

Spezies wie S^{2-} oder S^0 oxidieren. Bei den photosynthetischen Prozessen entstehen hierbei schwefelreiche Anionen wie $S_2O_3^{2-}$ ^[1], möglicherweise aber auch bisher noch nicht nachgewiesene wie $S_3O_2^{2-}$ (z. B. als Zwischenprodukt).

Eingegangen am 10. Mai 1982 [Z 40b]

[1] a) H. Bothe, A. Trebst: *Biology of Inorganic Nitrogen and Sulfur*, Springer-Verlag, Berlin 1981; b) B. Meyer: *Sulfur, Energy and Environment*, Elsevier, Amsterdam 1977.

[2] Vgl. a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; b) W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neumann, W. Rittner, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2066; A. Müller, W. Jaegermann, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

[3] *Arbeitsvorschrift:* Zu 25 mL Dimethylformamid (p. a.) in einem 100 mL-Erlenmeyer-Kolben werden 0.6 g $(PPh_3)_2MoS_4$ gegeben und unter Rühren sowie Einleiten von N_2 bei 20 °C gelöst. Nach Zugabe von 25 mL wasserfreiem Ethanol (p. a.) wird 15 min auf 60 °C erwärmt, wobei sich wieder ausgefallenes $(PPh_3)_2MoS_4$ weitgehend löst. Nach Verschließen des Gefäßes läßt man die Lösung 1 h bei 20 °C stehen (alle Operationen wurden unter N_2 vorgenommen). Unter Luftzutritt wird filtriert und das Filtrat 14 d im verschlossenen Gefäß bei 20 °C belassen. Dann gibt man 75 mL Ethanol hinzu und beläßt das Gemisch in einem verschlossenen 250 mL-Erlenmeyer-Kolben erneut 16 h bei 20 °C. Die ausgefallenen rotbraunen Kristalle werden abfiltriert, mit wasserfreiem EtOH, CS_2 sowie Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausbeute 0.15 g). Nach Reaktion (a) läßt sich 1 nicht rein erhalten. – Bei abgewandelterem Verfahren (b) bildet sich der neuartige schwarze „mixed valence“-Komplex $(PPh_3)_2[(S_2)OMo^{VII}S_2Mo^{VI}O(Mo^{VI}S_4)]$ (durch Kristallstrukturbestimmung charakterisiert) oder der 1 entsprechende Monothiosulfat-Komplex.

Oxidative Spaltung von Benzylestern mit Triarylamin-Radikalkationen – selektive Deblockierung geschützter Carboxyfunktionen**

Von Steffen Dapperheld und Eberhard Steckhan*

Die Möglichkeit zur selektiven Spaltung von Benzylestern – in der Schutzgruppen-Chemie von Bedeutung – konnten wir gegenüber bisherigen Verfahren^[1] erweitern. Analog zu Benzylethern^[3] werden auch Benzylester oxidativ mit stabilen Triarylamin-Radikalkationen als Elektronenüberträgern gespalten; diese können entweder in stöchiometrischem Verhältnis als Hexachloroantimonate^[4] eingesetzt (Verfahren A) oder anodisch in geteilter Zelle aus Triarylaminen (Benzylester : Triarylamin ca. 5:1) erzeugt und regeneriert (Verfahren B, indirekte Elektrolyse) werden. Die treibende Kraft für die Reaktion ist die Deprotonierung des primär gebildeten Ester-Radikalkations.

4-Methoxybenzylbenzoat reagiert mit 2b nach Verfahren B in Gegenwart von Na_2CO_3 zu Benzoësäure (94% Ausbeute). 2,4-Dimethoxy- und 4-Methoxybenzylester lassen sich leicht mit 2a⁺ spalten, Benzhydrylester wegen ihres wesentlich höheren Oxidationspotentials rasch nur mit 2b⁺ oder 2c⁺. Unsubstituierte Benzylester werden auch mit 2b⁺ nur unvollständig gespalten (siehe auch Tabelle 2).

Die unterschiedliche Reaktivität der Ester gegenüber 2a⁺-2c⁺ läßt sich zur selektiven Deblockierung geschützter Carboxygruppen verwenden. Um die Selektivität zu ermitteln, wurden in Konkurrenzversuchen 1:1-Gemische unterschiedlich substituierter Caprinsäurebenzylester 1 nach Verfahren A umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß nicht nur die substituierten Benzylester ($R^1 = 4\text{-MeO---C}_6H_4$,

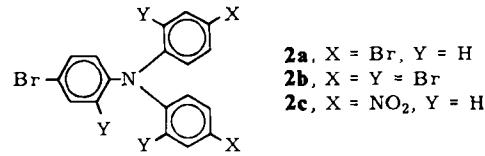
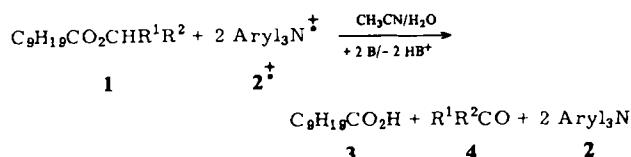
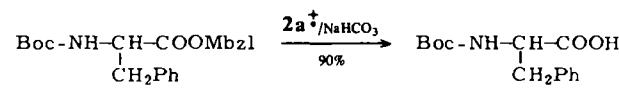


Tabelle 2. Oxidative Spaltung substituierter Caprinsäurebenzylester 1 mit Triarylamin-Radikalkationen 2⁺ (Auszug).

R ¹	R ²	Mediator	Verfahren	Umsatz [%]	Ausb. [%] [c]
2,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	H	a, b	A	100	83–86 [d]
4-MeO—C ₆ H ₄	H	a, b	A	100	93
4-MeO—C ₆ H ₄	H	a	B	83	76 (91)
Ph	Ph	a	A	10	8
Ph	Ph	b, c	A+B	100	84–90
Ph	H	a	A+B	0	0
Ph	H	b	B	82	54 (66)

[a] Standardredoxpotential [V] vs. Normalwasserstoffelektrode: 2a +1.30, 2b +1.74, 2c +1.63. [b] In feuchtem Acetonitril in Gegenwart von ca. 0.2 g 2,6-Dimethylpyridin auf 2 mmol 1 bei 2a und ca. 1 g $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 auf 2 mmol 1 bei 2b und 2c. [c] Isolierte Ausbeute; Werte in Klammern bezogen auf umgesetztes Edukt. [d] Bei 2,4-Dimethoxybenzylestern ergibt Verfahren B mehr Nebenprodukte; daher ist Verfahren A vorzuziehen.

$R^2 = H$; $R^1 = 2,4\text{-}(MeO)_2C_6H_3$, $R^2 = H$; $R^1 = R^2 = Ph$ mit vollständiger Selektivität neben unsubstituierten Benzylestern ($R^1 = Ph$, $R^2 = H$) mit 2a⁺ oder 2b⁺ deblockierbar sind, sondern daß im Unterschied zu den bisher bekannten Verfahren auch die säurelabile 2,4-Dimethoxybenzylestergruppe neben den gleichfalls säurelabilen 4-Methoxybenzyl- und Benzhydrylesterfunktionen mit hoher Selektivität (>90%) mit 2a⁺ gespalten werden kann. Dabei werden bei vollständigem Umsatz der leichter oxidierbaren Komponente zwischen 84 und 93% Ausbeute an Carbonsäure erreicht. Trotz der großen Differenz der Oxidationspotentiale ergibt sich hingegen zwischen 4-Methoxybenzyl- und Benzhydrylestern keine Selektivität.



Mbzl: 4-Methoxybenzyl-

Die *tert*-Butylestergruppe und die *N*-Boc-Schutzgruppe – beide sind sauer abspaltbar – bleiben bei der Reaktion mit 2a⁺ und 2b⁺ erhalten, so daß in Gegenwart dieser Schutzgruppen 4-Methoxybenzyl-, 2,4-Dimethoxybenzyl- und Benzhydrylester selektiv gespalten werden können. Auch die Z-Schutzgruppe ist gegenüber 2a⁺/NaHCO₃ stabil, während sie von 2b⁺ langsam angegriffen wird^[7].

Eingegangen am 13. Mai,
in veränderter Fassung am 22. Juli 1982 [Z 42/43]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1730–1738

- [1] Th. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1981, S. 171.
- [2] W. Schmidt, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 90 (1978) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 673; 91 (1979) 850, 851 bzw. 18 (1979) 801, 802.
- [4] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 113 (1980) 577.
- [7] S. Dapperheld, E. Steckhan, unveröffentlicht; Versuche zur selektiven Deblockierung *N*- und *C*-geschützter Aminosäuren sind im Gange.

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, S. Dapperheld

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 12. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 11. Mitteilung: R. Wolf, E. Steckhan, *J. Electroanal. Chem.* 130 (1981) 367.