

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 Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck 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 relative Geschwindigkeit der Dichlorcarben-Addition an Olefine^[**]

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

Bei Solvolyse sind enorme Reaktionsbeschleunigungen durch Cyclopropylgruppen in Nachbarstellung zu sich entwickelnden positiven Zentren bekannt. Nicht so eindeutig ist der Einfluß des Cyclopropanrings bei Additionen an Doppelbindungen: Bei Hydratisierung und Bromierung beschleunigt Cyclopropyl gegenüber *n*-Butyl mit einem Faktor von ca. 10⁴^[1], bei Cycloadditionen mit Tetracyanethen oder Arylsulfonylisocyanaten beträgt dieser Faktor ca. 10³^[2]. Dagegen wurden bei Additionen von Arylsulfenylchloriden nur geringe Unterschiede beobachtet^[1], und in der En-Reaktion mit Singulett-Sauerstoff ist der elektronische Effekt der Cyclopropylgruppe vergleichbar^[3].

Wir haben eine Reihe von Cyclopropylalkenen zunächst einzeln mit Dichlorcarben nach der Methode der Phasentransfer-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 ± 5 % bezogen auf 3,3-Dimethyl-1-butene (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 sterischen Situation besser [(2)/(4)] oder etwas schlechter

[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, 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.

[(3)/(1), (5)/(4)] als eine Methylgruppe. Die Wirkung einer Doppelbindung entspricht ungefähr der des Dreirings. 1-Methylcyclopropyl-Verbindungen [(6)/(11)] sind aus sterischen Gründen weniger reaktiv als die nicht methylierten Verbindungen [(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 Cycloaddition mit geringer Ausbildung von Ladungen im Übergangszustand keine ausgeprägten Cyclopropyleffekte auftreten.

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 CCl₂ (R_r = 1.55), und CBr₂ (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.

[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).

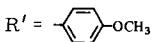
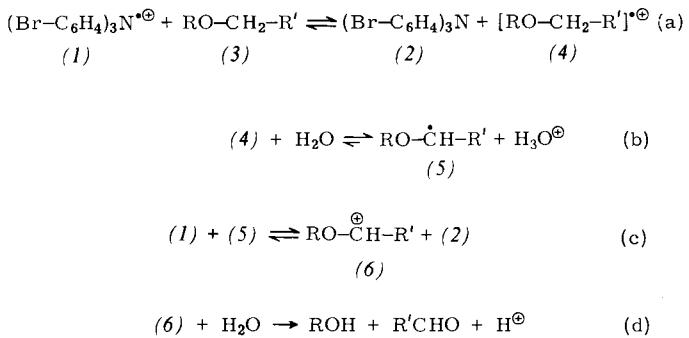
- [3] A. A. Frimer, D. Rot, M. Sprecher, Tetrahedron Lett. 1977, 1927.
[4] E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974); 16, 493 (1977).

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) ($E^{\circ} = +1.05$ 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-

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

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.

$\text{RO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (3)	Ausbeute an R-OH [%] [a]	
R =	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 CH_3CN ^[7]/ CH_2Cl_2 (5:1) wird eine Lösung von 4.08 g (5 mmol) Tris(*p*-bromphenyl)ammonium-hexachloroantimonat in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (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 NaHSO_3 -Lösung ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Der Nachweis der Alkohole gelingt gaschromatographisch und massenspektrometrisch durch Vergleich mit authentischen Proben, ihre Isolierung durch Kugelrohrdestillation.

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 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5:1; 0.2 M LiClO_4) vorgelegt; der Katholyt besteht aus $\text{CH}_3\text{CN}/1.0$ M LiClO_4 . 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 entsfärbt 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]

- [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 Spitzenzpotential 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.