3	—	68
2	2	2	—	66
3	1	1	—	55
4	2	2	5	68
5	2	2	2	63
6	2	2	—	59 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Względem jednego mola chlorotributylocyny **50**. <sup>b</sup> Do reakcji zastosowano chlorek allilu.

Związek **51** mogłem także, kosztem niewielkiego obniżenia wydajności (59%) otrzymać stosując zamiast bromku chlorek allilu. Zgodnie z danymi opisanymi w pracy G. Tagliaviniego i współpracowników dla układu cynk–chlorek amonu reakcja z chlorkiem allilu nie prowadzi do powstania produktu **51**.<sup>116b</sup> Opracowane warunki zastosowałem z powodzeniem do syntezy szeregu pochodnych allilocynowych (Schemat 62, Tabela 11).

Reakcja ta jest jednak ograniczona do prostych halogenków allilowych – chlorku i bromku allilu. Zastosowanie bromku propargilu w reakcji z chlorotributylocyną prowadziło z niewielką wydajnością do tributylo(1,2-propadienylo)stannanu (**52**), nie obserwowałem tworzenia się izomerycznego związku – tributylo(2-propyno)stannanu (**53**). Z kolei w reakcji tego bromku z chlorotrifenylocyną (**54**) otrzymałem trudną do rozdzielania mieszaninę produktów. Zastosowanie bardziej podstawionych bromków allilowych powodowało obniżenie wydajności odpowiedniego produktu. W przypadku reakcji chlorotributylocyny i bromku krotyle wydzieliłem praktycznie czystą tributylo(2-metyloallilo)cynę (**55**). W metodzie polegającej na zastosowaniu cynku w dwufazowym układzie rozpuszczalnik organiczny – wodny roztwór chlorku amonu zazwyczaj tworzy się mieszanina związku **55** i jego izomeru **56**. Ich proporcja zależy od polarności układu reakcyjnego, czysty izomer **55** powstaje w

przypadku zastosowania cykloheksanu jako rozpuszczalnika organicznego.<sup>116b</sup> Związek **55** może ulegać powolnej izomeryzacji do bardziej trwałego izomeru **56**, reakcja ta może być katalizowana przez różne czynniki, na przykład śladowe ilości substratu (**50**).<sup>116b</sup> Jak określiłem na podstawie protonowego widma NMR produkt **55** otrzymany w ciekłym amoniaku zawierał mniej niż 5% izomerycznego związku. W widmie NMR tej samej próbki produktu przechowywanej przez kilka miesięcy obserwowałem już jedynie czysty związek **56**, co świadczy o zajściu całkowitej izomeryzacji w trakcie przechowywania.



W przypadku reakcji innych halogenków, takich jak 1-bromo-4-metylo-2-penten, 3-bromocykloheksen, 2,3-dichloropropen, jodobenzen i bromek benzylu z chlorkami trialkilocyny jedynymi zidentyfikowanymi związkami były produkty dimeryzacji substratów cynoorganicznych. Na przykład reakcja chlorku (**50**) z bromkiem benzylu prowadziła do heksabutylodistannanu (**57**) jako jedynego wydzielonego produktu zawierającego cynę. Analiza mieszaniny otrzymanej w reakcji chlorku trimetylocyny (**58**) z 3-bromocykloheksenem za pomocą NMR pozwoliła zidentyfikować heksametylodistannan (**59**) jako główny produkt reakcji.

Przeprowadzenie reakcji chlorków **58**, **50** i **54** z cynkiem bez udziału halogenku allilowego pozwoliło mi otrzymać produkty **59**, **57** i **63** z dobrymi wydajnościami (Tabela 11). Opisana w literaturze reakcja z zastosowaniem cynku w wodnym roztworze chlorku amonu zawodzi w przypadku otrzymywania heksaalkilodistannanów (na przykład **59**, **57**).<sup>116</sup> Autorzy tłumaczą to niepowodzenie łatwym utlenieniem produktów w warunkach reakcji, na przykład wydajność związku **57** otrzymanego w standardowych warunkach prowadzenia reakcji w układzie cynk – wodny roztwór chlorku amonu wynosiła zaledwie kilka procent, podczas gdy zastosowanie ochronnej atmosfery argonu prowadziło do polepszenia wydajności do 54%.<sup>116</sup>

W ciekłym amoniaku związek **57** otrzymałem z wydajnością 80% bez zastosowania atmosfery gazu obojętnego. Prawdopodobnie niska temperatura reakcji ( $-33^{\circ}\text{C}$ ) i pary amoniaku dostatecznie chronią produkt **57** przed utlenianiem.

**Tabela 11.** Otrzymywanie związków allilocynowych i distannanów w ciekłym amoniaku <sup>a</sup>

Substraty		Produkt, wydajność %	
$\text{R}_{4-n}\text{SnX}_n$	Halogenek allilowy	$\text{R}_{4-n}\text{SnR}'_n$	
$\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ( <b>50</b> )	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ( <b>51</b> )	66
<b>50</b>	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	<b>51</b>	59
<b>50</b>	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ( <b>52</b> )	36
<b>50</b>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ( <b>55</b> )	50 <sup>b</sup>
$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	<b>51</b>	53 <sup>c</sup>
$\text{Ph}_3\text{SnCl}$ ( <b>54</b> )	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ( <b>60</b> )	81
$\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ( <b>60</b> )	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ ( <b>62</b> )	63 <sup>d</sup>
$\text{Me}_3\text{SnCl}$ ( <b>58</b> )	—	$\text{Me}_6\text{Sn}_2$ ( <b>59</b> )	69
<b>50</b>	—	$\text{Bu}_6\text{Sn}_2$ ( <b>57</b> )	83
<b>54</b>	—	$\text{Ph}_6\text{Sn}_2$ ( <b>62</b> )	80

<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów, patrz s. 97 i 99. <sup>b</sup> Widmo  $^1\text{H}$  NMR wydzielonego produktu wskazuje, że zawiera on mniej niż 5% izomeru **56**. <sup>c</sup> Reakcję prowadzono w proporcji molowej  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  : bromek allilu : Zn 1:3:3, wydajność obliczono dla 1 mola produktu **51**. <sup>d</sup> Reakcję prowadzono w proporcji molowej  $\text{Bu}_3\text{SnCl}_2$  : bromek allilu : Zn 1:6:6.

Opracowana procedura, pomimo że jest ograniczona do prostych substratów, pozwala w bardzo łatwy sposób otrzymać cenne syntetycznie (i często bardzo kosztowne) odczynniki cynoorganiczne. Podobnie jak omówiona wcześniej metoda otrzymywania alkoholi homoallilowych procedura syntezy związków cynoorganicznych nie wymaga stosowania żmudnej, wodnej ekstrakcji w celu wydzielenia produktów. Surowy związek cynoorganiczny oddzielałem od nierozpuszczalnego kompleksu sól cynku–amoniak przez zwykłe sączenie. Wyeliminowanie „wodnej ekstrakcji” jest w tym przypadku szczególnie korzystne ponieważ niektóre organiczne związki cyny są częściowo rozpuszczalne z wodzie i silnie toksyczne.<sup>116</sup>

### 3.3. Zastosowanie ciekłego amoniaku do otrzymywania metali osadzonych na stałych nośnikach

Odczynniki osadzone na stałych nośnikach (SN) znajdują szerokie i rosące zastosowanie w syntezie organicznej. Jedną z ich przewag jest łatwość manipulowania wysoce reaktywnymi substancjami, po osadzeniu ich na obojętnym nośniku. Sód na stałym nośniku, tak zwany 'High-Surface Sodium'<sup>13</sup> znalazł zastosowania między innymi w alkilowaniu, redukcji związków karbonylowych i izomeryzacji alkenów a ostatnio także w otrzymywaniu wysoce reaktywnego cynku i tytanu.<sup>89, 91</sup> Zazwyczaj sód i potas osadzane są w ilości około 10% wag. na obojętnym nośniku takim jak na tlenek glinu, tytanu i chlorek sodu w wyniku bardzo intensywnego mieszania stopionego metalu z nośnikiem w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 180-190°C, lub we wrzących rozpuszczalnikach, takich jak toluen i ksylen.<sup>89, 91</sup> Obie te procedury są niebezpieczne i niewygodne do przeprowadzenia w laboratorium.

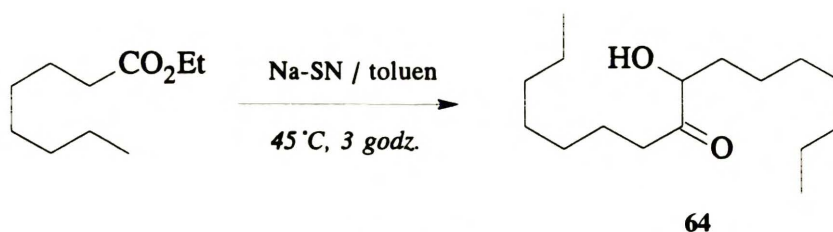
Alternatywną i bardzo atrakcyjną metodą uzyskania metali alkalicznych na stałych nośnikach wydawało mi się osadzenie metalu z jego roztworu w ciekłym amoniaku.

#### 3.3.1. Otrzymywanie sodu osadzonego na stałych nośnikach i jego zastosowanie w reakcji acyloinowej

We wstępnych doświadczeniach zbadałem możliwość osadzenia sodu na sproszkowanym i wysuszonym chlorku sodu. W wyniku odparowania amoniaku z mieszanej zawiesiny nośnika w roztworze sodu w ciekłym amoniaku i usunięcia resztek amoniaku pod próżnią w prosty sposób otrzymałem „sód o rozwiniętej powierzchni” (5-20% wag. metalu na chlorku sodu), w postaci szarego nie-piroforycznego proszku. Jako nośników użyłem też z powodzeniem siarczanu baru, tlenków magnezu, baru i tytanu, sproszkowanych polimerów organicznych (polietylenu i polipropylenu) lub nawet bardzo drobnych perełek szklanych (270 i 100 mesh). Proces osadzania zachodził łatwo i o ile amoniak odparowywałem równomiernie (unikając silnego pienienia i „podrzucania”) prowadził do jednorodnie wyglądającego prepara-

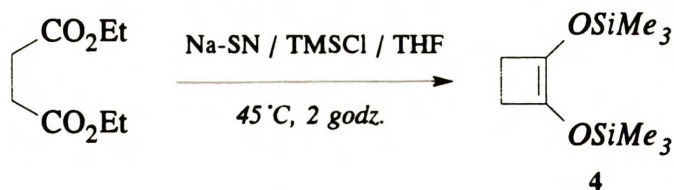
tu. W przypadku materiałów posiadających mniej rozwiniętą powierzchnię – chlorku sodu i proszków szklanych – próby osadzenia większych ilości sodu niż odpowiednio 10 i 5% wag. wiązały się z niebezpieczeństwem otrzymania niejednorodnego preparatu. „Przeładowanie” nośnika objawiało się krystalizacją sodu na ściankach naczynia, w którym przeprowadzano osadzanie. Ilość aktywnego sodu na chlorku sodu wyznaczałem przez rozłożenie próbki mieszaniną woda-oktanol i pomiar objętości wydzielonego wodoru. Wyniki uzyskane dla preparatu zawierającego 5% wag. metalu wykazały, że w tych warunkach większość sodu (około 95%) ulega osadzeniu w postaci aktywnego metalu.

Aby sprawdzić przydatność tego odczynnika w syntezie organicznej otrzymany sól postanowiłem zastosować w kilku wybranych przykładach reakcji acyloinowej. Reakcja estrów alifatycznych kwasów karboksylowych z sodem (kondensacja acyloinowa) jest powszechnie znaną metodą otrzymywania  $\alpha$ -hydroksyketonów (acyloin)<sup>35</sup>. Znalazła ona między innymi zastosowanie w syntezie związków o dużych pierścieniach i produktów naturalnych. Modyfikacja reakcji polegająca na dodaniu chlorotrimetylosilanu do układu reakcyjnego powoduje zwiększenie wydajności i zakresu stosowalności reakcji, oraz w pewnym stopniu zapobiega ubocznym procesom, takim jak  $\beta$ -eliminacja, redukcja i kondensacja Dieckmanna.<sup>35c, 36</sup> W każdym przypadku do osiągnięcia dobrych i powtarzalnych wyników niezbędne jest jednak spełnienie kilku warunków. Metal używany do redukcji (zazwyczaj sód, rzadziej potas lub stop tych metali) musi być przygotowany w postaci bardzo drobnej zawiesiny. Zbyt duże cząstki metalu promują uboczne reakcje i prowadzą do otrzymania zanieczyszczonego produktu.<sup>117</sup> Otrzymanie drobnej zawiesiny wymaga użycia szybko-obrotowego mieszadła do rozdrobnienia stopionego metalu we wrzącym rozpuszczalniku, co może być niebezpieczne w dużej skali. W tych warunkach może też występować zjawisko wtórnej koalescencji sodu. W przypadku prowadzenia reakcji w innym rozpuszczalniku, niż użyty do rozdrabniania sodu zachodzi konieczność wymiany rozpuszczalnika przez wielokrotne przemywanie zawiesiny metalu.<sup>118</sup>



Schemat 64

Stwierdziłem, że sól o rozwiniętej powierzchni, osadzony z ciekłego amoniaku jest dogodnym czynnikiem kondensującym do przeprowadzenia reakcji acyloinowej. Jako modelową zastosowałem kondensację oktanonianu etylu (Schemat 64).<sup>35a</sup> Rzeczywiście, otrzymane we wstępnych doświadczeniach, w których zastosowałem sól na chlorku sodu wydajności produktu **64** były podobne do opisanych w literaturze (Tabela 12). Niestety, wydajności otrzymane z użyciem sodu na takich nośnikach jak tlenki magnezu, baru i tytanu, oraz siarczan baru były niższe. Prawdopodobnie nośniki te wiązały trwale znaczne ilości amoniaku, co mogło powodować rozkład sodu i reakcje uboczne. Podobną zależność wydajności od zastosowanego nośnika zaobserwowałem w przypadku innej reakcji modelowej, przedstawionej na Schemacie 65.<sup>119</sup>



Schemat 65

Najlepsze wydajności produktu **4** otrzymałem stosując sól osadzony na proszku szklanym, polimerach organicznych i chlorku sodu. Nie bez znaczenia dla wydajności była łatwość oddzielenie nietrwałego związku **4** od nośnika. Materiały takie jak tlenek tytanu w obecności mieszaniny reakcyjnej zawierającej ślady chlorotrimetylosilanu sączyły się bardzo źle, co powodowało obniżenie ogólnej wydajności (Tabela 12).

Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych reakcji wybrałem nośniki takie jak sproszkowany chlorek sodu, polimery i proszek szklany. Materiały te nie wiązały amoniaku, były odporne chemicznie oraz posiadały zalety praktyczne – niską cenę i łatwą dostępność.


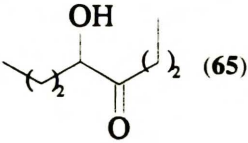
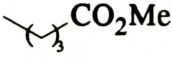
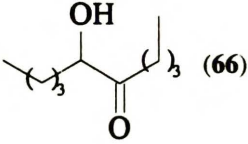

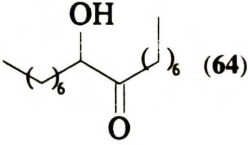
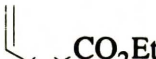
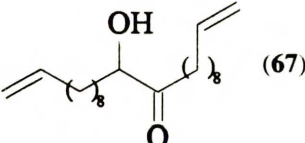
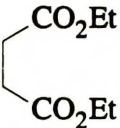
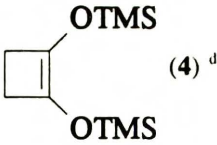
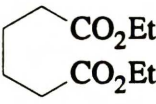
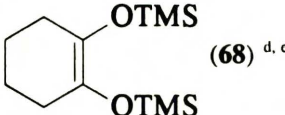


Sód osadzony na tych nośnikach zastosowałem z powodzeniem w kilku, przedstawionych w Tabeli 12 przykładach reakcji acyloinowej.

Wydaje mi się, że metoda otrzymywania sodu osadzonego na stałym nośniku z jego roztworu w ciekłym amoniaku jest łatwiejsza i prostsza niż procedury opracowane dotychczas. W przeciwieństwie do metod literaturowych proces osadzania metalu przebiega w niskiej temperaturze ( $-33^{\circ}\text{C}$ ) i może być łatwo dostosowany do skali od kilku milimoli do kilku moli sodu. Biorąc pod uwagę zalety ciekłego amoniaku jako rozpuszczalnika, łatwość jego oczyszczenia i niską cenę metoda ta ma także liczne zalety z praktycznego punktu widzenia.

Wyniki własne

Tabela 12. Reakcja acyloinowa z zastosowaniem sodu osadzonego na różnych nośnikach <sup>a</sup>

Substrat	Produkt	Nośnik (% wag. Na)	Rozpuszczal- nik	Wydajność (%)
		NaCl (20)	THF	57
		NaCl (10)	Et <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	63
		NaCl (20)	benzen	65
		NaCl (20)	benzen	78
		PP (5)	toluen	75
		BaSO <sub>4</sub> (10)	toluen	48
		TiO <sub>2</sub> (10)	toluen	59
		MgO (10)	toluen	53
		NaCl (20)	THF	43
		NaCl (20)	benzen	62
		PP (10)	benzen	76
		PE (10)	benzen	81
		TiO <sub>2</sub> (20)	THF	44
		Szkło (5)	THF	70
		PE (10)	THF	62
		NaCl (10)	THF	58
		NaCl (20)	benzen	78

<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów, patrz s. 102. <sup>c</sup> Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia eteru etylowego. <sup>d</sup> Reakcja w obecności TMSCl. <sup>e</sup> Ester wkraplano do zawiesiny sodu za pomocą pompy infuzyjnej w ciągu 16 godz.

### 3.3.2. Otrzymywanie i zastosowanie w syntezie organicznej litu osadzonego na stałych nośnikach

Metale na nośnikach, które można przygotować w laboratorium stosując klasyczną procedurę (osadzanie stopionego metalu) muszą mieć niezbyt wysoką temperaturę topnienia. W praktyce ogranicza to zastosowanie tej metody tylko do potasu (t. top. 64°C) i sodu (t. top. 98°C). Już stopienie litu (180°C) i metali ziem alkalicznych jest znacznie trudniejsze i wymaga użycia bardziej złożonej aparatury. W literaturze nie znalazłem przykładów zastosowania w syntezie organicznej litu osadzonego na nośniku. W przypadku heterofazowej reakcji pomiędzy metalicznym litem i roztworem związku organicznego konieczne jest odpowiednie rozdrobnienie (rozwiniecie powierzchni) stosowanego metalu. Najczęściej lit używany jest w postaci zawiesin drobin o różnych rozmiarach (blaszki i skrawki litu oraz pył litowy). Postanowiłem zatem sprawdzić czy metoda osadzania z roztworu w ciekłym amoniaku nadaje się do otrzymywania litu o aktywnej rozwiniętej powierzchni.

Opisane wcześniej doświadczenia wykazały, że najlepsze wyniki osadzania sodu dają nośniki typu proszku szklanego, sproszkowanego chlorku sodu i polimerów: polietylenu (PE) i polipropylenu (PP). W czasie prac nad zastosowaniem sodu na nośnikach w reakcji acyloinowej zaobserwowałem dodatkowo, że metal osadzony na niektórych drobno sproszkowanych nośnikach (chlorek sodu i polimery) tworzy w obojętnych rozpuszczalnikach (tetrahydrofuran, benzen, toluen) stosunkowo trwałe zawiesiny. Szczególnie powoli rozwarstwiały się zawiesiny sodu na polietylenie, prawdopodobnie polimer ten częściowo „pęczniał” i wypadkowa gęstość tak uzyskanego materiału była zbliżona do gęstości rozpuszczalnika. Dla otrzymania jednorodnych zawiesin kluczowe było wysokie rozdrobnienie nośnika. Nie stanowiło to jednak istotnego problemu praktycznego, gdyż wysuszony chlorek sodu łatwo dawał się rozdrobnić w młynku elektrycznym, a polietylen w postaci bardzo drobnego proszku jest dostępny handlowo i tani. Postanowiłem sprawdzić, czy stosując opracowaną uprzednio procedurę możliwe będzie otrzymanie litu osadzonego na tych dwóch nośnikach.

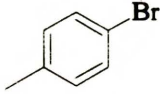
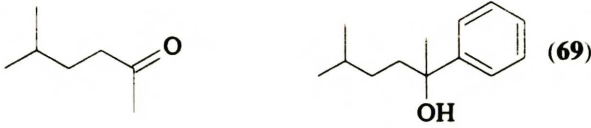
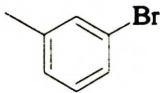
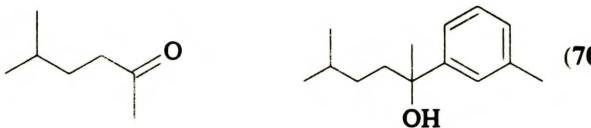
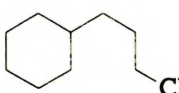
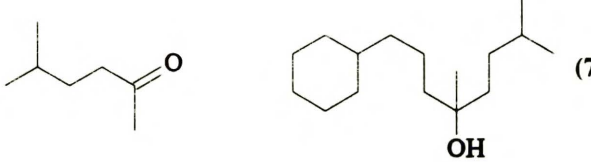
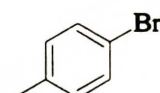
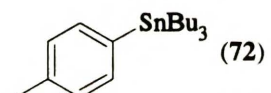
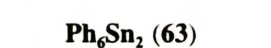

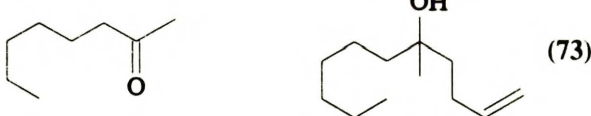
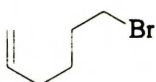
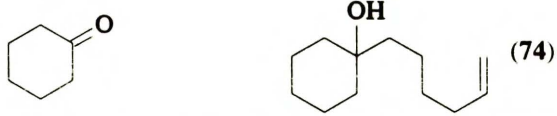
Z literatury wiadomo, że lit tworzy ciekły układ  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$  tak zwany „brąz litowy” stosunkowo trwałe nawet w temperaturach wyższych niż temperatura wrzenia amoniaku ( $-33^\circ\text{C}$ ). Odpowiednie roztwory innych metali alkalicznych w amoniaku są znacznie mniej trwałe.<sup>6</sup> Układ  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$  tworzy w rozpuszczalnikach organicznych osobną ciekłą fazę, która w wyższych temperaturach przechodzi powoli w amidek litu. Zostało to wykorzystane w przemysłowej metodzie otrzymywania amidku litu, w której do roztworu litu w ciekłym amoniaku dodawany jest toluen, następnie amoniak stopniowo odparowywany w celu otrzymania ciekłego brązu litowego. Ogrzewanie dwufazowego układu brąz – toluen prowadzi do powstania zawiesiny amidku litu w toluenie.<sup>120</sup>

W czasie usuwania amoniaku z roztworów litu w obecności stałego nośnika także obserwowałem powstawanie brązu litowego. Prawdopodobnie z tego powodu odparowanie amoniaku z roztworu litu w obecności sproszkowanego chlorku sodu nieoczekiwanie nie prowadziło do osadzenia się metalu na nośniku. W miarę odparowywania amoniaku z „brązu litowego” większość litu krystalizowała na ściankach kolby, lub nawet tworzyła zbitą „kulkę” metalu, zawierającego nieco nośnika. W porównaniu z litem sód i potas osadzały się na chlorku sodu dobrze. Znacznie lepsze rezultaty otrzymałem stosując drobny proszek polietylenu. W tym przypadku po usunięciu amoniaku i dodaniu obojętnego rozpuszczalnika (tetrahydrofuran, toluen) otrzymywałem jednorodnie wyglądające zawiesiny litu osadzonego na tym polimerze (w ilości 5% wag. Li/PE). W tych warunkach nie obserwowałem tworzenia się amidku litu. Obserwacja próbek lit-PE w zwykłym mikroskopie optycznym wykazała, że większa część metalu osadzona jest na powierzchni nośnika. Jedynie niewielka ilość, nie przekraczająca około 15% metalu występowała w postaci blaszek i igieł o wymiarach od  $<0.1$  do 1 mm. W przypadku sodu i potasu tendencja do krystalizacji poza nośnikiem była słabsza, co powodowało, że metale te osadzały się bardziej jednorodnie. Co interesujące zaobserwowałem również, że zawiesiny metali alkalicznych osadzonych na PE w tetrahydrofuranie czy toluenie rozwarstwiają się stosunkowo powoli i stosując lekkie mieszanie mogę je mianować, dozować i przenosić strzykawką prawie jak „roztwory mianowane”. W opracowanej przeze mnie metodzie po wytworzeniu zawiesiny metalu osadzonego na nośniku polimerycznym w obojętnym rozpuszczalniku jej określoną próbkę rozkładałem mieszaniną

woda-oktanol i mierzyłem objętość wydzielonego wodoru. Na tej podstawie mogłem oszacować stężenie zawiesiny w molach metalu na litr zawiesiny, czyli wyznaczyć „stężenie molowe”. Postępowanie takie było bardzo wygodne z praktycznego punktu widzenia gdyż praca z metalami na nośnikach w postaci zawiesin pozwoliła mi wyeliminować uciążliwe ważenie i dozowanie tych reaktywnych substancji. Wytworzoną raz zawiesinę metalu mogłem przechowywać i używać w szeregu kolejnych reakcji tak jak „odczynnik z półki”. Ustaliłem, że zawiesinę litu i sodu na PE w toluenie i heptanie można przechowywać pod argonem, w temperaturze +10°C przez ponad 8 tygodni praktycznie bez utraty aktywnego metalu, a więc zmiany miana zawiesiny.

Oczywiście dokładność wyznaczenia stężenia zawiesiny jest mniejsza niż precyzja pomiaru stężenia roztworu ponieważ zawiesina jest mniej jednorodna niż roztwór. Typowy błąd oznaczenia wyznaczony przeze mnie na podstawie szeregu pomiarów wynosił 10-16% dla litu i około 10% dla sodu. Niedokładność oznaczenia stężenia rzędu 10% nie powinna stanowić jednak przeszkody w zastosowaniu takich zawiesin w większości reakcji organicznych. Zawiesinę litu na nośniku zastosowałem z powodzeniem do otrzymywania związków litoorganicznych. Na przykładzie kilku wybranych halogenków alkilowych i arylowych wykazałem, że reagują one łatwo z litem osadzonym na polietylenie. Tak otrzymane związki litoorganiczne poddałem reakcji z kilkoma typowymi elektrofilami, otrzymując odpowiednie produkty z dobrymi wydajnościami. Możliwa jest też bezpośrednia reakcja mieszaniny substratów organicznych z zawiesiną litu w warunkach Barbiera – polegających na wytwarzaniu związku litoorganicznego w obecności partnera elektrofilowego. W tym przypadku wydajności otrzymanych produktów były jednak nieco niższe (Tabela 13). Przedstawione reakcje miały jedynie wykazać reaktywność litu na polietylenie wobec typowych chlorowcozwiązków i nie prowadziłem ich dalszej optymalizacji.

Tabela 13. Otrzymywanie i reakcje związków litoorganicznych przy użyciu litu na polietylenie

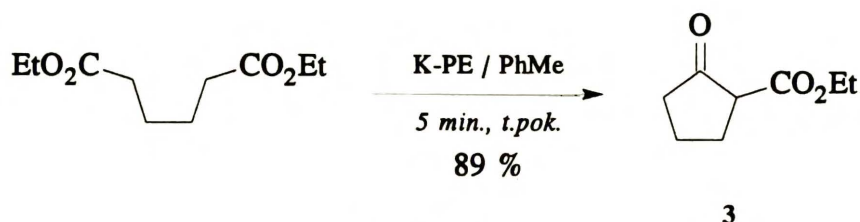
Substraty	Produkt	Wydajność (%)	
		79	
		74 69 (B)	
		76 56 (B)	
	<b>Bu<sub>3</sub>SnCl</b>		62
<b>Ph<sub>3</sub>SnCl</b>	<b>Ph<sub>3</sub>SnCl</b>		82 (B)
		76 (B)	
		73 (B)	

<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów, patrz s. 104. <sup>b</sup> Literą B oznaczyłem wydajność reakcji prowadzonej w warunkach Barbiera

### 3.3.3. Otrzymywanie potasu, wapnia i baru osadzonych na stałych nośnikach

W literaturze znana jest metoda otrzymywania koloidalnej zawiesiny potasu w toluenie z użyciem ultradźwięków (s. 10).<sup>34</sup> Zawiesina ta znalazła jednak niewiele zastosowań w chemii organicznej, jednym z ciekawszych jest reakcja Dieckmanna (Schemat 66), biegnąca z tym odczynnikiem w bardzo łagodnych warunkach.<sup>34</sup> Stosując procedurę opisaną wcześniej dla litu

(s. 75) otrzymałem zawiesinę potasu osadzonego na polietylenie. Na podstawie doświadczenia przedstawionego na Schemacie 66 sędzę, że potas na stałym nośniku może być równie przydatny do tego typu reakcji jak koloid otrzymany pod wpływem ultradźwięków.

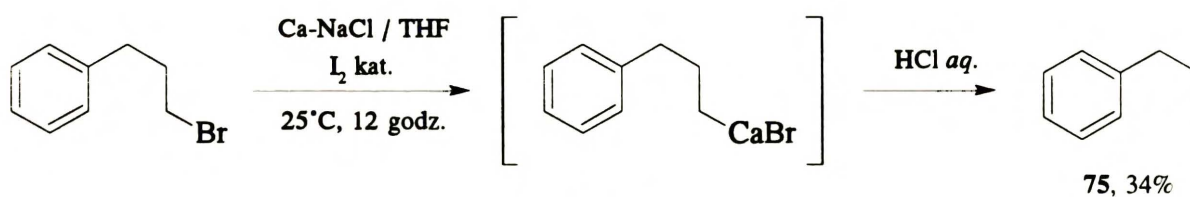


Schemat 66

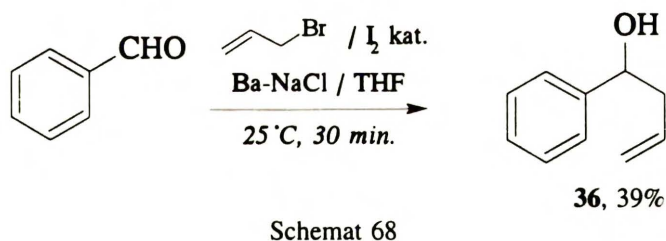
Opracowana przeze mnie procedura otrzymywania metali osadzonych na stałych nośnikach polegająca na krystalizacji metalu z jego roztworu w ciekłym amoniaku nie ogranicza się jedynie do metali alkalicznych. Jak przypuszczam metoda ta pozwala na osadzenie dowolnego metalu rozpuszczalnego w ciekłym amoniaku – a więc większości metali ziem alkalicznych i niektórych lantanowców. W celu wykazania tej możliwości stosując standardową procedurę (s. 75) otrzymałem wapń i bar osadzone na chlorku sodu. Wysoka temperatura topnienia tych metali (839 i 725°C) praktycznie uniemożliwia ich osadzanie klasyczną metodą, polegającą na zmieszaniu stopionego metalu z nośnikiem.

Wapń i bar z powodu niewielkiej reaktywności nie znalazły szerszego zastosowania w syntezie organicznej. Wapń, nawet poddany aktywacji jodem reaguje jedynie z prostymi jodkami alkilowymi.<sup>67</sup> Reakcje metalicznego baru praktycznie nie były opisywane.<sup>2</sup> Dopiero otrzymanie przez R. D. Riekiego aktywnej formy tych metali umożliwiło bezpośrednie otrzymanie związków wapnio- i baroorganicznych w łagodnych warunkach.<sup>14a</sup> W celu oszacowania aktywności wapnia i baru osadzonych na chlorku sodu przeprowadziłem wstępne próby zastosowania tych preparatów do otrzymywania związków metaloorganicznych. Osadzanie tych metali na sproszkowanym chlorku sodu zachodziło dobrze, prowadząc do powstania jednorodnych preparatów, zawierających 5% wag. metalu na nośniku. Wydajność powstającego związku wapnioorganicznego określałem na podstawie wyznaczonej za pomocą chromatografii gazowej ilości odpowiedniego węglowodoru **75**, powstałego po rozłożeniu mieszaniny reakcyjnej rozcieńczonym kwasem solnym (Schemat 67). Pomimo dodatkowej

aktywacji wapnia osadzonego na nośniku katalityczną ilością jodu i przedłużenia czasu reakcji ilość utworzonego produktu (**75**) była niewielka.



Jako kryterium aktywności metalicznego baru osadzonego na chlorku sodu zastosowałem znaną reakcję Barbiera (Schemat 68).<sup>68</sup> Jak sugerują przedstawione tu wstępne doświadczenia samo rozwinięcie powierzchni nie spowodowało jednak znacznego wzrostu reaktywności metali. Wapń i bar otrzymane przeze mnie posiadały aktywność zbliżoną raczej do handlowo dostępnych proszków tych metali, podczas gdy wapń i bar Riekiego wchodzi w tego typu reakcje ilościowo nawet w temperaturze  $-78^{\circ}\text{C}$ .<sup>14a</sup>

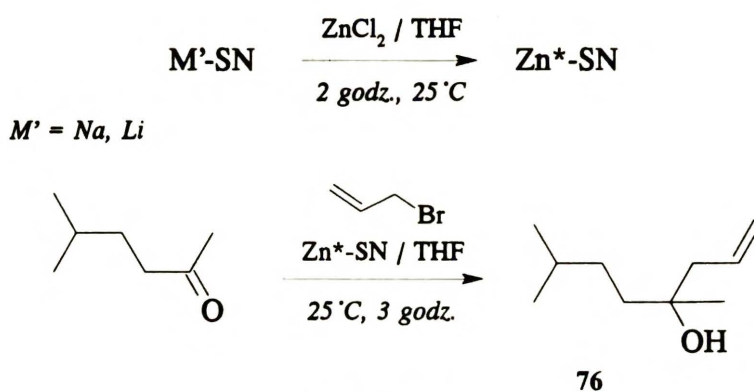


### 3.3.4. Otrzymywanie i reakcje aktywnego cynku osadzonego na polimerach

Jednym z ciekawszych opisanych zastosowań sodu i potasu osadzonych na stałych nośnikach było użycie ich do otrzymania aktywnego cynku i tytanu (s. 29).<sup>89, 91</sup> Postanowiłem sprawdzić, czy sporządzone przeze mnie trwałe zawiesiny metali alkalicznych osadzonych na nośnikach (a szczególnie na polimerach) mogą być wykorzystane jako czynniki redukujące do otrzymywania metali takich jak cynk. Jak zaobserwowałem, reakcja pomiędzy zawiesiną sodu lub litu na polietylenie a roztworem bezwodnego chlorku cynku w tetrahydrofuranie prowadzi do powstania czarnej zawiesiny cynku osadzonego na nośniku. Stosując jako kryterium reaktywności tak otrzymywanego metalu prostą reakcją Barbiera pomiędzy 5-metylo-2-pen-



tanonem i bromkiem allilu opracowałem dogodne warunki redukcji soli cynku (Schemat 69). Opracowana metoda otrzymywania aktywnego cynku jest niezwykle prosta eksperymentalnie i polega na zmieszaniu określonych objętości „mianowanej” zawiesiny litu (w tetrahydrofuranie lub toluenie) i roztworu chlorku cynku w tetrahydrofuranie. Po około 2 godzinach mieszania w temperaturze pokojowej otrzymany aktywny cynk mógł być stosowany w odpowiednich reakcjach organicznych. Zarówno sól osadzony na chlorku sodu jak i lit na polietylenie w wyniku redukcji chlorku cynku tworzyły metal o podobnej aktywności.

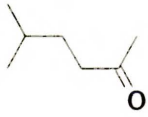

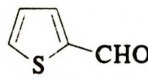
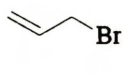
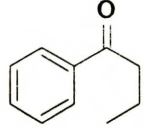
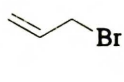
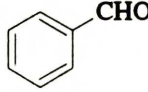
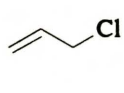
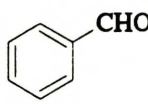
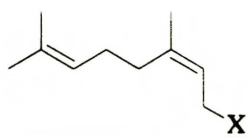


Schemat 69

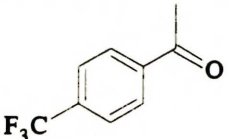
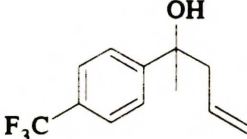
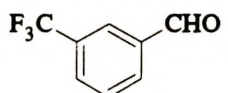
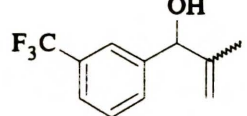
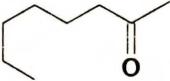
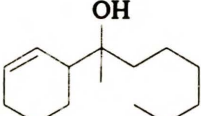
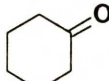
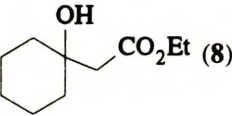
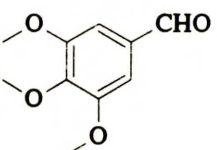
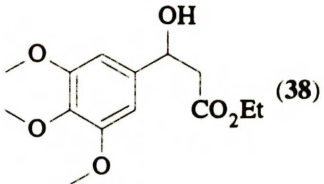
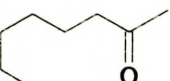
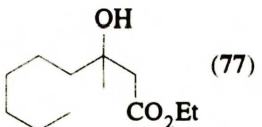
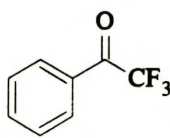
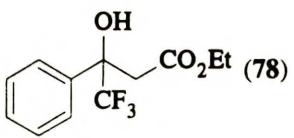
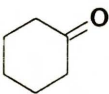
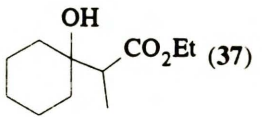
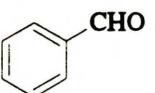
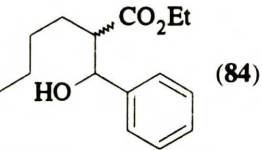
Zastosowanie tego preparatu w modelowej reakcji Barbiera prowadziło do alkoholu homoallilowego (**76**) odpowiednio z wydajnościami 94 i 98%. Dzięki małej masie molowej litu możliwe było otrzymanie zawiesiny tego metalu o większym „stężeniu molowym” – od 0.5 do 1.2 mmol/mL, co pozwalało na pracę z mniejszymi objętościami roztworów. Z tego powodu w dalszych reakcjach otrzymywania aktywnego cynku używałem zawiesiny litu. Cynk na polietylenie zastosowałem do syntezy alkoholi homoallilowych oraz w reakcji Reformackiego. Aktywność tak otrzymanego odczynnika była wysoka, pozwalając przeprowadzić reakcję Barbiera także z mniej reaktywnymi chlorkami allilowymi. Wyniki kilku wybranych przemian tego typu zamieszczam w Tabeli 14. Także w przypadku reakcji Reformackiego otrzymany cynk wykazywał wysoką reaktywność, wyższą niż klasycznie aktywowane formy cynku. Na przykład użyteczny w syntezie produkt **77** otrzymuje się z wydajnością 48% w wyniku reakcji z cynkiem aktywowanym jodem biegnącej we wrzącym benzenie.<sup>121</sup> Podobnie, zgodnie z danymi literaturowymi, do zapewnienia dobrej wydajności hydroksyesteru **78** (77%) niezbędne jest prowadzenie reakcji Reformackiego przez 10 godzin

we wrzącym tetrahydrofuranie.<sup>122</sup> Zastosowanie aktywnego cynku osadzonego na polietylenie pozwala otrzymać te same produkty w wysokimi wydajnościami (w obu przypadkach 84%) w znacznie łagodniejszych warunkach (temperatura pokojowa, 3 godziny). Cynk osadzony na polietylenie posiada wyższą aktywność niż metal otrzymywany w wyniku redukcji w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak (por. Tabela 3). Opisana w literaturze metoda syntezy 3-hydroksy-3-(3,4,5-trimetoksyfenylo)propionianu etylu (**38**) wymaga zastosowania pary cynk–miedź we wrzącym benzenie.<sup>123</sup> W wyniku tej reakcji produkt **38** tworzy się z wydajnością 52%.<sup>123</sup> Z kolei zastosowanie aktywnego cynku otrzymanego w obecności ciekłego amoniaku i cynku osadzonego na polietylenie pozwala podwyższyć tę wydajność do 72 i 80%. Cynk otrzymany w wyniku redukcji chlorku cynku litem na polietylenie umożliwia też zastosowanie w reakcji Reformackiego mniej aktywnego chlorooctanu etylu.

**Tabela 14.** Reakcje Barbiera i Reformackiego z aktywnym cynkiem osadzonym na polietylenie <sup>a</sup>

Substraty	Produkt	Wydajność (%)
	 <b>(76)</b>	91
	 <b>(79)</b>	88
	 <b>(80)</b>	84
	 <b>(36)</b>	81
	 <b>(12)</b>	X=Br 95 <sup>b</sup> X=Cl 94 <sup>b</sup>

Wyniki własne

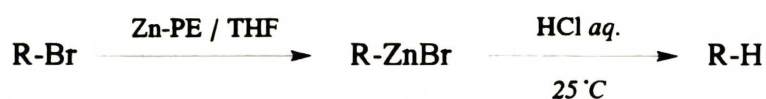
Substraty	Produkt	Wydajność (%)
	 (81)	70
	 (82)	83 <sup>c</sup>
	 (83)	99 <sup>d</sup>
	 (8)	X=Br 80 X=Cl 83 <sup>c</sup>
	 (38)	80
	 (77)	84
	 (78)	84
	 (37)	93
	 (84)	91 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Przepis doświadczalny oraz dane analityczne produktów, patrz s. 107. <sup>b</sup> Na podstawie analizy widma <sup>1</sup>H NMR proporcję diastereoizomerów R\*,R\* i R\*,S\* określono jako 71:29. <sup>c</sup> Na podstawie widma <sup>1</sup>H NMR proporcję diastereoizomerów R\*,R\* i R\*,S\* wyznaczono jako 44:56. <sup>d</sup> Proporcję diastereoizomerów określono jako 50:50 (<sup>1</sup>H NMR). <sup>e</sup> Wydajność obliczono na podstawie chromatografii gazowej. <sup>f</sup> W reakcji w proporcji 45:55 tworzą się diastereoizomery R\*,R\* i R\*,S\* które rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej.

Aktywność tak otrzymanego metalu może być porównywana z cynkiem osadzonym na graficie.<sup>2</sup> Na podkreślenie zasługuje też prosta metoda wydzielenia produktów po reakcji – polegająca jedynie na odsączeniu nośnika i soli nieorganicznych od roztworu produktów organicznych.

Ponieważ z aktywnymi chlorowcozwiązkami takimi jak halogenki allilowe i  $\alpha$ -chlorowcoestry cynk osadzony na polietylenie reagował praktycznie ilościowo, postanowiłem zbadać, czy możliwe jest jego zastosowanie do otrzymywania związków cynkoorganicznych z mniej aktywnych halogenków. W tym celu przeprowadziłem kilka wstępnych doświadczeń, polegających na reakcji aktywnego cynku z bromkami alkilowymi, zawierającymi różne podstawniki. Po upływie określonego czasu przerywałem reakcję za pomocą rozcieńczonego roztworu kwasu solnego i metodą chromatografii gazowej określałem skład uzyskanej mieszaniny.

**Tabela 15.** Reakcje bromoalkanów z aktywnym cynkiem osadzonym na polietylenie.



lp.	Substrat (RBr)	Czas reakcji (godz.)	Temperatura (°C)	Wydajność <sup>a</sup> (RH) %
1	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Br	12	25	44
2	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Br	12	25	87 <sup>b</sup>
3	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -Br	12	25	100 <sup>c</sup>
4	Cl-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Br	3	15	56
5	EtO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Br	12	15	50
6	N≡C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Br	12	15	78
7	N≡C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Br	3	35	100
8	EtO <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Br	4	15	100
9	PhCH <sub>2</sub> Br	1	0	82 <sup>d, e</sup>

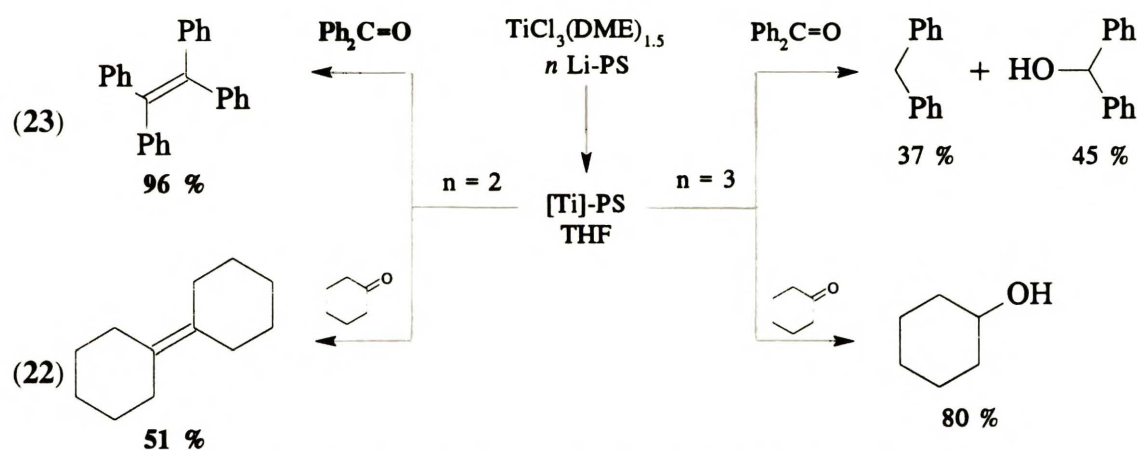
<sup>a</sup> Reakcja 2 mmol Zn\*-PE i 1 mmol R-Br w 30 mL tetrahydrofuranu. Wydajność określano na podstawie chromatografii gazowej po hydrolizie mieszaniny reakcyjnej 0.2 M roztw. HCl. <sup>b</sup> Reakcja cynku otrzymanego w wyniku redukcji jodku cynku zawieszoną litu osadzonego na polietylenie. <sup>c</sup> Reakcja cynku otrzymanego z chlorku cynku, prowadzona w obecności 2 moli jodku litu na 1 mol bromoooktanu. <sup>d</sup> Reakcja w proporcji 1.5 mmol Zn\*-PE i 1 mmol PhCH<sub>2</sub>Br <sup>e</sup> 1,2-Difenyloetan tworzy się z wydajnością 18% jako produkt uboczny.

W przypadku reakcji cynku otrzymanego na drodze redukcji jodku cynku (doświadczenie 2) substrat organiczny – *n*-bromooktan prawdopodobnie ulegał reakcji wymiany z jodkiem litu tworząc znacznie bardziej aktywny jodooktan. Dopiero ten związek reagował z cynkiem, ilościowo tworząc odpowiedni jodek alkilocynkowy. Wymiana prowadząca do jodku alkilowego zachodząca w warunkach reakcji z aktywnym cynkiem Riekego jest opisana w literaturze.<sup>59</sup> Przypuszczenie to potwierdza doświadczenie (3), w którym do wytworzonego z chlorku cynku aktywnego metalu dodałem odpowiednią ilość jodku litu. Także i w tym przypadku uzyskałem praktycznie ilościową konwersję substratu. Wydajności związków cynkoorganicznych powstających z nieaktywnych bromoalkanów zawierały się w przedziale 44-56%. Jedynie bardziej aktywne bromki (doświadczenia 7-9) reagowały ilościowo. Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 15 mogę stwierdzić, że cynk otrzymany w opracowanej przeze mnie procedurze jest nieco mniej aktywny od metalu Riekego. Jego aktywność przewyższa jednak znacznie klasycznie aktywowane formy cynku. Na przykład metal aktywowany w efektywnej procedurze Knochela<sup>17</sup> ilościowo reaguje w temperaturach 25-50°C z jedynie z jodoalkanami – analogami związków przedstawionych w Tabeli 15.<sup>124</sup> W rozpuszczalnikach takich jak *N,N*-dimetyloacetamid możliwa jest wprawdzie reakcja bromoalkanów z pyłem cynkowym, wymaga ona jednak podwyższonej temperatury (40-80°C) i zastosowania 20% mol. jodku litu lub sodu jako katalizatora.<sup>125</sup>

### 3.3.5. Otrzymywanie i reakcje tytanu osadzonego na polimerach

Interesujące wyniki otrzymałem również badając możliwość zastosowania zawiesin metali alkalicznych na nośnikach do otrzymania aktywnego tytanu jako odczynnika w reakcji McMurry (s. 29).<sup>53</sup> Ponieważ przemiany tego typu prowadzi się zazwyczaj w wyższej temperaturze (najczęściej we wrzącym tetrahydrofuranie) uniemożliwiło to zastosowanie litu osadzonego na polietylenie, ponieważ w tych warunkach polimer stawał się nieodporny na działanie rozpuszczalnika. Jako nośnik polimerowy o wyższej odporności termicznej zastosowałem z powodzeniem kopolimer styrenu i 2% diwinylobenzenu. Osadzanie litu na tym materiale przebiegało tak samo jak w przypadku stosowanego wcześniej polietylenu a

otrzymana zawiesina w toluenie miała podobne „własności użytkowe” jak lit na polietylenie. W wyniku zastosowania tego odczynnika do redukcji chlorków tytanu(IV) i tytanu(III) otrzymałem tytan na niskim stopniu utlenienia, w postaci czarnej zawiesiny. Zastosowana procedura redukcji polegała na zmieszaniu określonej objętości mianowanej zawiesiny litu z roztworem odpowiedniej soli tytanu. Z powodów praktycznych do redukcji zamiast czystych chlorków tytanu(III) i (IV) stosowałem ich kompleksowe sole z dimetoksyetanem i odpowiednio tetrahydrofuranem. Te łatwe do otrzymania kompleksy (dostępne także handlowo) są znacznie trwalsze, można je nawet szybko odważyć w atmosferze powietrza. Stosując jako reakcje modelowe syntezy olefin **22** i **23** sprawdziłem wpływ zastosowanych soli tytanu i proporcji molowej lit : tytan na przebieg reakcji McMurry.

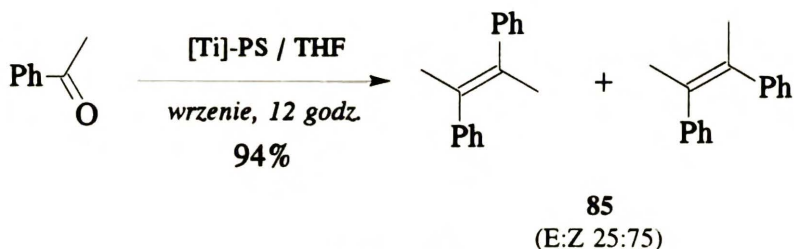


(Wydajności wyznaczone na podstawie chromatografii gazowej)

Schemat 70

Wyniki otrzymane w tych wstępnych doświadczeniach wskazują, że redukcja soli tytanu litem na kopolimerze polistyrenu przebiega podobnie jak opisana redukcja za pomocą sodu na tlenku tytanu, prowadząc do odczynnika o zbliżonej reaktywności (por. s. 29).<sup>89</sup> Stwierdziłem, że tytan otrzymany na drodze redukcji chlorku tytanu(IV) daje niższe wydajności alkenów niż preparat uzyskany z chlorku tytanu(III) a w modelowych reakcjach powstaje z reguły mieszanina produktów. Tytan redukowany litem na polimerze do formalnie zerowego stopnia utlenienia, podobnie jak na tytan Fürstnera na tlenku tytanu<sup>89</sup> w reakcji z benzofenonem promuje powstawanie difenylometanu jako głównego produktu. W przypadku reakcji z cykloheksanonem zastosowanie takiego odczynnika prowadzi do powstania cyklo-

heksanolu jako głównego produktu. Z kolei użycie tytanu na formalnie +1 stopniu utlenienia w modelowych reakcjach prowadzi do powstania oczekiwanych olefin (Schemat 70). Tak otrzymany preparat może być przydatny w niektórych reakcjach McMurry. Do zalet tytanu osadzonego na nośniku polimerowym mogą zaliczyć łatwość jego przygotowania oraz oddzielenia po reakcji (przez proste odsączenie).



W przypadku reakcji tego odczynnika z benzofenonem (Schemat 70) i acetofenonem (Schemat 71) otrzymane wydajności alkenów **23** i **85** były bardzo dobre. Jednak w reakcji z ketonem alifatycznym – cykloheksanonem wydajność produktu **22** była już jednak umiarkowana. Odpowiada to reaktywności opisanego w literaturze tytanu osadzonego na chlorku sodu, czy tlenku tytanu, dającym najlepsze rezultaty z ketonami aromatycznymi (s. 29).<sup>89</sup> Przedstawione wyniki dotyczące otrzymywania i reakcji tytanu na kopolimerze polistyrenu mają wstępny charakter i wymagają rozwinięcia.

## 4. Podsumowanie i wnioski

---

W pracy przedstawiono wyniki badań demonstrujących użyteczność ciekłego amoniaku jako rozpuszczalnika do otrzymywania aktywnych metali i w reakcjach metaloorganicznych typu Barbiera. Na podstawie modelowej reakcji redukcji soli cynku roztworem metali w ciekłym amoniaku opracowano optymalne warunki otrzymywania aktywnego metalu. Polegały one na redukcji bezwodnego chlorku cynku sodem w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak, zawierającej 15–33% amoniaku. Uzyskany w wyniku tego aktywny metal wykazywał wyższą aktywność i selektywność niż dostępne handlowo czy aktywowane klasycznie formy cynku. Wyniki kilku wybranych przykładów reakcji Reformackiego i Barbiera wskazują, aktywność tak otrzymanego preparatu jest niewiele niższa niż aktywność cynku osadzonego na graficie. Jednak cynk otrzymywany w ciekłym amoniaku w analogicznych warunkach wykazywał niższą aktywność niż metal Riekiego – najbardziej aktywna opisana forma cynku.

Stosując opracowaną procedurę redukcji w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak otrzymano też metaliczną cynę, oraz określono jej aktywność jako zbliżoną do cyny na graficie. Niestety w przypadku soli tytanu i kilku innych metali opisana metoda okazała się mniej skuteczna prowadząc do preparatów o niskiej aktywności.

Ciekły amoniak okazał się także dogodnym rozpuszczalnikiem do przeprowadzenia reakcji typu Barbiera. Zastosowanie handlowo dostępnego pyłu cynkowego w tym rozpuszczalniku pozwoliło otrzymać cenne syntetycznie produkty, takie jak alkohole homoallilowe, związki allilocynowe i distannany. Zaletą tej metody są łagodne warunki prowadzenia reakcji, możliwość powiększenia skali i łatwość wydzielania produktów.

Rozpuszczalność metali alkalicznych oraz ziem alkalicznych w ciekłym amoniaku można także wykorzystać do otrzymywania metali osadzonych na stałych nośnikach. Odczynniki takie posiadają znacznie rozwiniętą powierzchnię i wysoką aktywność. Przez osadzenie metali z ich roztworów w ciekłym amoniaku otrzymano lit, sól potas i inne metale zdyspergowane na takich nośnikach jak chlorek sodu, polietylen, kopolimer polistyren–diwinylobenzen i inne. W tej formie metale mogą być przechowywane w postaci zawiesiny w obojętnych rozpuszczalnikach przez dłuższy czas bez utraty aktywności. W



niektórych przypadkach utworzone zawiesiny metalu na stałym nośniku okazały się wystarczająco stabilne aby można je było miareczkować i dozować podobnie jak roztwory mianowane.

Przydatność tak otrzymanych odczynników w syntezie organicznej wykazano między innymi na przykładzie kondensacji acyloinowej i reakcji otrzymywania związków litoorganicznych. Lit na stałych nośnikach został także zastosowany jako środek redukujący sole metali przejściowych – cynku i tytanu. W wyniku tego otrzymano aktywny cynk i tytan osadzone na stałych nośnikach oraz przeprowadzono modelowe reakcje typu Barbiera, Reformackiego i McMurry. Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano aktywność tych metali jako analogiczną do metali otrzymanych w wyniku redukcji grafitkiem potasu. Nie opisane w niniejszej pracy wstępne wyniki redukcji soli miedzi i manganu litem na stałym nośniku wskazują, że tą drogą możliwe jest otrzymanie także innych aktywnych metali.

## 5. Część doświadczalna

---

### 5.1. Część ogólna

Temperatury topnienia otrzymanych związków podano bez poprawek. Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR zostały wykonane na aparacie Varian Gemini 200 (odpowiednio 200 i 50 MHz) w chloroformie-*d*. Przesunięcia sygnałów rejestrowano w ppm względem wzorca – tetrametylosilanu (TMS) w skali  $\delta$ . W opisie widm  $^1\text{H}$  NMR użyto następujących skrótów: *s* – singlet, *d* – dublet, *t* – tryplet, *q* – kwartet, *sp* – septet, *m* – multiplet, *dd* – dublet dubletów, *dt* – dublet trypletów i tak dalej. Widma masowe zarejestrowano na spektrometrze AMD-604 w technice jonizacji elektronami. Widma FT-IR wykonano na aparacie Perkin Elmer 2000. Analizy elementarne wykonano w Pracowni Mikroanalizy IChO PAN. W przypadku otrzymanych produktów, które są znane w literaturze do opisu wydzielonego związku dołączyłem odnośnik literaturowy wskazujący na pracę zawierającą odpowiednie dane analityczne/preparatywne.

Analizy produktów reakcji metodą GC i GC-MS wykonano odpowiednio na aparacie Shimadzu GC-12A i Hewlett-Packard HP 5972A MSD, jako wzorzec wewnętrzny stosując najczęściej *n*-dodekan. Do chromatografii cienkowarstwowej (TLC) użyto płytek z żelem krzemionkowym firmy Merck (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>). W przypadku związków nie wykazujących absorpcji promieniowania UV 254 nm do wywoływania płytek TLC stosowano mieszaniny: wanilina – kwas siarkowy w metanolu (alkohole,  $\beta$ -hydroksyestry) i siarczan ceru(IV) – molibdenian(VI) amonu – kwas siarkowy w wodzie (pozostałe związki). Do chromatografii kolumnowej użyto żelu krzemionkowego (Kieselgel 60, 230-400 mesh, Merck) oraz handlowych rozpuszczalników oczyszczonych przez destylację.

Rozpuszczalniki organiczne używane w reakcjach oczyszczono według ogólnie przyjętych metod.<sup>126</sup> Tetrahydrofuran destylowano w atmosferze argonu z nadkładu potas – benzofenon. Gazowy techniczny amoniak przed skropleniem do naczynia reakcyjnego przepuszczano przez kolumnę z granulowanym wodorotlenkiem potasowym. Otrzymywanie i reakcje aktywnych metali prowadzono w atmosferze oczyszczonego argonu, o ile nie podano

inaczej. W większości reakcji klasyczną procedurę wydzielenia produktów po reakcji, polegającą na ekstrakcji mieszaniny poreakcyjnej w rozdzielniku i suszeniu otrzymanego ekstraktu siarczanem magnezu zastąpiono metodą wykorzystującą ekstrakcję na nośniku. W tej modyfikacji po zakończeniu reakcji za pomocą 0.2 M roztworu kwasu solnego lub 20% roztworu chlorku amonu uzyskaną mieszaninę rozcieńczano równą objętością octanu etylu i sączono przez małą kolumnę zawierającą Extrelut® (Merck) w ilości odpowiadającej objętości dodanego roztworu wodnego (1 g tego nośnika „wiąże” 1 mL wody). Następnie kolumnę przemywano kilkoma porcjami octanu etylu i połączone przesącze zatężano, otrzymując surowy produkt (produkty). Metoda ta pozwala zmniejszyć ilości rozpuszczalników używanych do ekstrakcji i znacznie skrócić czas potrzebny na wydzielenie produktów.

Do reakcji stosowano uprzednio przetopiony i pokruszony chlorek i bromek cynku oraz suszony w temperaturze około 150°C chlorek cyny(II).<sup>111, 114</sup> Kompleks chlorek tytanu(III) – 1,2-dimetoksyetan  $TiCl_3(DME)_{1.5}$  otrzymano zgodnie z opublikowaną procedurą.<sup>84</sup> Pozostałe bezwodne sole nieorganiczne są dostępne handlowo i stosowano je bez dalszego oczyszczania. Związki nieorganiczne, używane jako nośniki rozdrabniano w młynku elektrycznym i suszono w temperaturze około 200°C. Proszek szklany (100 i 270 mesh, BDH) oraz polimery: polietylen (drobny pył, Avocado), polipropylen (około 100 mesh, Zakłady Azotowe Tarnów) i kopolimer styren – diwinylobenzen (2 i 20% DVB, 200-400 mesh, fluka) używano bez dodatkowego rozdrabniania. Związki organiczne, stosowane w reakcjach były dostępne handlowo i używano ich bez dalszego oczyszczania, z wyjątkiem chlorku i bromku allilu, bromku propargilu, chloro- i bromooctanu etylu, aldehydów alifatycznych, aldehydu cynamonowego i benzoesowego, które dodatkowo oczyszczono przez destylację.

## 5.2. Opisy doświadczeń chemicznych

### 5.2.1. Otrzymywanie aktywnego cynku w ciekłym amoniaku (metoda A) i jego zastosowanie w reakcji Barbiera

W kolbie zaopatrzonej w wymrażalnik i mieszadło magnetyczne umieszczono przetopiony i pokruszony chlorek cynku, w postaci kilku kawałków (4 mmol, 0.545 g) oraz ciekły amoniak (20 mL). Do mieszanej białej zawiesiny dodano w kilku porcjach sól (8 mmol, 0.184 g). W wyniku łagodnej reakcji powstaje czarna zawiesina. Po upływie 15 min. wymrażalnik zastąpiono chłodnicą zwrotną i amoniak odparowano przy powolnym przepływie argonu. Po odparowaniu większości amoniaku w temperaturze 0°C do kolby dodano THF (25 mL) i mieszaną zawiesinę ogrzewano przez 1 godz. do wrzenia w celu usunięcia resztek amoniaku. Następnie zawartość kolby ochłodzono do 0°C i ze strzykawki dodano roztwór związku karbonylowego (3 mmol) i bromku alilowego (4 mmol) w tetrahydrofuranie (5 mL). Reakcję prowadzono w ciągu 120 min. w temperaturze 0°C. Następnie w temperaturze pokojowej dodano 20% wodny roztwór chlorku amonu (2 mL), zawartość kolby rozcieńczono octanem etylu (30 mL) i sączono przez krótką kolumnę zawierającą Extrelut® (3 g). Materiał ten przemywano octanem etylu (3×10 mL), połączone przesącze zatężono na wyparce obrotowej uzyskując surowy produkt, który oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 9:1, o ile nie podano inaczej, Tabela 5, s. 50).

#### **1-Fenylo-3-buten-1-ol (36)<sup>127</sup>**

Bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3391 (O-H), 1641 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 148 (0.5,  $\text{M}^+$ ), 128 (2), 107 (100), 105 (9), 79 (75), 77 (46). **<sup>1</sup>H NMR** 2.09 (1H, br. s, OH), 2.40-2.60 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.74 (1H, dd,  $J = 7.3, 5.7$  Hz, CH(OH)), 5.11-5.22 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.70-5.91 (1H, ddt,  $J = 17.4, 10.1, 7.3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.25-7.39 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**4-Metylo-1-decen-4-ol (21)**<sup>76</sup>

Bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3384 (O-H), 1640 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 129 (38,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 113 (4), 85 (20), 69 (46), 55 (21). **<sup>1</sup>H NMR** 0.89 (3H, t,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (3H, s,  $\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ ), 1.29-1.52 (11H, m,  $\text{CH}_2$  i OH), 2.22 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.06-5.16 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.76-5.97 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**3,3,4-Trimetylo-1-decen-4-ol (41)**<sup>76</sup>

Bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3483 (O-H), 1636 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 129 (40,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9]^+$ ), 70 (36), 69 (60), 55 (33), 43 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 0.88 (3H, t,  $J = 6.5$  Hz,  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ), 1.04, 1.05 (6H, 2 s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.15-1.80 (11H, m,  $(\text{CH}_2)_5$  i OH), 5.04 (1H, dd,  $J = 17.4, 1.6$  Hz,  $\text{H}_A=\langle\text{H}_B$ ), 5.08 (1H, dd,  $J = 11.0, 1.6$  Hz,  $\text{H}_A=\langle\text{H}_B$ ), 6.03 (1H, dd,  $J = 17.4, 11.0$  Hz,  $\text{H}_A=\langle\text{H}_B$ ).

**1-Undecen-4-ol (35)**<sup>77</sup>

Bezbarwny olej. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3356 (O-H), 1641 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 129 (20,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 111 (15), 83 (6), 69 (100), 55 (38). **<sup>1</sup>H NMR** 0.88 (3H, t,  $J = 6.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.10-1.65 (13H, m,  $\text{CH}_2$  i OH), 2.00-2.30 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.62 (1H, m,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 5.10-5.20 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.76-5.92 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

### 5.2.2. Otrzymywanie aktywnego cynku i cyny w mieszaninie tetrahydrofuran – ciekły amoniak (metoda B) i ich zastosowanie w reakcji Reformackiego i Barbiera

W kolbie zaopatrzonej w wymrażalnik i mieszadło magnetyczne umieszczono przetopiony i pokruszony chlorek cynku (3.75 mmol, 0.511 g) lub bezwodny chlorek cyny(II) (3.75 mmol, 0.711 g) oraz skroplono ciekły amoniak (5 mL w przypadku cynku i 10 mL w przypadku cyny). Do mieszanej, białej zawiesiny dodano tetrahydrofuran (30 mL w przypadku cynku i 20 mL w przypadku cyny) a następnie dodano w jednej porcji sól (w postaci blaszek, 7.6 mmol, 0.156 g). Wokół kawałków sodu można obserwować powolne powstawanie czarnej

zawiesiny. Po upływie 15 min. wymrażalnik zastąpiono wodną chłodnicą zwrotną i amoniak odparowano przy powolnym przepływie argonu. Po odparowaniu większości amoniaku tetrahydrofuran uzupełniono do objętości 25 mL i mieszaną zawiesinę ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. Następnie zawartość kolby ochłodzono do temperatury pokojowej i ze strzykawki dodano roztwór związku karbonylowego (2 mmol) i bromku allilowego lub bromoestru (3 mmol) w tetrahydrofuranie (5 mL). Reakcję prowadzono przez 120 min. w temperaturze pokojowej a następnie dodano 20% wodny roztwór chlorku amonu (2 mL). W wyniku standardowej procedury z użyciem Extrelut<sup>®</sup> (3 g) otrzymano surowy produkt, który oczyszczano za pomocą destylacji lub chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 9:1, o ile nie podano inaczej, Tabela 3, s. 46).

#### **(1-Hydroksycykloheksylo)octan etylu (8)**<sup>37a</sup>

Wydzielono za pomocą destylacji jako bezbarwny olej: t. wrz. 100-102°C/7 mm Hg, lit.<sup>37a</sup> t. wrz. 86-89°C/2 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3516 (O-H), 1718 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 186 (2, M<sup>+</sup>), 168 (4), 157 (4), 143 (92), 130 (100), 123 (20), 115 (20), 99 (78), 97 (67), 81 (66), 70 (30), 55 (86). **<sup>1</sup>H NMR** 1.28 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25-1.77 (10H, m, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 2.47 (2H, s, CH<sub>2</sub>C(OH)), 3.43 (1H, s, OH), 4.17 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### **2-(1-Hydroksycykloheksylo)propionian etylu (37)**<sup>128</sup>

Wydzielono za pomocą destylacji jako bezbarwny olej: t. wrz. 80°C/0.3 mm Hg, lit.<sup>128</sup> t. wrz. 125-127°C/17 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3540 (O-H), 1730 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 200 (3, M<sup>+</sup>), 182 (1), 157 (41), 144 (37), 111 (22), 102 (100), 81 (55), 74 (68), 56 (35). **<sup>1</sup>H NMR** 1.19 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, CHCH<sub>3</sub>), 1.28 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25-1.72 (10H, m, (CH<sub>2</sub>)), 2.49 (1H, q,  $J = 7.2$  Hz, CHCH<sub>3</sub>), 3.04 (1H, s, OH), 4.17 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### **3-Hydroksy-3-fenylpropionian etylu (25)**<sup>37a</sup>

Wydzielono za pomocą destylacji jako bezbarwny olej: t. wrz. 80°C/0.3 mm Hg, lit.<sup>37a</sup> t. wrz. 125-127°C/17 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3465 (O-H), 1732 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 194 (41,

M<sup>+</sup>), 165 (3), 147 (9), 120 (18), 107 (100), 105 (71), 88 (19), 79 (78). <sup>1</sup>H NMR 1.26 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.70-2.85 (3H, m, CH<sub>2</sub>C(OH) i OH), 4.18 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.10-5.18 (1H, m, CH(OH)), 7.27-7.40 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

### 3-Hydroksy-3-(3,4,5-trimetoksyfenylo)propionian etylu (38)<sup>123</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii jako bezbarwne kryształy: t. top. 56-57°C (eter naftowy – eter etylowy), lit.<sup>123</sup> t. top. 57-58°C. IR (KBr) cm<sup>-1</sup> 3476 (O-H), 1735 (C=O). MS (EI) *m/z* (%) 284 (30, M<sup>+</sup>), 239 (10), 210 (4), 197 (100), 169 (95), 154 (32), 138 (35). <sup>1</sup>H NMR 1.28 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.65-2.83 (2H, m, CH<sub>2</sub>C(OH)), 3.39 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, OH), 3.83 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (6H, s, 3,5-OCH<sub>3</sub>), 4.20 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.02-5.13 (1H, m, CH(OH)), 6.61 (H, s, CH arom.).

### 1-Fenylo-3-buten-1-ol (36)

Oczyszczono za pomocą destylacji, otrzymując bezbarwny olej: t. wrz. 70°C/0.8 mm Hg, lit.<sup>127</sup> t. wrz. 111-112°C/13 mm Hg. Pozostałe dane analityczne są identyczne z uzyskanymi uprzednio (s. 91).

### 1-Undecen-4-ol (35)

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej. Dane analityczne związku 35 są zgodne z uzyskanymi uprzednio (s. 91).

### 1-Fenylo-3-butyń-1-ol (31)<sup>129</sup>

Oczyszczono za pomocą destylacji, otrzymując bezbarwny olej: t. wrz. 40°C/0.15 mm Hg, lit.<sup>129</sup> 72°C/0.4 mm Hg. Zgodnie z danymi spektroskopowymi (IR, <sup>1</sup>H NMR), produkt ten zawiera mniej niż 5% izomeru: 1-fenylo-2,3-butadien-1-olu (32). IR (film) cm<sup>-1</sup> 3388 (O-H), 3294 (C≡C-H), 2119 (C≡C). MS (EI) *m/z* (%) 128 (2, [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 115 (2), 105 (7), 107 (100), 79 (64), 77 (52), 74 (30), 63 (30). <sup>1</sup>H NMR 2.08 (1H, t, *J* = 2.6 Hz, C≡CH), 2.37 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, OH), 2.63, 2.67 (2H, 2 × d, *J* = 2.6 Hz, CH<sub>2</sub>C(OH)), 4.84-4.97 (1H, m, CH(OH)), 7.28-7.43 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**Ester metylowy kwasu 2-(hydroksyfenylometrylo)-3-butenowego (34)**<sup>130</sup>

Oczyszczono za pomocą destylacji, otrzymując bezbarwny olej, krzepnący w temperaturze pokojowej: t. wrz. 130-135°C/10<sup>-2</sup> mm Hg, lit.<sup>130</sup> 100-110°C/10<sup>-4</sup> mm Hg. **IR** (film) cm<sup>-1</sup> 3469 (O-H), 1735 (C=O), 1639 (C=C). **MS** (EI) *m/z* (%) 206 (2, M<sup>+</sup>), 107 (55), 105 (65), 100 (100), 79 (32), 77 (88), 69 (50), 59 (50). Zgodnie z analizą<sup>76</sup> widma <sup>1</sup>H NMR produkt **34** jest mieszaniną diastereoizomerów R\*,R\* : R\*,S\* w proporcji 48:52. **<sup>1</sup>H NMR** izomer R\*,R\*: 2.91 (1H, s, OH), 3.35 (1H, dd, *J* = 8.9, 6.8 Hz, CHC(OH)), 3.61 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.01-5.31 (3H, m, CH(OH) i CH=CH<sub>2</sub>), 5.81-6.13 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 7.28-7.39 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); izomer R\*,S\*: 2.88-2.95 (1H, m, OH), 3.45 (1H, dd, *J* = 8.4, 8.4 Hz, CHC(OH)), 3.73 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.89-5.12 (3H, m, CH(OH) i CH=CH<sub>2</sub>), 5.59-5.78 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 7.28-7.39 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

## 5.2.3. Pomiary fizykochemiczne próbek cynku otrzymanego metodą A i B

Stosując procedury A i B opisane na stronach 91 i 92 otrzymano próbki (w skali 3.75 mmol) aktywnego cynku w postaci zawiesin w tetrahydrofuranie. Bezpośrednio przed pomiarami zawiesiny cynku A i B podzielono na kilka porcji, rozpuszczalnik odparowano pod próżnią a pozostałość (jasno-szary proszek, Zn/2NaCl) przechowywano w szczelnie zamkniętych naczyniach, w atmosferze oczyszczonego argonu. Każdy pomiar wykonywano dla nowej próbki cynku A i B, pochodzącej ze świeżo otwartego naczynia. Pomiary mikroskopowe (SEM i EDX) przeprowadzono w Zakładzie Petrologii (Instytut Geologiczny, Warszawa) na aparacie Jeol JSM-35, zaopatrzonym w sondę LINK ISIS (detektor LINK Pentafet, źródło 20 kV). Dyfraktogramy proszkowe wykonano na Wydziale Chemii (Politechnika Warszawska) na aparacie Dron (źródło 20 kV, filtr Fe-Mn). Pomiary rentgenograficzne przeprowadzono także dodatkowo dla próbek cynku A i B przechowywanych przez 72 godziny w atmosferze suchego powietrza.



#### 5.2.4. Reakcja Barbiera z udziałem pyłu cynkowego w ciekłym amoniaku

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w wymrażalnik i mieszadło magnetyczne umieszczono pył cynkowy (7.56 mmol, 0.49 g) oraz skroplono ciekły amoniak (50 mL). Do mieszanej zawiesiny dodano w temperaturze  $-33^{\circ}\text{C}$  roztwór związku karbonylowego (5 mmol) i bromku allilowego (7.5 mmol) w tetrahydrofuranie (10 mL). Jaśniejącą zawartość kolby mieszano w temperaturze wrzenia amoniaku przez 30 min. a następnie OSTROŻNIE dodano w jednej porcji bromek amonu (1.5 g). Amoniak odparowano a pozostałość rozcieńczono eterem etylowym (30 mL) i sączono przez lejek ze spiekim szklanym. Osad nieorganiczny przemywano eterem etylowym (3x20 mL), połączone przesącze zatężono na wyparce obrotowej, uzyskując surowy produkt, który oczyszczano za pomocą destylacji lub chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 9:1, Tabela 9, s. 63).

##### 1-Fenylobut-3-en-1-ol (36)

Wydzielono za pomocą destylacji, otrzymując bezbarwny olej: t. wrz.  $68^{\circ}\text{C}/0.8$  mm Hg, lit.<sup>127</sup> t. wrz.  $111-112^{\circ}\text{C}/13$  mm Hg. Pozostałe dane analityczne są identyczne z uzyskanymi uprzednio (s. 91).

##### 1-(4-Chlorofenylo)-3-buten-1-ol (44)<sup>131</sup>

Otrzymano za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: IR (film)  $\text{cm}^{-1}$  3387 (O-H), 1641 (C=C). MS (EI)  $m/z$  (%) 182 (0.1,  $\text{M}^+$ ), 164 (0.1,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 141 (100,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 113 (22), 77 (78).  $^1\text{H NMR}$  2.05 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, OH), 2.35-2.60 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 4.67-4.77 (1H, m,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 5.10-5.23 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.68-5.90 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.29-7.33 (4H, m, CH arom.).

##### 1-(2-Chlorofenylo)-3-buten-1-ol (45)<sup>131</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: IR (film)  $\text{cm}^{-1}$  3387 (O-H), 1640 (C=C). MS (EI)  $m/z$  (%) 164 (0.1,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 141 (89,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 113 (225, 77 (100).  $^1\text{H NMR}$  2.03 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz, OH), 2.36-2.61 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 4.68-4.78 (1H,

m, **CH(OH)**), 5.11-5.23 (2H, m, **CH=CH<sub>2</sub>**), 5.68-5.90 (1H, m, **CH=CH<sub>2</sub>**), 7.22-7.35 (4H, m, **CH** arom.).

### 1-Fenylo-1,5-heksadien-3-ol (46)<sup>112</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3383 (O-H), 1641 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 156 (0.1,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 133 (54), 115 (33), 77 (33), 55 (100).  $^1\text{H NMR}$  1.78 (1H, br. s, **OH**), 2.29-2.54 (2H, m, **CH<sub>2</sub>C(OH)**), 4.35-4.43 (1H, m, **CH(OH)**), 5.13-5.25 (2H, m, **CH=CH<sub>2</sub>**), 5.76-5.98 (1H, m, **CH=CH<sub>2</sub>**), 6.24 (1H, dd,  $J = 15.9$ , 6.2 Hz,  $^{\text{H}}_{\text{Ph}} > = < ^{\text{CH(OH)}}_{\text{H}}$ ), 6.62 (1H, dd,  $J = 15.9$ , 1.1 Hz,  $^{\text{H}}_{\text{Ph}} > = < ^{\text{CH(OH)}}_{\text{H}}$ ), 7.19-7.43 (5H, m, **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**).

### 2-Metylo-1-fenylo-3-buten-1-ol (47)<sup>131</sup>

Wydzielono za pomocą destylacji, bezbarwny olej: t. wrz.  $54^\circ\text{C}/0.2$  mm Hg, lit.<sup>132</sup> t. wrz.  $110^\circ\text{C}/4$  mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3397 (O-H), 1639 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 130 (1), 115 (2), 107 (100,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7]^+$ ), 91 (2), 79 (82), 77 (46). Proporcja diastereoizomerów **1R\*,2R\*** : **1R\*,2S\*** określona na podstawie<sup>131</sup>  $^1\text{H NMR}$  wynosi 48:52.  $^1\text{H NMR}$  0.87 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, **CH<sub>3</sub>**, izomer **R\*,R\***), 1.01 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, **CH<sub>3</sub>**, izomer **R\*,S\***), 1.92 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, **OH**, **R\*,R\***), 2.14 (1H, d,  $J = 2.6$  Hz, **OH**, **R\*,S\***), 2.39-2.69 (1H, m, **CHC(OH)**), 4.33-5.91 (1H, m, **CH(OH)**), 5.00-5.26 (2H, m, **CH=CH<sub>2</sub>**), 5.67-5.91 (1H, m, **CH=CH<sub>2</sub>**), 7.27-7.39 (5H, m, **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**).

#### 5.2.5. Otrzymywanie związków allilocynowych w ciekłym amoniaku

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w wymrażalnik i mieszadło magnetyczne umieszczono pył cynkowy (30 mmol, 1.961 g) oraz skroplono ciekły amoniak (70 mL). Do mieszanej zawiesiny dodano w ciągu 15 min. w temperaturze  $-33^\circ\text{C}$  (w przypadku związku **61** w temperaturze  $-78^\circ\text{C}$ ) roztwór związku cynoorganicznego i bromku allilowego (proporcje patrz Tabela 11) w tetrahydrofuranie (10 mL). Zawartość kolby mieszano w temperaturze wrzenia amoniaku przez 45 min. a następnie usunięto wymrażalnik i OSTROŻNIE dodano eter etylowy (50 mL) w celu ułatwienia odparowania amoniaku. Po odparowaniu amoniaku

pozostałość sączono przez lejek ze spiekim szklanym. Osad nieorganiczny przemywano eterem etylowym (3×25 mL), połączone roztwory zatężono na wyparce obrotowej, uzyskując surowy produkt, który oczyszczano za pomocą destylacji lub krystalizacji (Tabela 11, s. 68).

**Allilotributylostannan (51)**<sup>139</sup>

Bezbarwna ciecz: t. wrz. 78°C/0.1 mm Hg, lit.<sup>139</sup> t. wrz. 155°C/17 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  1623 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 291 (59,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 275 (10), 235 (68), 179 (100), 161 (2), 149 (2), 135 (2), 121 (15). **<sup>1</sup>H NMR** 0.80-0.95 i 1.20-1.60 (27H, 2 × m, 3 ×  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 1.77 (2H, dm,  $J = 9.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.60-4.84 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.83-6.05 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**Allilotrifenyllostannan (60)**<sup>139</sup>

Bezbarwne kryształy: t. top. 73-74°C (etanol), lit.<sup>139</sup> t. top. 73.5-74.5°C. **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  1622 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 351 (100,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ), 271 (1), 197 (18), 152 (1), 120 (7). **<sup>1</sup>H NMR** 2.45 (2H, dm,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.75-5.05 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.96-6.19 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 7.30-7.70 (15 H, m, 3 ×  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Allenylotributylostannan (52)**<sup>133</sup>

Bezbarwna ciecz: t. wrz. 80°C/0.08 mm Hg, lit.<sup>133</sup> t. wrz. 80-82°C/0.15 mm Hg. Zgodnie z danymi IR i <sup>1</sup>H NMR produkt zawiera mniej niż 5% izomeru **53**. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  1924 (C=C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 313 (7), 291 (99,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3]^+$ ), 273 (60), 235 (79), 217 (23), 177 (100), 159 (23), 121 (21). **<sup>1</sup>H NMR** 0.80-1.05 i 1.20-1.65 (27H, 2 × m, 3 ×  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 4.13 (2H, d,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{HC}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.97 (1H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ).

**Tributylo(2-metyloallilo)stannan (55)**<sup>116</sup>

Bezbarwna ciecz: t. wrz. 92°C/0.1 mm Hg, lit.<sup>116</sup> t. wrz. 105-106°C/0.5 mm Hg. Widmo <sup>1</sup>H NMR wskazuje, że świeżo wydzielony produkt zawiera >5% izomeru **56**. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  1617 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 346 (11,  $\text{M}^+$ ), 313 (35), 291 (77), 235 (80), 179 (100), 121 (22). **<sup>1</sup>H NMR** 0.80-0.95 i 1.20-1.59 (27H, 2 × m, 3 ×  $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 1.30 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz,

$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ ), 2.17 (1H, qd,  $J = 7.1, 7.1$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.64-4.76 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.01-6.20 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**(2-Butenylo)tributylostannan (56)**<sup>116</sup>

Widmo NMR produktu **55** przechowywanego przez 2 miesiące i przedestylowanego: <sup>1</sup>H NMR 0.80-0.97 i 1.20-1.79 (30H, 2 × m, 3 × C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> i CH=CH(CH<sub>3</sub>)), 1.72 (2H, dm,  $J \cong 8$  Hz, CH<sub>2</sub>CH=CH), 5.05-5.29 (1H, m, CH=CH), 5.30-5.68 (1H, m, CH=CH).

**Diallilodibutylostannan (62)**<sup>134</sup>

Bezbarwna ciecz: t. wrz. 75°C/0.06 mm Hg, lit.<sup>134</sup> t. wrz. 145-146°C/1.5 mm Hg. IR (film) cm<sup>-1</sup> 1623 (C=C). MS (EI)  $m/z$  (%) 275 (73, [M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 259 (5), 234 (5), 177 (100), 161 (18), 121 (23). <sup>1</sup>H NMR 0.81-0.98 i 1.20-1.60 (18H, 2 × m, 2 × C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.82 (4H, dm,  $J = 8.5$  Hz, 2 × CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.62-4.87 (4H, m, 2 × CH=CH<sub>2</sub>), 5.81-6.05 (2H, m, 2 × CH=CH<sub>2</sub>).

### 5.2.6. Otrzymywanie pochodnych distannanu w ciekłym amoniaku

Postępując zgodnie z powyższą procedurą do mieszanej zawiesiny cynku (30 mmol, 1.961 g) w ciekłym amoniaku (50 mL) dodano w w temperaturze -33°C (w przypadku związku **58** w temperaturze -78°C) roztwór związku cynoorganicznego (15 mmol) w tetrahydrofuranie (10 mL). Zawartość kolby mieszano w temperaturze wrzenia amoniaku przez 120 min. a następnie OSTROŻNIE dodano eter etylowy (50 mL). Amoniak odparowano a pozostałość sączono przez lejek ze spiekim szklanym. Osad nieorganiczny przemywano eterem etylowym (4×25 mL), połączone roztwory zatężono na wyparce obrotowej, uzyskując surowy produkt, który oczyszczano za pomocą destylacji lub krystalizacji. UWAGA: procedurę oczyszczania produktów zawierających wiązanie Sn-Sn prowadzono pod ochronną atmosferą argonu (Tabela 11, s. 68).

**Heksametylodistannan (59)**<sup>139</sup>

Bezbarwna ciecz: t. wrz. 78°C/0.1 mm Hg, lit.<sup>139</sup> t. wrz. 155°C/17 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  2978 (C-H), 1417 (C-H). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 328 (10,  $\text{M}^+$ ), 299 (9), 229 (21), 185 (84), 165 (66), 77 (42), 40 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 0.21 (s, 6 ×  $\text{CH}_3$ ).

**Heksabutylo-distannan (57)**<sup>135</sup>

Bezbarwna ciecz: t. wrz. 150°C/0.08 mm Hg, lit.<sup>135</sup> t. wrz. 138°C/0.05 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  2924 (C-H), 1464 (C-H). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 523 (21,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 467 (23), 411 (47), 355 (38), 291 (68), 235 (82), 177 (100), 121 (21). **<sup>1</sup>H NMR** 0.4-1.11 i 1.21-1.60 (2 × m, 6 ×  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).

**Heksafenylo-distannan (63)**<sup>139</sup>

Bezbarwne igły: t. top. 224-230°C (ksylen), lit.<sup>139</sup> t. top. 229-231. **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  3060 (C-H). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 700 (11,  $\text{M}^+$ ), 623 (2), 546 (2), 351 (100), 197 (31), 120 (21). **<sup>1</sup>H NMR** 7.27-7.52 (m, 6 ×  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### 5.2.7. Otrzymywanie metali alkalicznych i ziem alkalicznych osadzonych na stałych nośnikach

W kolbie zaopatrzonej w wymrażalnik i mieszadło magnetyczne umieszczono nośnik (2.5 g) i skroplono ciekły amoniak w ilości wystarczającej do utworzenia jednorodnej, łatwej do mieszania zawiesiny (15 mL w przypadku chlorku sodu, 10-5 mL w przypadku pozostałych materiałów). Do mieszanej zawiesiny dodano w jednej porcji metal. Po całkowitym rozpuszczeniu się metalu (5-15 min.) wymrażalnik zastąpiono kranem trójdrożnym i mieszając amoniak odparowano przy powolnym przepływie argonu, łagodnie ogrzewając zawartość kolby do +45°C. Tempo usuwania amoniaku należy dobrać doświadczalnie, tak aby zapewnić jego równomierne odparowywanie, bez przegrzewania i gwałtownego wrzenia. Po odparowaniu większości amoniaku zawartość kolby ogrzewano w temperaturze +45°C przez 1 godz pod próżnią (0.2-0.1 mm Hg). Następnie zawartość kolby ochłodzono do temperatury pokojowej w strumieniu argonu. Do tak sporządzonego preparatu dodawano odpowiedni rozpuszczalnik

i utworzoną zawiesinę stosowano bezpośrednio do reakcji organicznej (na przykład acyloinowej). Niekiedy, aby preparat łatwiej „odkleił” się od ścian naczynia i utworzył zawiesinę konieczne było zanurzenie na kilkanaście sekund kolby w łaźni ultradźwiękowej.

W przypadku wytwarzania „mianowanej” zawiesiny do późniejszego użycia zawartość kolby przetłaczano do butelki zabezpieczonej septum, mianowano i przechowywano pod argonem, w temperaturze około 10°C. Zawiesinę metali alkalicznych na nośnikach można przenosić i dozować za pomocą strzykawki (z igłą o średnicy około 1 mm) podobnie jak na przykład roztwory butylolitu. Zawiesinę mianowano bezpośrednio po przygotowaniu, lub po dłuższym przechowywaniu w następujący sposób: określoną objętość zawiesiny (około 2 mL) rozkładano w kolbce zawierającej alkohol *n*-oktylowy (lub jego mieszaninę z wodą 2:1) i połączonej z prostą biuretą gazową. Wydzielony wodór zbierano w biurecie nad nasyconym roztworem chlorku sodu. Z ilości zebranego wodoru, po zastosowaniu odpowiednich poprawek obliczano stężenie zawiesiny w *mmolach* metalu na *mL* zawiesiny. Stosując powyższą procedurę otrzymano następujące zawiesiny metali osadzonych na nośnikach:

5% wag. Li na nośniku: Li-PE, Li-PS/2%DVB, Li-PS/20%DVB w THF, toluenie i heptanie (typowe stężenia zawiesiny: 0.5 – 1.2 mmol/mL). Stosując powyższą procedurę zawiesinę litu w toluenie przygotowywano jednorazowo w ilości do 200 mL zawiesiny i przechowywano przez ponad 8 tygodni.

5% wag. Na na nośniku: Na-PE, Na-NaCl w THF i toluenie (0.25 – 0.45 mmol/mL)

5% wag. K na nośniku: K-PE w toluenie (0.104 mmol/mL). Potas osadzony na polietylenie jest zabarwiony na niebiesko. UWAGA: zawiesina K-PE zapala się w kontakcie z wodą.

## 5.2.8. Reakcja acyloinowa z zastosowaniem sodu osadzonego na stałych nośnikach

A. „Klasyczna” reakcja acyloinowa.<sup>†</sup>

Do przygotowanej zawiesiny sodu na nośniku (26.3 mmol) w odpowiednim rozpuszczalniku (50 mL) dodano w ciągu 30 min. w temperaturze 45°C roztwór estru (12.5 mmol) w tym samym rozpuszczalniku (10 mL). Zawartość kolby mieszano w tej temperaturze przez 90 min., ochłodzono do 0°C i OSTROŻNIE dodano 2 M roztwór HCl (15 mL). Mieszaninę rozcieńczono nasyconym roztworem chlorku sodu (solanka) i ekstrahowano octanem etylu (4×20 mL). Połączone ekstrakty przemywano solanką, suszono siarczanem magnezu, sączono przez lejek ze spiekem szklanym i zatężono na wyparce obrotowej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą destylacji lub krystalizacji (Tabela 12, s. 73).

**5-Hydroksyoktan-4-on (65)<sup>35b</sup>**

Wydzielono za pomocą destylacji, jako jasno-żółtą ciecz t. wrz. 86-90°C/18 mm Hg, lit.<sup>35a</sup> t. wrz. 80-86°C/18 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3473 (O-H), 1711 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 102 (9), 3 (1), 73 (57), 71 (30), 55 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 0.92 (6H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 1.20-1.90 (8H, m,  $4 \times \text{CH}_2$ ), 2.30-2.52 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.50 (1H, br. s, OH), 4.13-4.25 (1H, m, CH(OH)).

**6-Hydroksydekan-5-on (66)<sup>35b</sup>**

Wydzielono za pomocą destylacji, jako słomkowo-żółtą ciecz t. wrz. 65-70/0.4 mm Hg, lit.<sup>35a</sup> t. wrz. 90-92°C/3 mm Hg. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3475 (O-H), 1712 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 172 (1,  $\text{M}^+$ ), 116 (5), 87 (46), 85 (25), 69 (100), 57 (18). **<sup>1</sup>H NMR** 0.90-1.00 i 1.20-1.85 (16H, 2 m,  $5 \times \text{CH}_2$  i  $2 \times \text{CH}_3$ ), 2.40-2.51 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.50 (1H, br. s, OH), 4.12-4.22 (1H, m, CH(OH)).

<sup>†</sup> Do reakcji zastosowano sól na nośniku przygotowany bezpośrednio przed reakcją organiczną.

**9-Hydroksyheksadekan-8-on (64)<sup>35b</sup>**

Wydzielono za pomocą destylacji, jako bezbarwną ciecz t. wrz. 120-125/0.1 mm Hg, krzepnącą w temperaturze pokojowej. T. top. 36.5-38°C (aceton), lit.<sup>35a</sup> t. top. 39°C. **IR** (stopiony film)  $\text{cm}^{-1}$  3355 (O-H), 1713 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 256 (1,  $M^+$ ), 158 (8), 129 (26), 111 (36), 83 (6), 69 (100), 57 (51). **<sup>1</sup>H NMR** 0.80-0.96 i 1.10-1.90 (28H, 2 × m, 11 ×  $\text{CH}_2$  i 2 ×  $\text{CH}_3$ ), 2.30-2.55 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.49 (1H, d,  $J = 4.7$  Hz, OH), 4.10-4.21 (1H, m, CH(OH)).

**12-Hydroksydokoza-1,21-dien-11-on (67)<sup>35b</sup>**

Surowy produkt oczyszczono za pomocą krystalizacji, otrzymując bezbarwne kryształy t. top. 45-46°C (aceton), lit.<sup>35a</sup> t. top. 47°C. **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  3354 (O-H), 1712 (C=O), 1642 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) MS 336 (4,  $M^+$ ), 167 (6), 149 (12), 121 (6), 109 (30), 95 (80), 55 (90), 41 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 1.20-2.11 (30H, m, 15 ×  $\text{CH}_2$ ), 2.34-2.51 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.48 (1H, d,  $J = 4.9$  Hz, OH), 4.10-4.20 (1H, m, CH(OH)), 4.89-5.06 (4H, m, 2 ×  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.70-5.93 (2H, m, 2 ×  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**B. Modyfikacja polegająca na zastosowaniu TMSCl.<sup>†</sup>**

Do zawiesiny sodu na nośniku (84 mmol) w odpowiednim rozpuszczalniku (50 mL) dodano w ciągu 30 min. (lub w przypadku **68** w ciągu 16 godz.) w temperaturze 45°C (w przypadku **68** – 60°C) roztwór estru (20 mmol) i TMSCl (9.34g, 86 mmol) w tym samym rozpuszczalniku (10 mL). Zawartość kolby mieszano w tej temperaturze jeszcze przez 90 min., ochłodzono do temperatury pokojowej, rozcieńczano *n*-pentanem (20 mL) i sączono przez lejek ze spiekim szklanym, zabezpieczony niewielką ilością Celitu. Przesącze zatężono na wyparce obrotowej i produkt wydzielono za pomocą destylacji.

<sup>†</sup> Do reakcji zastosowano sól na nośniku przygotowany bezpośrednio przed reakcją organiczną.



**1,2-Bis(trimetylosilanyloksy)cyklobuten (4)<sup>119</sup>**

Wydzielono jako bezbarwną ciecz, t. wrz. 90-92°C/18 mm Hg, lit.<sup>119</sup> 82-86°C/10 mm Hg.

**1,2-Bis(trimetylosilanyloksy)cykloheksen (68)<sup>136</sup>**

Bezbarwna ciecz, t. wrz. 98-102°C/20 mm Hg, lit.<sup>136</sup> 110-115°C/25 mm Hg.

**5.2.9. Otrzymywanie i reakcje związków litoorganicznych przy użyciu litu na polietylenie**

**A. Otrzymywanie związku litoorganicznego i jego reakcja z elektrofilem**

Do mieszanej zawiesiny Li-PE w tetrahydrofuranie (7.0 mL, 0.94 mmol/mL, otrzymywanie s. 100) dodano w temperaturze -78°C roztwór chlorowcozwiązku (3.3 mmol) w tym rozpuszczalniku (5 mL). Mieszanie pozwolono ogrzać się w ciągu 30 min. do temperatury 0°C (w przypadku otrzymywania związków litoorganicznych z bromoarenów zawartość kolby ogrzewano do temperatury pokojowej i dodatkowo mieszano w tej tej temperaturze przez 30 min.) Następnie zawartość kolby ponownie ochłodzono i w temperaturze -78°C dodano powoli roztwór elektrofila (3.0 mmol) w tetrahydrofuranie (5 mL). Mieszanie pozwolono ogrzać się do temperatury pokojowej, mieszano przez 15 min. i dodano stężony wodny roztwór chlorku amonu (2 mL). Zawartość kolby rozcieńczono octanem etylu (30 mL) i sączono przez kolumnkę zawierającą Extrelut® (3 g). Materiał ten przemywano octanem etylu (3×10 mL), połączone ekstrakty zatężono na wyparce obrotowej, uzyskując surowy produkt, który oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 9:1, o ile nie podano inaczej, Tabela 13, s. 77).

**B. Otrzymywanie związku litoorganicznego i jego reakcja w warunkach Barbiera.**

Do mieszanej zawiesiny Li-PE w tetrahydrofuranie (7.0 mL, otrzymywanie s. 100) dodano w temperaturze -78°C roztwór chlorku alkilowego (3.3 mmol) i elektrofila (3.0 mmol) w tym rozpuszczalniku (5 mL). Mieszanie pozwolono ogrzać się w ciągu 30 min. do

temperatury pokojowej, mieszano przez 15 min. i dodano stężony wodny roztwór chlorku amonu (2 mL). Produkty wydzielano i oczyszczano tak jak w procedurze A (Tabela 13, s. 77).

#### 5-Metylo-2-fenylheksan-2-ol (69)<sup>137</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3422 (OH). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 192 (0.5,  $\text{M}^+$ ), 174 (2), 121 (100), 105 (8), 91 (7), 77 (11). **<sup>1</sup>H NMR** 0.81, 0.85 (6H, 2 × d,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.91-1.26 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 1.46 (1H, sp,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.69-1.92 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 7.21-7.46 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

#### 5-Metylo-2-(3-metylofenyl)heksan-2-ol (70)

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3430 (O-H). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 206 (1,  $\text{M}^+$ ), 191 (2), 173 (1), 135 (76), 119 (5), 105 (4), 91 (12), 65 (5), 43 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 0.82, 0.85 (6H, 2 × d,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.93-1.25 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 1.46 (1H, sp,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.53 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.67-1.91 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 2.36 (H, s,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ), 7.01-7.10 (1H, m,  $\text{CH}$  arom.), 7.17-7.27 (H, m,  $\text{CH}$  arom.). **<sup>13</sup>C NMR** 21.6 ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 22.5 i 22.5 (2 × C,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 28.3 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 30.1 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 41.8 ( $i\text{-PrCH}_2$ ), 74.6 ( $\text{C}(\text{OH})$ ), 121.8 (C-2 arom.), 125.4, 127.1 i 128.0 (3 × C, C-4,5,6 arom.), 137.6 (C-3 arom.), 148.0 (C-1 arom.).

Analiza elementarna dla wzoru:  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (206.33)

obliczono: C (%) 81.50 H (%) 10.75

znaleziono: C (%) 81.38 H (%) 10.57

#### 1-Cykloheksylo-4,7-dimetylooktan-4-ol (71)

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3391 (O-H). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 225 (2,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ), 165 (19), 151 (17), 115 (100), 111 (20), 95 (47), 81 (20), 69 (20), 55 (60). **<sup>1</sup>H NMR** 0.88 (6H, d,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (3H, s,

$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.05-1.80 (23H, m, pozostałe protony CH i OH).  $^{13}\text{C NMR}^\dagger$  21.1; 22.7 ( $2 \times \text{C}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 26.41, 26.7, 27.0, 28.5, 32.9, 33.4, 37.6, 38.0, 39.5, 42.0, 72.9 (C(OH)).

Analiza elementarna dla wzoru:  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$  (240.43)

obliczono:	C (%) 79.93	H (%) 13.42
znaleziono:	C (%) 79.89	H (%) 13.39

### Tributylo(4-metylofenylo)stannan (72)<sup>138</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej (heksan) jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  2924 (C-H), 1464 (C-H). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 380 (1,  $\text{M}^+$ ), 348 (1), 325 (100,  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 289 (53), 267 (37), 233 (47), 213 (47), 179 (39), 91 (5).  $^1\text{H NMR}$  0.80-1.40 i 1.21-1.62 (27H,  $2 \times \text{m}$ ,  $3 \times \text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.33 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 7.13-7.17 i 7.33-7.37 (4H,  $2 \times \text{m}$ , HC arom.)

### Heksafenylodistannan (63)<sup>116</sup>

Bezbarwne igły (krystalizowano z benzenu): t. top. 230-231°C, lit.<sup>139</sup> t. top. 229-231°C. Pozostałe analizy zgodne z poprzednio oznaczonymi (s. 99).

### 5-Metylo-1-undecen-5-ol (73)<sup>140</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3381 (O-H), 1641 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 148 (0.5,  $\text{M}^+$ ), 169 (2), 129 (34), 113 (3), 99 (37), 81 (4), 69 (22), 55 (15), 43 (100).  $^1\text{H NMR}$  0.89 (3H, t,  $J = 6.2$  Hz,  $\text{C}(\text{H}_2)_5\text{CH}_3$ ), 1.17 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.19-1.73 (13H, m,  $6 \times \text{CH}_2$  i OH), 2.05-2.19 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.86-5.10 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.85 (1H, ddt,  $J = 17.1, 10.2, 6.5$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

### 1-(5-Heksenylo)cykloheksanol (74)<sup>141</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3391 (O-H), 1641 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 182 (0.5,  $\text{M}^+$ ), 164 (1), 153 (1), 139 (2), 127 (4), 99 (100), 98 (20), 81 (37), 69 (10), 55 (39).  $^1\text{H NMR}$  1.16-1.68 (17H, m,  $8 \times \text{CH}_2$ ), 2.00-2.15

<sup>†</sup> Możliwe jest przypisanie tylko niektórych pików.

(2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.89-5.06 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.81 (1H, ddt,  $J = 17.1, 10.2, 6.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

#### 5.2.10. Kondensacja Dieckmanna z wykorzystaniem zawiesiny potasu osadzonego na polietylenie

Do mieszanej zawiesiny K-PE w toluenie (20 mL, 0.104 mmol/mL, otrzymywanie s. 100) dodano powoli w temperaturze pokojowej roztwór adypinianu dietylu (2 mmol, 0.404 g) w toluenie (5 mL). Wystąpił wyraźny efekt egzotermiczny a mieszanina zmieniła barwę na pomarańczową. Po 5 min. OSTROŻNIE dodano 2 M roztwór HCl (2 mL) i zawartość kolby wylano do 2% roztwór wodorowęglanu sodowego. Fazę wodną ekstrahowano octanem etylu (2×10 mL), połączone fazy organiczne przemywano solanką, suszono siarczanem magnezu, sączone przez lejek ze spiekami i zatężono na wyparce obrotowej. Surowy produkt (o czystości GC >98%) poddano destylacji „bulb-to-bulb” uzyskując bezbarwną ciecz (0.278 g, 89%), t. wrz. 65°C/1.6 mm Hg, lit.<sup>142</sup> t. wrz. 83-88°C/5 mm Hg.

#### Karbetoksycyklopentanon (3)<sup>34</sup>

**IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  1756 (C=O), 1725 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 156(7,  $\text{M}^+$ ), 128 (56), 111 (46), 110 (42), 101 (24), 83 (23), 73 (75), 55 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 1.29 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.75-2.70 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.15 (1H, t,  $J \cong 9$  Hz,  $\text{CHC}=\text{O}$ ), 4.20 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

#### 5.2.11. Otrzymywanie aktywnego cynku na polietylenie i jego zastosowanie w reakcji Reformackiego i reakcji Barbiera

Do mieszanej zawiesiny Li-PE w tetrahydrofuranie (10.6 mL, 0.564 mmol/mL, otrzymywanie s. 100) dodano w temperaturze pokojowej roztwór chlorku cynku (3 mmol, 0.409 g) w tym rozpuszczalniku (5 mL). Zawartość kolby mieszano przez 120 min. Następnie do utworzonej zawiesiny aktywnego cynku dodano powoli roztwór estru kwasu  $\alpha$ -chlorowco-

karboksylowego, lub halogenku allilowego (2 mmol) i związku karbonylowego (1 mmol) w tetrahydrofuranie (2.5 mL). Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 3 godz., następnie dodano 20% wodny roztwór chlorku amonu (2 mL). W wyniku standardowej ekstrakcji na kolumnie Extrelut<sup>®</sup> uzyskano surowy produkt, który oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 9:1, o ile nie podano inaczej, Tabela 14, s. 81).

#### 4,7-Dimetylo-1-okten-4-ol (76)<sup>143</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3450 (O-H), 1619 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 141 (1,  $\text{M}^+$ ), 115 (25), 97 (37), 85 (16), 69 (9), 42 (100). **<sup>1</sup>H NMR** 0.89 (6H, d,  $J = 6.3$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.17 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.19-1.61 (5H, m,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  i  $(\text{CH}_2)_2$ ), 1.70 (1H, br. s, OH), 2.22 (2H, d,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.06-5.18 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.76-5.97 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

#### 1-(2-Tienylo)-3-buten-1-ol (79)<sup>144</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3378 (OH), 1642 (C=C). **MS** ( $m/z$ , %): 154 (1,  $\text{M}^+$ ), 135 (2), 113 (100), 97 (2), 85 (55), 69 (3), 58 (4), 51 (4). **<sup>1</sup>H NMR**: 2.17 (1H, d,  $J = 4$  Hz, OH), 2.63-2.66 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.95-5.05 (1H, m,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 5.12-5.26 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.73-5.95 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.94-7.01, 7.23-7.27 (3H, 2 × m,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ).

#### 4-Fenylo-1-hepten-4-ol (80)<sup>145</sup>

Bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3478 (O-H), 1639 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 149 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , 100), 105 (60), 91(20), 77 (37), 71 (38), 57 (9). **<sup>1</sup>H NMR** 0.83 (3H, t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.93-1.47 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.66-1.90 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.05 (1H, s, OH), 2.42-2.79 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.06-5.19 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.45-5.68 (1H, m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.17-7.42 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**1-Fenyl-3-buten-1-ol (36)**

Oczyszczono za pomocą chromatografii, otrzymując bezbarwny olej. Dane analityczne identyczne z uzyskanymi uprzednio (s. 91).

**2,6-Dimetylo-1-fenyl-2-winylo-5-hepten-1-ol (13)<sup>68</sup>**

Wydzielono za pomocą chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 10:1) jako bezbarwny olej. Produkt jest mieszaniną diastereoizomerów 1R\*,2R\* i 1R\*,2S\* w proporcji 71:29, zawierającą ślady (< 2%, na podstawie sygnału przy 4.69 ppm w widmie <sup>1</sup>H NMR) związku **12** (produktu  $\alpha$ -podstawienia).<sup>68</sup>

**IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3459 (OH), 1637 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 226 (0.5, [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 158 (1), 140 (4), 138 (9), 123 (31), 107 (100), 95 (77), 79 (67). **<sup>1</sup>H NMR**: Izomer 1R\*,2R\* 0.92 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.50 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.55 i 1.65 (3H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C), 1.78-1.94 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.05 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, OH), 4.42 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, CH(OH)), 4.98-5.10 (1H, m, CHC=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.09 (1H, dd,  $J = 17.6, 1.5$  Hz,  $_{\text{H}}>=<_{\text{H}}^{\text{H}}$ ), 5.28 (1H, dd,  $J = 11.0, 1.5$  Hz,  $_{\text{H}}>=<_{\text{H}}^{\text{H}}$ ), 5.86 (1H, dd,  $J = 17.6, 11.0$  Hz,  $_{\text{H}}>=<_{\text{H}}^{\text{H}}$ ), 7.20-7.36 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Izomer 1R\*,2S\* 1.07 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.50 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.55 i 1.65 (6H, 2  $\times$  s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C), 1.78-1.94 (2H, m, CH<sub>2</sub>), ~2.0 (1H, d, <sup>†</sup> OH), ~4.4 (1H, d, <sup>†</sup> CH(OH)), 4.98-5.10 (1H, m, CHC=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.01 (1H, dd,  $J = 17.6, 1.5$  Hz,  $_{\text{H}}>=<_{\text{H}}^{\text{H}}$ ), 5.19 (1H, dd,  $J = 11.0, 1.5$  Hz,  $_{\text{H}}>=<_{\text{H}}^{\text{H}}$ ), 5.79 (1H, dd,  $J = 17.6, 11.0$  Hz,  $_{\text{H}}>=<_{\text{H}}^{\text{H}}$ ), 7.20-7.36 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**2-[4-(Trifluorometylo)fenyl]-4-penten-2-ol (81)**

W wyniku chromatografii otrzymano związek **81** jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3419 (O-H), 1641 (C=C). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 211 (1), 189 (100, [M-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 173 (13), 145 (11), 127 (4), 43 (90). **<sup>1</sup>H NMR** 1.55 (3H, s, CH<sub>3</sub>C(OH)), 2.18 (1H, s, OH), 2.45-2.75 (2H, m, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.09-5.21 (2H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 5.48-5.70 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 7.52-7.64 (4H, m, CH arom.). **<sup>13</sup>C NMR** 29.9 (CH<sub>3</sub>), 48.3 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 73.5 (C(OH)), 120.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 124.2

<sup>†</sup> Stała sprzężenia niemożliwa do odczytania z powodu nakładania się sygnałów izomeru 1R\*,2R\*.

(CF<sub>3</sub>, q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 272 Hz), 125.1 (2 × C, C-3,5, q, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 3,8 Hz), 125.2 (2 × C, C-2,6), 128.9 (C-4, q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32 Hz), 132.9 (CH=CH<sub>2</sub>), 151.6 (C-1).

**HRMS** (EI) dla wzoru: C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>O = [M-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>

obliczono: 189.0527, znaleziono: 189.0548

### 2-Metylo-1-[3-(trifluorometylo)fenylo]-3-buten-1-ol (82)

Wydzielono za pomocą chromatografii jako bezbarwny olej. Proporcja diastereoizomerów 1R\*,2R\* : 1R\*,2S\* określona na podstawie <sup>1</sup>H NMR wynosi 44:56.<sup>131</sup> **IR** (film) cm<sup>-1</sup> 3401 (O-H), 1640 (C=C). **MS** (EI) *m/z* (%) 175 (100, [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 147 (9), 127 (37), 77 (4), 56 (21), 41 (4). <sup>1</sup>H NMR 0.90 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub> izomer 1R\*,2R\*), 0.98 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub> izomer 1R\*,2S\*), 2.09 (1H, d, *J* = 3.5 Hz, OH R\*,R\* lub R\*,S\*), 2.30 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, OH R\*,R\* lub R\*,S\*), 2.36-2.68 (1H, m, CHCH<sub>3</sub>), 4.43 (1H, dd, *J* = 7.6, 2.4 Hz, CH(OH) R\*,R\*), 4.70 (1H, dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, CH(OH) R\*,S\*), 5.02-5.27 (2H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 5.68-5.86 (1H, m, CH=CH<sub>2</sub>), 7.40-7.63 (4H, m, CH arom.). <sup>13</sup>C NMR<sup>†</sup> 13.5 i 16.4 (CH<sub>3</sub>), 44.6 i 46.4 (CHCH=CH<sub>2</sub>), 76.4 i 77.2 (C(OH)), 116.2 i 117.6 (CH=CH<sub>2</sub>), 123.2 i 123.6 oraz 124.1 i 124.5 (2 × C, C-2,4, 4 × q, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.8 Hz), 124.1 (CF<sub>3</sub>, q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 271.0 Hz), 128.5 i 128.6 (C-5), 129.8 i 130.2 (C-6), 130.4 i ~130.5 (C-3, q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32.0 Hz), 139.6 i 139.8 (CH=CH<sub>2</sub>), 143.3 i 143.5 (C-1).

**HRMS** (EI) dla wzoru: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>O = [M-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>

obliczono: 175.0371, znaleziono: 175.0382

### 2-(2-Cykloheksenylo)-2-oktanol (83)<sup>146</sup>

Bezbarwny olej, wydzielony za pomocą chromatografii. Produkt stanowi mieszaninę diastereoizomerów w proporcji 1:1: **MS** (EI) *m/z* (%) 129 (100, [M-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), 124 (16), 113 (3), 81 (16), 69 (68). **IR** (film) cm<sup>-1</sup> 3412 (O-H), 1649 (C=C). <sup>1</sup>H NMR 0.89 (3H, t, *J*=6.0, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>); 1.09 (3H, s, CH<sub>3</sub>C(OH) pierwszy diastereoizomer), 1.15 (3H, s, CH<sub>3</sub>C(OH) drugi

<sup>†</sup> W widmie widoczne są pary sygnałów pochodzące od diastereoizomerów R\*,R\* i R\*,S\*.

diastereoizomer) 1.19-1.61 (12H, m,  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  w pierścieniu), 1.70-1.90 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.92-2.04 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.16-2.29 (1H, m,  $\text{CHC}(\text{OH})$ ), 5.64-5.91 (2H, m,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

### (1-Hydroksycykloheksylo)octan etylu (8)

Oczyszczono za pomocą chromatografii, otrzymując bezbarwny olej. Dane analityczne zgodne z uzyskanymi uprzednio (s. 92).

### 3-Hydroksy-3-(3,4,5-trimetoksyfenylo)propionian etylu (38)

Oczyszczono za pomocą chromatografii, otrzymując bezbarwne kryształy: t. top. 55.5-57.5°C (eter naftowy – eter etylowy), lit.<sup>123</sup> t. top. 57-58°C. Pozostałe dane analityczne są identyczne z uzyskanymi uprzednio (s. 92).

### 3-Hydroksy-3-metylononanian etylu (77)<sup>121</sup>

Bezbarwny olej wydzielony za pomocą chromatografii: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3518 (O-H), 1718 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 201 (10,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ), 153 (4), 131 (100), 113 (12), 85 (40), 69 (10). **<sup>1</sup>H NMR** 0.88 (3H, t,  $J = 6.2$  Hz,  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ), 1.22-1.33 (8H, m,  $(\text{CH}_2)_4$ ), 1.23 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})$ ), 1.28 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.45-1.56 (2H, m,  $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 2.27-2.63 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 3.53 (1H, s, OH), 4.18 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

### 4,4,4-Trifluoro-3-hydroksy-3-fenylomaślan etylu (78)<sup>122</sup>

Wydzielono za pomocą chromatografii jako bezbarwny olej: **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3454 (O-H), 1714 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 262 (1,  $\text{M}^+$ ), 217 (3), 193 (56), 175 (18), 147 (14), 127 (4), 105 (100), 91 (6), 77 (22). **<sup>1</sup>H NMR** 1.17 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.16 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})$ ), 4.11 (2H, dq,  $J = 7.0, 1.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.29 (1H, s, OH), 7.35-7.63 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).



**Ester etylowy kwasu 2-(1-hydroksycykloheksylo)propionowego (37)**

Oczyszczono za pomocą chromatografii, otrzymując bezbarwny olej. Dane analityczne identyczne z uzyskanymi uprzednio (s. 92).

**Ester etylowy kwasu 2-(hydroksyfenylometrylo)heksanowego (84)<sup>147</sup>**

W reakcji powstają w stosunku 45:55 dwa diastereoizomery, znacznie różniące się wartościami  $R_f$  i łatwe do rozdzielenia za pomocą chromatografii kolumnowej (heksan : octan etylu 11:1). Na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR przypisano im odpowiednio konfigurację  $R^*,R^*$  i  $R^*,S^*$ .<sup>148</sup>

Izomer  $R^*,R^*$  (bezbarwny olej): **TLC** (heksan : octan etylu 9:1):  $R_f$  0.15. **MS** (EI)  $m/z$  (%) 250 (3,  $M^+$ ), 193 (5), 159 (3), 144 (60), 115 (12), 101 (100), 79 (38). **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3457 (OH), 1730 (C=O).  **$^1\text{H}$  NMR** 0.83 (3H, t,  $J = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.08-1.35 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.64-2.74 (1H, m,  $\text{CHBu}$ ), 2.83 (1H, d,  $J = 2.7$  Hz, OH), 4.06 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.93 (1H, dd,  $J = 5.5, 2.7$  Hz,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 7.27-7.37 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Izomer  $R^*,S^*$  (bezbarwny olej): **TLC** (heksan : octan etylu 9:1):  $R_f$  0.09. **IR** (film)  $\text{cm}^{-1}$  3463 (OH), 1733 (C=O). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 250 (2,  $M^+$ ), 193 (3), 159 (5), 144 (60), 115 (12), 101 (100), 79 (39).  **$^1\text{H}$  NMR** 0.82 (3H, t,  $J = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.1-1.75 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.21 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.67-2.80 (1H, m,  $\text{CHBu}$ ), 2.90 (1H, d,  $J = 5.7$  Hz, OH), 4.16 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.79 (1H, dd,  $J = 7.6, 5.7$  Hz,  $\text{CH}(\text{OH})$ ), 7.30-7.38 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### 5.2.12. Otrzymywanie tytanu na kopolimerze polistyrenu i jego zastosowanie w reakcji McMurry

Do mieszanego roztworu kompleksu  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1.5}$  (0.434g, 1.5 mmol) w tetrahydrofuranie (10 mL) dodano zawiesinę Li-PS/2%DVB w toluenie (10 mL, 0.3 mmol/mL, otrzymywanie s. 100). Zawartość kolby ogrzewano do wrzenia przez 120 min. Następnie do utworzonej czarnej zawiesiny dodano w temperaturze wrzenia roztwór związku karbonylowego (0.5 mmol) w tetrahydrofuranie (2.5 mL). Ogrzewanie kontynuowano przez 18 godz., następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 20% wodny roztwór chlorku amonu (2 mL). W wyniku standardowej procedury Extrelut<sup>®</sup> wydzielono surowe produkty, które dodatkowo oczyszczono przez rozpuszczenie w heksanie i przesączenie przez krótką kolumnę z żelem krzemionkowym.

#### Tetrafenyloetylen (23)<sup>51</sup>

Bezbarwne kryształy, t. top. 222-224°C (benzen-etanol), lit. 222-224°C.<sup>51</sup> **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  3017 (C-H), 761, 700 (Ph). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 332 (100,  $\text{M}^+$ ), 289 (6), 253 (41), 239 (11), 165 (12). **<sup>1</sup>H NMR** 6.96-7.14 (m, 4  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

#### 2,3-Difenylo-2-buten (85)<sup>79</sup>

Bezbarwne ciało stałe, mieszanina izomerów Z i E w proporcji 75:25, jak przypisano na podstawie zarejestrowanego widma <sup>1</sup>H NMR i danych NMR opisanych w literaturze.<sup>149</sup> T. top. (mieszaniny izomerów) 42-48°C. **IR** (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  2925 (C-H), 1679 (C=C), 765, 700 (Ph). **MS** (EI)  $m/z$  (%) 208 (100,  $\text{M}^+$ ), 193 (90), 178 (57), 165 (17), 115 (46). **<sup>1</sup>H NMR**: 1.88 (6H, s, 2  $\text{CH}_3$ , izomer E), 2.18 (6H, s, 2  $\text{CH}_3$ , izomer Z), 6.91-7.43 (10H, m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ , oba izomery).

## 6. Cytowana literatura

---

1. Corey, E. J.; Cheng, X.-M. *The Logic of Chemical Synthesis*; Wiley & Sons: New York, 1989.
2. Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 164.
3. Fürstner, A. *Active Metals. Preparation, Characterization, Applications*; VCH: Weinheim, 1996.
4. Cintas, P. *Activated Metals in Organic Synthesis*; CRC Press: Boca Raton, 1993.
5. Fürstner, A. *Synthesis* **1989**, 571.
6. a) Johnson, W. C.; Meyer, A. W. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 273; b) Jander, J. w *Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*; Jander, G.; Spandau, H.; Addison, C. C.; Ed., Fried. Vieweg & Sohn: Braunschweig 1966.
7. a) Watt, G. W. *J. Chem. Educ.* **1957**, *34*, 538; b) Watt, G. W. *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 289; c) Burges, W. M.; Smoker, E. H. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 256.
8. Coldham, I. *Contemp. Org. Synth.* **1997**, *4*, 136 i prace tam cytowane.
9. a) Walborsky, H. M.; Young, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3288; b) Walborsky, H. M.; Aronoff, H. S. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 33; Przegląd: c) Hamdouchi, C.; Walborsky, H. M. w *Handbook of Grignard Reagents*; Silverman, G. S.; Rakita, P. E.: Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996; d) Walborsky, H. M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 286.
10. Thayer, J. S. *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 59 i prace tam cytowane.
11. a) Hill, C. L.; Vander Sande, J. B.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1020; b) Root, K. S.; Deutch, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5475; c) Rogers, H. R.; Hill, C. L.; Fujiwara, Y.; Rogers, R. J.; Mitchell, H. L.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 217; d) Rogers, H. R.; Deutch, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 226; e) Rogers, H. R.; Rogers, R. J.; Mitchell, H. L.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 231; f) Barber, J. J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 239.
12. Rieke, R. D.; Hudnall, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7178.
13. Fürstner, A. w *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Paquette, L. A., Ed.; Wiley & Sons: New York, 1995.
14. a) Rieke, R. D. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1925; b) Rieke, R. D.; Sell, M. S. w *Handbook of Grignard Reagents*; Silverman, G. S.; Rakita, P. E.: Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996; c) Rieke, R. D. *Science* **1989**, *246*, 1260; d) Rieke,

- R. D. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 301; e) Rieke, R. D. *Top. Curr. Chem.* **1975**, *59*, 1.
15. Lai, Y. H. *Synthesis* **1981**, 585.
  16. a) Csuk, R.; Glänzer, B. I.; Fürstner, A. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 85;  
b) Setton, R. w *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*; Laszlo, P.; Ed., Academic Press: New York, 1987; c) Savoia, D.; Trombini, C.; Umani-Ronchi *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1887.
  17. Knochel, P.; Singer, R. D. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117.
  18. Crimmins, M. T.; Nantermet, P. G. *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 41.
  19. a) Erdik, E. *Organozinc Reagents in Organic Synthesis*; CRC Press: New York, 1996; b) Erdik, E. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2203.
  20. Bogdanović, B. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 261.
  21. a) Ley, S. V.; Low, C. M. R. *Ultrasound in Synthesis*; Springer: Berlin, 1989;  
b) Einhorn, C.; Einhorn, Lucie, J. L. *Synthesis* **1989**, 787; c) Abdulla, R. F. *Aldrichimica Acta* **1988**, *21*, 31; d) Lindley, J.; Mason, T. J. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 275.
  22. Baker, K. V.; Brown, J. M.; Hughes, N.; Skarnulis, A. J.; Sexton, A. J. *Org. Chem.* **1991**, *56*, 691.
  23. Kündig, E. P.; Moskovits, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 292.
  24. a) Klabunde, K. J. *Chemistry of Free Atoms and Particles*; Academic Press: New York, 1980; b) Romanowski, W. *Highly Dispersed Metals*; Ellis Horwood/Wiley: Chichester, 1987 i dalsze odnośniki tam cytowane.
  25. Timms, P. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 273.
  26. Schneider, J. J. *Synlett* **1997**, 635 i prace tam cytowane.
  27. Oppolzer, W.; Schneider, P. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3305.
  28. Sprich, J. D., Lewandos, G. S. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *76*, 1241.
  29. Ihara, M., Katogi, M., Fukumoto, K., Kametani, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 721.
  30. Boudjouk, P., Han, B. H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2757, 3813.
  31. Chou, T. S., Tsao, C. H., Hung, S. C. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4329.
  32. Kuchin, A. V., Nurushev, R. A., Tolstikov, G. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, *53*, 2519.
  33. Lee, A. S.-Y., Dai, W.-C. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 859.
  34. Luche, J.-L., Pétrier, C., Dupuy, C. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 753.
  35. a) McElvain, S. M. *Org. React.* **1948**, *4*, 256; b) Bloomfield, J. J., Owsley, D. C., Nielke, J. M. *Org. React.* **1976**, *23*, 259; c) Rühlman, K. *Synthesis* **1971**, 236.

36. Fadel, A., Canet, J.-L., Salaün, J. *Synlett* **1990**, 89.
37. a) Shiner, R. L. *Org. React.* **1942**, *1*, 1; b) Rathke, W. R. *Org. React.* **1975**, *22*, 423.
38. Bose, A. K., Gupta, K., Manhas, M. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 86.
39. a) Dupuy, C.; Petrier, C.; Sarandeses, L. A.; Luche, J. L. *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 643; b) Luche, J. L.; Allavena, C.; Petrier, C.; Dupuy, C. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5373; c) Luche, J. L.; Allavena, C. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5369; d) Petrier, C.; Dupuy, C.; Luche, L. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3149; e) Petrier, C.; Luche, J. L. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 910; f) Petrier, C.; Einhorn, J.; Luche, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1449.
40. Przegląd reakcji organicznych, w tym reakcji metaloorganicznych w roztworach wodnych: a) Li, C.-J.; Chan, T.-H. *Organic Reactions in Aqueous Media*; Wiley & Sons: New York, 1997; b) Li, C.-J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2023.
41. a) Simmons, H. E., Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323; b) Simmons, H. E., Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256; c) Simmons, H. E., Smith, R. D. *Org. React.* **1973**, *20*, 4.
42. Girard, C., Amice, P., Barnier, J. P., Conia, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3329.
43. Furukawa, J., Kawabata, N., Nishimura, J. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 53.
44. a) Repič, O., Vogt, S. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2729; b) Repič, O., Lee, P. G., Giger, N. *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, *16*, 25.
45. a) Han, B. H.; Boudjouk, P. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 751; b) Chew, S.; Ferrier, R. *J. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 911.
46. Metha, G.; Surya Prakash, R. H. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 991.
47. Ghosez, L., Montaigne, R., Roussel, A., Vanlierde, H., Mollet, P. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 615.
48. Tissier, M. M.; Grignard, V. *Compt. Rend.* **1901**, *132*, 1182.
49. Dunn, M. J.; Jackson, R. F. W. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13905.
50. Takai, K.; Kakiuchi, T.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2671.
51. Fürstner, A.; Hupperts, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468.
52. Takai, K.; Ueda, T.; Hayashi, T.; Moriwake, T. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7049.
53. a) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513; b) Lenoir, D. *Synthesis* **1989**, 883; c) McMurry, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405.
54. McMurry, J. E.; Fleming, M. P.; Kees, K. L.; Krepski, L. R. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.
55. Rieke, R. D.; Li, P. T.-J.; Burns, T. P.; Uhm, S. J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4323.
56. Kahn, B. E.; Rieke, R. D. *Organometallics* **1988**, *7*, 463.

57. Rieke Metals, Inc., 6133 Heide Lane, Lincoln, NE 68512, Tel./Fax 402-472-9044; cena katalogowa cynku Riekiego: 5g (w 100 ml THF) = 125 \$; por. Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4A.
58. Rieke, R. D.; Uhm, S. J. *Synthesis* **1975**, 452.
59. Zhu, L.; Wehmeyer, R. M.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1445.
60. a) Rieke, R. D.; Hanson, M. V.; Brown, J. D.; Niu, Q. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2726; b) Hanson, M. V.; Brown, J. D.; Rieke, R. D.; Niu, Q. J. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7205.
61. Hanson, M. V.; Rieke, R. D. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 101.
62. Rieke, R. D.; Sell, M. S.; Xiong, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5429 i prace tam cytowane.
63. Wu, T.-C.; Xiong, H.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5045.
64. Sell, M. S.; Rieke, R. D. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 4107.
65. Mashima, K.; Sugiyama, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; Yasuda, H.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6977.
66. Rieke, R. D.; Wu, T.-C.; Rieke, L. I. *Org. Synth.* **1995**, *72*, 147.
67. a) Kawabata, N.; Matsumura, A.; Yamashita, S. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1069; b) Kawabata, N.; Matsumura, A.; Yamashita, S. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4268.
68. Yanagisawa, A.; Habaue, S.; Yasue, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6130 i prace tam cytowane.
69. Przegląd reakcji tak zwanego „podwójnego alkilowania”  $\alpha,\beta$ -nienasyconych związków karbonylowych: Chapdelaine, M. J.; Hulce, M. *Org. React.* **1990**, *38*, 225.
70. Ebert, G. W.; Pfennig, D. R.; Suchan, S. D.; Donovan, T. A.; Aouad, E.; Tehrani, S. S.; Gunnerson, N.; Dong, L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2361 i wcześniejsze prace tam cytowane.
71. Kim, S.-H.; Hanson, M. V.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2197.
72. O'Brien, R. A.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 788.
73. Fredenhagen, K.; Cadenbach, G. Z. *Allg. Anorg. Chem.* **1926**, *158*, 246.
74. Fürstner, A.; Weidmann, H.; Hofer, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2023.
75. Csuk, R.; Fürstner, A.; Weidmann, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 775.
76. Boldrini, G. P.; Savoia, D.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4108.
77. Boldrini, G. P.; Savoia, D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 307.
78. Fürstner, A.; Singer, R.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1047.

79. Fürstner, A.; Weidmann, H. *Synthesis* **1987**, 1071.
80. Fürstner, A.; Csuk, R.; Rohrer, C.; Weidmann, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 1729.
81. Savoia, D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 876.
82. Fürstner, A.; Brunner, H. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7009.
83. Harada, T.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1982**, 161.
84. McMurry, J. E.; Lectka, T.; Rico, J. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3748.
85. a) Aleandri, L. E.; Bogdanović, B.; Gaidies, A.; Jones, D. J.; Liao, S.; Michalowicz, A.; Roziere, J.; Schott, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 87; b) Aleandri, L. E.; Becke, S.; Bogdanović, B.; Jones, D. J.; Roziere, J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 97.
86. Bönemann, H.; Korall, B. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1506; Redukcja soli innych metali peowadzająca do rozpuszczalnych klasterów: Bönemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Schulze-Tilling, A.; Seevogel, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143.
87. Fürstner, A.; Hupperts, A.; Ptock, A.; Janssen, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215.
88. Fujiwara, Y.; Ishikawa, R.; Akiyama, F.; Teranishi, S. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2477.
89. Fürstner, A.; Seidel, G. *Synthesis* **1995**, 63.
90. Fürstner, A.; Seidel, G.; Gabor, B.; Kopske, C.; Krüger, C.; Mynott, R. *Liebigs Ann.* **1996**, 665.
91. Stadtmüller, H.; Greve, B.; Lennick, K.; Chair, A.; Knochel, P. *Synthesis* **1995**, 69.
92. Bouhlef, E.; Rathke, M. W. *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 133.
93. Gosmini, C.; Rollin, Y.; Gebehenne, C.; Lojou, E.; Ratovelomanana, V.; Périchon, J. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5637.
94. Durant, A.; Delplancke, J.-L.; Winand, R.; Reisse, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4257.
95. Tokuda, M.; Mimura, N.; Karasawa, T.; Fujita, H.; Suginome, H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7607.
96. Blackburn, D. W.; Britton, D.; Ellis, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 1520.
97. Harvey, S.; Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 652.
98. a) Bogdanović, B.; Janke, N.; Kinzelmann, H. G. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1507; b) Harvey, S.; Junk, P. C.; Raston, C. L.; Salem, G. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3134.

99. Itsuno, S.; Darling, G. D.; Stöver, H. D.; Frechet, J. M. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4644.
100. Bartmann, E.; Bogdanović, B.; Janke, N.; Liao, S.; Schlichte, K.; Spliethoff, B. Treber, J.; Westeppe, U.; Wilczok, U. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1517.
101. Jenkins, R.; Snyder, R. L. *X-ray Powder Diffractometry. An Introduction*; Wiley: Chichester, 1996.
102. Souza-Barboza, J. C., Pétrier, C., Luche, J.-L. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1212.
103. Weyl, W. *Ann. Physik* **1864**, *121*, 601.
104. a) Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129; b) Kaiser, E. M. *Synthesis* **1972**, 391; c) Hwu, J.-R.; Chua, V.; Schroeder, J. E.; Barrans, R. E.; Khoudary, K. P.; Wang, N.; Wetzal, J. M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4731.
105. Kraus, C. A.; Kurtz, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 43.
106. Watt, G. W.; Moore, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1197.
107. Burges, W. M.; Rose, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2127.
108. Watt, G. W.; Davies, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3753.
109. Watt, G. W.; Brodo, A.; Jenkins, W. A.; Parker, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5989 i wcześniejsze prace, tam cytowane.
110. Santaniello, E.; Manzocchi, A. *Synthesis* **1977**, 698.
111. Supniewski, J. *Preparatyka Nieorganiczna*; PWN: Warszawa, 1958.
112. Zhou, J.-Y.; Yao, X.-B.; Chen, Z.-G.; Wu, S. H. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3081.
113. Burkhardt, E. R.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 417.
114. Brauer, G. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*; Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, 1978.
115. Pétrier, C., Luche, J.-L., *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 912.
116. a) Carofiglio, T.; Marton, D.; Tagliavini, G. *Organometalics* **1992**, *11*, 2961; b) Gyldenfeldt, F.; Morton, D.; Tagliavini, G. *Organometalics* **1994**, *13*, 906; c) Morton, D.; Russo, U.; Stivanello, D.; Tagliavini, G.; Ganis, P.; Valle, G. C. *Organometalics* **1996**, *15*, 1645.
117. Salaün, J., Marguerite, J. *Org. Synth.* **1984**, *63*, 147.
118. Snell, J. M., McElvain, S. M. *Org. Synth. Coll. Vol. II* **1943**, 114.
119. Bloomfield, J. J.; Nelke, J. M. *Org. Synth.* **1977**, *57*, 1.
120. Lithium Corporation of America, Gastonia, NC, *US Patent* 04206191, 1980.
121. Adams, D. R.; Barnes, A. F.; Cassidy, F.; Thompson, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1984**, 2061.
122. Haas, A.; Lieb, M.; Zwingenberger, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, *11*, 2027.



123. Rabusic, E. *Spisy Prirodovek. Fak. Univ. Brne* **1967**, 480, 71 (*Chem. Abstr.* **1968**, 68, 87422q).
124. Jubert, C.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5431; Jubert, C.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5200.
125. Jubert, C.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5425.
126. Vogel, A. I. *Preparatyka organiczna*; wyd. drugie, WNT: Warszawa, 1984.
127. Gaudemar, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 974.
128. Wallach, O. *Liebigs Ann. Chem.* **1908**, 360, 44.
129. Henbest, H. B.; Jones, E. R. H.; Walls, I. M. S. *J. Chem. Soc.* **1949**, 2696.
130. Jones, E. R. H.; O'Sullivan, D. G.; Whiting, M. C. *J. Chem. Soc.* **1949**, 1415.
131. Yamataka, H.; Nishikawa, K.; Hanafusa, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1992**, 65, 2145.
132. Matsubara, S.; Wakamatsu, K.; Morizawa, Y.; Tsuboniwa, N.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1985**, 58, 1196.
133. Ueno, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1893.
134. Schwartz, P. T.; Post, H. W. *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 357.
135. Neumann, W. P.; Rübsamen, K.; Sommer, R. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1063.
136. Hadjarapoglou, L.; Klein, I.; Spitzner, D.; de Meijere, A. *Synthesis* **1996**, 525.
137. Hartzler, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4990.
138. Wardell, J. L.; Ahmed, S. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, 395.
139. Ingham, R. K.; Rosenberg, S. D.; Gilman, H. *Chem. Rev.* **1960**, 60, 459.
140. Ho, T.-S. *Synth. Commun.* **1982**, 12, 53.
141. Kreuchanas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4278.
142. Pinkey, P. S. *Org. Synth. Coll. Vol. 2*, **1943**, 116.
143. Fujita, T.; Watanabe, S.; Suga, K.; Inaba, T. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1979**, 29, 100.
144. Capella, L.; Montecchi, P. C.; Navacchia, M. L. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7424.
145. Cahiez, G.; Chavant, P.-Y. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 52, 7373.
146. Hamann, B.; Namy, J.-L.; Kagan, H. B. *Tetrahedron* **1996**, 52, 14225.
147. Inomata, K.; Muraki, M.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1973**, 46, 1807.
148. Ganesan, K.; Brown, H. C. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2336.
149. Yamazaki, S.; Yoshimura, T.; Yamabe, S.; Arai, T.; Tamura, H. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 263.



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.225/98



8000000091066