

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Ein-sendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzu-teilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor-dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Aus-druck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Der Einfluß von Cyclopropyl-Substituenten auf die rela-tive Geschwindigkeit der Dichlorcarben-Addition an Olefine^[**]





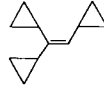









Von Eckehard V. Dehmow und Axel Eulenberger^[*]

Bei Solvolysen sind enorme Reaktionsbeschleunigungen durch Cyclopropylgruppen in Nachbarsstellung zu sich entwik-elnden positiven Zentren bekannt. Nicht so eindeutig ist der Einfluß des Cyclopropanrings bei Additionen an Doppel-bindungen: Bei Hydratisierung und Bromierung beschleunigt Cyclopropyl gegenüber *n*-Butyl mit einem Faktor von ca. $10^{4[1]}$, bei Cycloadditionen mit Tetracyanethen oder Arylsulfo-nylisocyanaten beträgt dieser Faktor ca. $10^{3[2]}$. Dagegen wur-den bei Additionen von Arylsulfonylchloriden nur geringe Unterschiede beobachtet^[1], und in der En-Reaktion mit Singu-lett-Sauerstoff ist der elektronische Effekt der Cyclopropyl-der der Methylgruppe vergleichbar^[3].

Wir haben eine Reihe von Cyclopropylalkenen zunächst einzeln mit Dichlorcarben nach der Methode der Phasentrans-fer-Katalyse^[4] umgesetzt und die Produkte charakterisiert. Dies schuf die Voraussetzungen für Konkurrenzexperimente mit unterschüssigem Dichlorcarben, deren Ergebnis durch gas-chromatographische Analyse (nach Eichung für die einzelnen Produktkomponenten) ermittelt wurde. Tabelle 1 zeigt die relativen Reaktivitäten mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bezo-gen auf 3,3-Dimethyl-1-buten (14). Man erkennt, daß sterische und elektronische Effekte entgegengesetzte Rollen spielen: Ein Cyclopropanring erhöht im Vergleich zu seinem offenkettigen Analogon die Reaktivität des Alkens [vgl. (10)/(12), (11)/(14), (5)/(13)], ist aber in Abhängigkeit von der steri-schen Situation besser [(2)/(4)] oder etwas schlechter

[(3)/(1), (5)/(4)] als eine Methylgruppe. Die Wirkung einer Doppelbindung entspricht ungefähr der des Dreirings. 1-Me-thylcyclopropyl-Verbindungen [(6)/(11)] sind aus sterischen Gründen weniger reaktiv als die nicht methylierten Verbindun-gen [(2)/(10)].

Tabelle 1. Relative Reaktivitäten einiger Alkene gegenüber Dichlorcarben.

Alken	rel. Reaktivität	Alken	rel. Reaktivität
(1) 	2035	(8) 	200
(2) 	1415	(9)  [b]	140
(3) 	970	(10) 	100
(4) 	950	(11) 	76
(5) 	910	(12) 	12
(6) 	830	(13) 	9
(7)  [a]	744	(14) 	1

[a] Addition nur an der Methyl-substituierten Doppelbindung.
[b] Monoaddition.

Es zeigt sich also, daß bei einer eindeutig synchronen Cy-cloaddition mit geringer Ausbildung von Ladungen im Über-gangszustand keine ausgeprägten Cyclopropyleffekte auftre-ten.

Schließlich haben wir noch die Selektivitäten von Dibrom-und Chlorfluorcarben gegenüber dem Cyclopropylalken-Paar [(2)/(5)] verglichen. Wie erwartet war CClF (relative Reaktivität $R_r = 1.82$) selektiver als CCl_2 ($R_r = 1.55$), und CBr_2 ($R_r = 1.29$) war weniger selektiv.

Eingegangen am 5. Juni 1978 [Z 23]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 18738-69-7 / (2): 4663-22-3 / (3): 23603-63-6 / (4): 115-11-7 / (5): 822-93-5 / (6): 78-79-5 / (7): 3422-07-9 / (8): 110-83-8 / (9): 106-99-0 / (10): 693-86-7 / (11): 16906-27-7 / (12): 563-45-1 / (13): 16746-02-4 / (14): 558-37-2 / Dichlorcarben: 1605-72-7.

[*] Prof. Dr. E. V. Dehmow, Dipl.-Ing. A. Eulenberger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] D. G. Garratt, A. Modro, K. Oyama, G. H. Schmid, T. T. Tidwell, K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 96, 5295 (1974).
[2] F. Effenberger, O. Gerlach, Chem. Ber. 107, 278 (1974).

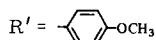
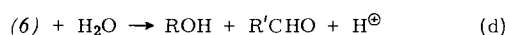
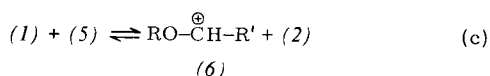
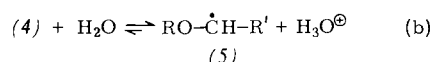
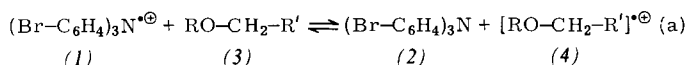
- [3] A. A. Frimer, D. Rot, M. Sprecher, Tetrahedron Lett. 1977, 1927.
 [4] E. V. Dehmow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974); 16, 493 (1977).

Milde oxidative Abspaltung der *p*-Methoxybenzylether-Schutzgruppe durch homogene Elektronenübertragung^[1]

Von Werner Schmidt und Eberhard Steckhan^[*]

Die Benzyletherfunktion ist eine der gebräuchlichsten Schutzgruppen für Alkohole. Sie wird gewöhnlich durch katalytische Hydrierung oder seltener mit Natrium in flüssigem Ammoniak wieder abgespalten^[2]. Enthält das Substrat jedoch auch andere reduzierbare Gruppen, so ist diese Methode unbefriedigend.

Wir berichten über eine einfache und schonende Methode zur Abspaltung der *p*-Methoxybenzylether-Schutzgruppe durch homogene Elektronenübertragung unter oxidativen Bedingungen. Als Elektronentransfer-Reagens (Mediator) dient das stabile Radikalkation von Tris(*p*-bromphenyl)amin. Die Etherspaltung verläuft in feuchtem Acetonitril nach folgendem Reaktionsschema:



Das reversible Potential des Redoxpaars (1)/(2) ($E^0 = +1.05$ V rel. SCE) ist um etwa 550 mV negativer als die irreversiblen Oxidationspotentiale der Ether (3)^[3]. Die treibende Kraft der Reaktion ist der Deprotonierungsschritt (b). Durch Zugabe von 2,6-Dimethylpyridin kann daher die Etherspaltung wesentlich beschleunigt werden^[4].

Das Radikalkation (1) kann entweder in stöchiometrischen Mengen in Form des leicht erhältlichen^[5] und stabilen Hexachloroantimonats verwendet werden (Verfahren 1), oder es kann elektrochemisch im Verlauf der Reaktion aus dem Amin erzeugt und regeneriert werden (Verfahren 2). Im zweiten Fall sind nur katalytische Mengen des Elektronenüberträgers erforderlich.

Bei beiden Verfahrensweisen sind die Ausbeuten im allgemeinen gut bis ausgezeichnet, und der Alkohol wird in hoher Reinheit erhalten. Im Gegensatz zu den reduktiven Deblockie-

rungsverfahren werden Doppelbindungen nicht angegriffen. Eine Vielzahl oxidationslabiler Funktionen sollte die neue Methode tolerieren, da das Redoxpotential des Elektronen-

Tabelle 1. Oxidative Abspaltung der *p*-Methoxybenzylether-Schutzgruppe durch homogene Elektronenübertragung.

RO-CH ₂ -C ₆ H ₄ OCH ₃ (3) R =	Ausbeute an R-OH [%] [a]	
	Verfahren 1	Verfahren 2
Octyl	86	95
1-Methylheptyl	81	87
E-4-Hepten-1-yl	75	83

[a] Materialausbeute

überträgers sehr niedrig ist. Die direkte anodische Deblockierung benötigt dagegen ein Anodenpotential von mindestens +1.6 V rel. SCE, wobei häufig eine Passivierung der Elektrode beobachtet wird^[6].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Verfahren 1: Zur Lösung von 2 mmol des *p*-Methoxybenzylethers (3) und 0.212 g (2 mmol) 2,6-Dimethylpyridin in CH₃CN^[7]/CH₂Cl₂ (5:1) wird eine Lösung von 4.08 g (5 mmol) Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat in CH₃CN/CH₂Cl₂ (5:1) zugetropft, bis die blaue Farbe des Radikalkations (1) nicht mehr verschwindet. Man gibt zur Reaktionslösung Wasser, engt ein, sättigt mit KCl und extrahiert mit Ether. Die Etherphase wird mit NaHSO₃-Lösung ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Der Nachweis der Alkohole gelingt gaschromatographisch und massenspektrometrisch durch Vergleich mit authentischen Proben, ihre Isolierung durch Kugelordestillation.

Verfahren 2: In einer geteilten Becherglaszelle (20°C, Pt-Anode, Pt-Kathode) wird als Anolyt eine Lösung von 0.964 g (2 mmol) Tris(*p*-bromphenyl)amin in CH₃CN/CH₂Cl₂ (5:1; 0.2 M LiClO₄) vorgelegt; der Katholyt besteht aus CH₃CN/1.0 M LiClO₄. Nach Anlegen eines Anodenpotentials von +1.2 V (rel. Ag/AgCl) tritt die blaue Farbe von (1) auf. Bei Zugabe von 5 mmol *p*-Methoxybenzylether (3) und 0.535 g (5 mmol) 2,6-Dimethylpyridin entfärbt sich zunächst die Lösung. Nach Wiederauftreten der blauen Farbe des Elektronenüberträgers (Verbrauch von ca. 0.013 F) wird die Elektrolyse beendet. Die Aufarbeitung ist analog Verfahren 1.

Eingegangen am 29. Mai 1978 [Z 24]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. W. Schmidt
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [1] 4. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 3. Mitteilung: W. Schmidt, E. Steckhan, J. Electroanal. Chem. 89, 215 (1978).
 [2] J. F. W. McOmie: Protective Groups in Organic Chemistry. Plenum Press, London 1973, S. 98.
 [3] Das durch zyklische Voltammetrie ermittelte Spitzenpotential für die Oxidation von *p*-Methoxybenzyl-octyl-ether beträgt $E_p = +1.60$ V, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE). Die Oxidationspotentiale der übrigen Ether weichen nur wenig von diesem Wert ab.
 [4] Der Nachweis der homogenen Elektronenübertragung gelingt mit elektrochemischen Methoden: W. Schmidt, E. Steckhan, noch unveröffentlicht.
 [5] F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, J. Chem. Soc. C 1969, 2719.
 [6] L. L. Miller, J. F. Wolf, E. A. Mayeda, J. Am. Chem. Soc. 93, 3306 (1971); E. A. Mayeda, L. L. Miller, J. F. Wolf, ibid. 94, 6811 (1972); S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi, M. Reitano, J. Org. Chem. 40, 1356 (1975).
 [7] Acetonitril (Merck), 0.5% Wassergehalt.