

ob man den Chrom(II)-Komplex elektrochemisch im Reaktor regeneriert (Methode 2, indirekte Elektrolyse). Bei der indirekten Elektrolyse wird jedoch das Reagens nur in katalytischen Mengen benötigt; dadurch werden nicht nur Kosten gespart, sondern es entfällt auch die Abtrennung der Produkte von großen Mengen anorganischer Salze. Die Handhabung des Reagens wird erleichtert, da das luftunempfindliche Chrom(III)-Salz verwendet werden kann.

Exemplarisch für die Synthese von 5'- und 2'-Desoxynucleosiden wurden 2',3'-O-Isopropyliden-5'-desoxy-5'-ioduridin (4a) und das als 3',5'-Di-O-ethoxyethylether geschützte 2'-Desoxy-2'-bromuridin (5a) unter den am Beispiel der THP-Ether (1a)-(3a) optimierten Bedingungen durch indirekte Elektrolyse (Methode 2) enthalogeniert. Die Ausbeute des Reduktionsschritts ist praktisch quantitativ. Aus (5a) erhält man über drei Stufen (siehe Tabelle 1) eine Rohausbeute von 95% (5b), jedoch nur 60% kristallines (5b).

Arbeitsvorschrift

In einer auf 15 °C thermostatisierten geteilten Elektrolysezelle (Elektrolysegefäß EA 876 der Fa. Metrohm) mit 5 mm starker Kathode aus glasartigem Kohlenstoff (2 cm² Oberfläche), Cd/Hg-Referenzelektrode^[4] und Platinnetz-Anode legt man unter N₂ einen Katholyten aus 10 ml DMF, 0,25 ml Ethylendiamin, 0,5 ml Butanthiol und 1 ml einer 0,4 M wäßrigen Lösung von Chrom(II)-perchlorat ($\approx 0,4$ mmol Cr²⁺) vor. Als Anodenraum dient ein zylindrisches Glasrohr, das mit einer G3-Glasfritte als Diaphragma verschlossen ist. Anodenraum und Salzbrücke der Referenzelektrode füllt man mit einer 0,2 M Lösung von LiClO₄ in DMF. Man elektrolysiert bei -0,9 V vs. Cd/Hg-Referenzelektrode. Die Stromdichte beträgt ca. 5 mA/cm². Nach Zugabe von 1,8 mmol des geschützten Halogendesoxynucleosids steigt die Stromdichte auf ca. 30 mA/cm². Der Umsatz wird durch DC-Analyse mit Aceton/Benzol/Wasser (60:35:5) als Laufmittel auf Silicagel-Fertigplatten F₂₅₄ (Merck) kontrolliert. Nach Aufnahme von 3,2 mF ist das Substrat verbraucht. Zur Aufarbeitung stellt man den Katholyten mit 10⁻² M HClO₄ auf pH = 5 ein, extrahiert mit Chloroform (5 × 10 ml) und wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser (2 × 5 ml). Danach trocknet man mit Na₂SO₄ und engt im Rotationsverdampfer ein.

Eingegangen am 7. August 1979 [Z 359]

[1] 9. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. H. Witzel für die Halogen-desoxynucleoside sowie die enthalogenierten Referenzverbindungen. - 8. Mitteilung: W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 91, 851 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 802 (1979).

[2] J. Wellmann, E. Steckhan, Synthesis 1978, 901.

[3] D. H. R. Barton, N. K. Basu, R. H. Hesse, T. S. Morehouse, M. M. Pechet, J. Am. Chem. Soc. 88, 3016 (1966); O. Gnoj, E. P. Oliveto, C. H. Robinson, D. H. R. Barton, J. Org. Chem. 31, 2749 (1966); M. Akhtar, D. H. R. Barton, P. G. Sammes, J. Am. Chem. Soc. 87, 4601 (1965).

[4] L. W. Marple, Anal. Chem. 39, 844 (1967).

[5] M. Miyashita, A. Yoshikashi, P. A. Grieco, J. Org. Chem. 42, 3773 (1977).

Intramolekulare Cycloadditionen von Carbonyl-yliden^[**]

Von Wolfgang Eberbach, Jürgen Brokatzky und Hans Fritz^[*]

Der Anwendungsbereich der 1,3-dipolaren Cycloaddition für die stereoselektive Synthese heterocyclischer Systeme ist

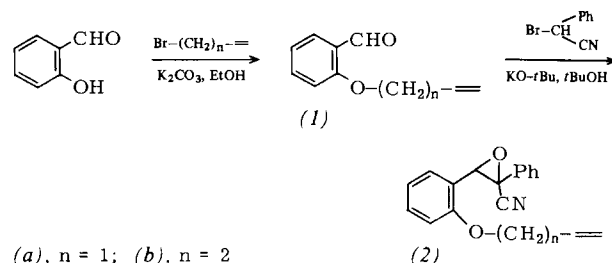
[*] Univ.-Doz. Dr. W. Eberbach [*], Dipl.-Chem. J. Brokatzky, Prof. Dr. H. Fritz

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[*] Korrespondenzautor.

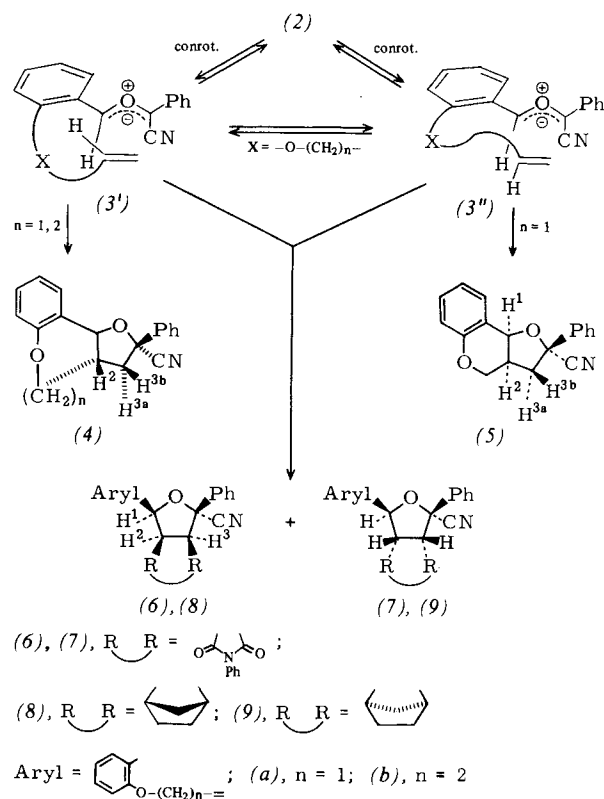
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

durch die intramolekulare Variante enorm erweitert worden^[1]. Für Carbonyl-ylide als Dipole sind jedoch – abgesehen vom Spezialfall der Cyclisierung von 2-Oxa-pentadienyl-Dipolen zu 2,3-Dihydrofuranen^[2] – unseres Wissens noch keine derartigen Beispiele bekannt^[3]. Wir haben diesen Reaktionstyp an zwei Derivaten eines Modellsystems untersucht und berichten über die intramolekulare Abfangreaktion der Carbonyl-ylide (3a) und (3b) sowie über deren relative Reaktivität in Gegenwart externer Dipolarophile.



Als Edukte dienten die trisubstituierten Oxirane (2a) und (2b), die sterisch einheitlich durch Darzens-Kondensation der aus Salicylaldehyd zugänglichen Alkenylether (1) erhalten wurden [(2a): Fp = 52 °C (Methanol); UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 282$ (4200), 274 (3860, sh), 234 (12400, sh), 217 nm (19200, sh); ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.44$ (Oxiran-H); (2b): Fp = 38–39 °C (Methanol); UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 282$ (4260), 274 (3760, sh), 231 (11900, sh), 217 nm (19850, sh); ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.41$ (Oxiran-H)]^[4].

Beim Erhitzen in Brombenzol oder Isooctan isomerisiert das En-Oxiran (2a) oberhalb ca. 170 °C^[5] langsam zu den intramolekularen Cycloaddukten (4a) und (5), die durch schichtchromatographische Aufarbeitung als kristallines 2:1-Gemisch isoliert wurden [Ausbeute nach 9 h bei 175 °C (40% Umsatz) 75%]^[6]. Unter gleichen Bedingungen reagiert das Homologe (2b) nur zum *trans*-Diastereomer (4b) (Ausbeute 66% bei 30% Umsatz)^[6].



Beweisend für die Ringverknüpfung in (4) und (5)^[4] sind vor allem die NMR-Kopplungen zwischen H¹ und H² (Tabelle 1), die den Diederwinkeln von ca. 180° in (4) und 40° in (5) entsprechen.

Tabelle 1. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten der Verbindungen (4)–(9) (in CDCl₃).

Verb.	δ-Werte [a]				Kopplungen [Hz]			
	H ¹	H ²	H ^{3a}	H ^{3b}	J _{1,2}	J _{2,3a}	J _{2,3b}	J _{3a,3b}
(4a)	4.98	2.42	2.72	2.57	10.6	12.2	6.9	12.2
(4b) [b]	5.02	1.60	2.24	2.06	10.1	11.2	7.5	13.0
	5.26	2.1	2.76	2.66				
(5)	5.33	2.96	3.08	2.09	6.3	8.1	5.9	13.5
(6a)	6.05	4.22		4.15	7.1	8.0		
(6b)	6.03	4.24		4.15	7.1	8.0		
(7a)	5.71	4.17		3.93	6.0	10.0		
(7b)	5.75	4.13		4.01	6.7	10.0		
(8a)	5.67	2.87		2.92	7.0	7.5		
(8b)	5.65	2.87		2.91	6.9	7.5		
(9a)	~5.3	2.25		2.38	9	9.1		
(9b)	~5.2	2.29		2.42	8	9.2		

[a] 360 MHz. – Mit Ausnahme der Daten für (5) und (6a) sind die Werte den Spektren der Isomerenmischungen entnommen. [b] In CDCl₃/C₆D₆ (2:1).

Die Bildung von (4) und (5) dürfte mit einer conrotatorischen Öffnung der Oxiranringe^[7] zu Carbonyl-yliden vom Typ (3) eingeleitet werden. Je nach Konformation der Alkenyloxy-Gruppe führt die Addition der C=C-Gruppe zum *trans*- (4) oder zum *cis*-anellierten Ringsystem (5). Modellbetrachtungen zeigen, daß – in Einklang mit der bevorzugten bzw. ausschließlichen Bildung der *trans*-Produkte – der über (3') zu (4) führende Übergangszustand energetisch günstiger ist als derjenige über (3'') zu (5).

Daß diese entropisch vorteilhafte – weil intramolekulare – Cycloaddition jedoch sowohl elektronisch als auch sterisch nicht sonderlich begünstigt ist, geht aus den folgenden Experimenten hervor: 1) Mit *N*-Phenylmaleinimid als externem, wegen der elektronenarmen C=C-Bindung besonders geeignetem Dipolarophil^[8] reagieren (2a) und (2b) schon bei 120 °C praktisch quantitativ jeweils zu einem ca. 3:1-Gemisch der Addukte (6a) und (7a) bzw. (6b) und (7b) [14 h, isolierte Ausbeuten ca. 90%, ¹H-NMR-Daten in Tabelle 1; (6a) wurde durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol rein isoliert (Fp = 169 °C)^[4]; d. h. die Öffnung der Oxiranringe findet offensichtlich schon bei einer für die Bildung von (4) und/oder (5) ungenügenden Temperatur statt^[9]. 2) Auch die Umsetzung von (2a) und (2b) mit Norbornen als elektronenreichem Dipolarophil ist etwas rascher als die intramolekulare Addition zu (4) oder (5): Während beim Erhitzen von (2a) oder (2b) mit fünffachem Norbornen-Überschuß (in Brombenzol, 180 °C, 12 h, Umsatz ca. 90%) sowohl (4)/(5) als auch (8)/(9) gebildet werden [1.5:1 für (2a), 3:1 für (2b)], isoliert man bei der in Norbornen durchgeführten Reaktion ausschließlich (8) und (9) im Verhältnis ca. 3:1 (Ausbeute an isoliertem Gemisch jeweils 50–60%; ¹H-NMR-Daten in Tabelle 1).

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch Carbonyl-ylide intramolekulare Cycloadditionen mit einer C=C-Bindung eingehen können. Durch Modifizierung der Edukte (z. B. Einführung elektronenziehender Gruppen an der Einheit) dürfte sich die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion noch wesentlich herabsetzen lassen.

Eingegangen am 23. Juli 1979 [Z 360]

[1] Übersichten: A. Padwa, Angew. Chem. 88, 131 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 123 (1976); W. Oppolzer, ibid. 89, 10 (1977) bzw. 16, 10 (1977).

[2] W. Eberbach, B. Burchardt, Chem. Ber. 111, 3665 (1978); W. Eberbach, W. Seiler, Tetrahedron Lett. 1978, 4875; W. Eberbach, J. C. Carré, ibid. 1976, 3299.

[3] Auch für Azomethin-ylide sind erst in jüngster Zeit intramolekulare Additionen bekannt geworden: C. L. Deyrup, J. A. Deyrup, H. Hamilton, Tetrahedron Lett. 1977, 3437; A. Padwa, H. Ku, J. Org. Chem. 44, 255 (1979).

[4] Die neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen-Werte und passende Massenspektren.

[5] Die Claisen-Umlagerung konkurriert erst oberhalb ca. 190 °C.

[6] Die Chromatographiefraktionen des Edukts (2a) oder (2b) enthalten jeweils geringe Anteile des *cis*-isomeren Oxirans.

[7] R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 572 (1977).

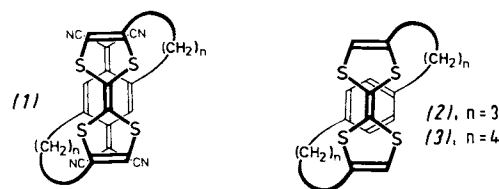
[8] Beispiel: K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, J. Am. Chem. Soc. 95, 7287 (1973).

[9] In Einklang mit diesem Befund reagiert photochemisch erzeugtes Ylid (3a) zwar mit Fumarsäuredimethylester, nicht aber – zumindest bis 80 °C – zu den intramolekularen Addukten (4a) und/oder (5a); J. Brokatzky, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1979.

Tetrathiafulvaleno-paracyclophane^[1]

Von Heinz A. Staab, Joachim Ippen, Chu Tao-pen, Claus Krieger und Barbara Starker^[*]

Der kristalline 1:1-Molekülkomplex aus Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) zeichnet sich durch „metallische“ Leitfähigkeit^[2] aus. Anders als bei den meisten starken Donor-Acceptor-Komplexen, bei denen Donor- und Acceptor-Moleküle innerhalb eines Stapels alternieren, bilden im TTF-TCNQ-Kristall die Komponenten getrennte Stapel^[3]. Ob damit die besonderen Leitungseigenschaften zusammenhängen, ist bisher experimentell mangels anderer Kristallmodifikationen mit alternierender Anordnung derselben Komponenten nicht sicher zu entscheiden. Da wir es a priori für unwahrscheinlich hielten, daß die Kristallstruktur des TTF-TCNQ-Komplexes bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit optimal ist, versuchten wir, durch Änderungen der Molekülarchitektur andere TTF-TCNQ-Anordnungen im Kristallgitter zu verwirklichen. Beispielsweise sollte sich eine Kristallisation in alternierender Stapelung erzwingen lassen, wenn TTF und TCNQ cyclophanartig wie in (1), *n* = 3 oder 4, miteinander verbunden sind. Donor-Acceptor-Cyclophane mit TCNQ als Acceptor-Komponente sind bekannt^[4]. Für den Einbau von TTF mußte jedoch eine neuartige Reaktionsfolge entwickelt werden. Wir beschreiben sie hier am Beispiel der Synthese der (1) entsprechenden Stammverbindungen [3]Tetrathiafulvaleno[3]paracyclophan (2) und [4]Tetrathiafulvaleno[4]paracyclophan (3).



Zur (2)-Synthese wurde 4,4'-(*p*-Phenylen)dibutylchlorid (4)^[5] (aus der entsprechenden Dicarbonsäure^[6] mit Thionylchlorid, 2 h, 90 °C; 83% Ausb.) über das daraus mit Diazomethan in Ether erhaltene Bis(diazoketon) in das Bis(chloroketon) (5)^[5] (Fp = 70–71 °C; 51% Ausb.) umgewandelt (Natriumchlorid, Salzsäure, Methanol)^[7]. (5) ergab mit Kalium-*O*-isopropylidithiocarbonat (Aceton, 30 min Rückfluß) das Bis(*O*-isopropylidithiocarbonat) (6)^[5] (Fp = 63–64 °C; 89% Ausb.). Durch Cyclisierung (70proz. Perchlorsäure, Chloroform/Ether, 1:1)^[8] entstand das Bis(1,3-dithiol-2-on) (7) und daraus mit Phosphor(v)-sulfid (Xylol, 2.5 h, 140 °C) das Bis(1,3-dithiol-2-thion) (8)^[5] [Fp = 99–100 °C; 10% Ausb., bez. auf (6)].

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Ippen, Chu Tao-pen, C. Krieger, B. Starker
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1