

Allylierung von Chinonen mit Allylsilan in Gegenwart von Lithiumperchlorat in Ether**

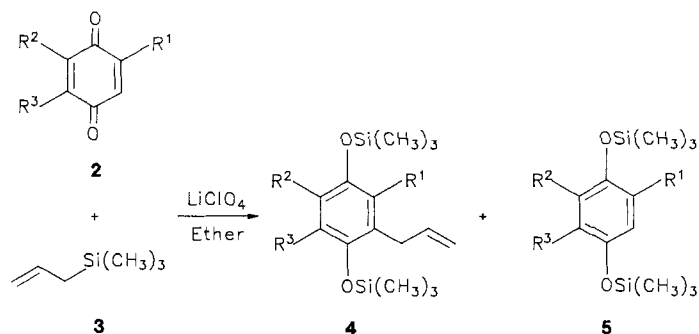
Von Junes Ipaktschi* und Akbar Heydari

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine kürzlich erschienene Publikation^[1,2] über die drastische Beschleunigung einer Diels-Alder-Reaktion durch eine 5 M Lösung von Lithiumperchlorat in Diethylether (LPDE) erweckte erneut großes Interesse für dieses häufig mit einer Salzsäure verglichene Reaktionsmedium^[2c]. Als Ursache für die Reaktivitätserhöhung galt neben dem inneren Druck der 5 M LPDE-Lösung^[1a] auch die Lewis-Acidität der Lithium-Ionen^[3]. Präparativ ist die LPDE-Lösung sehr nützlich; so konnte beispielsweise gezeigt werden, daß Allylvinylether in diesem Medium glatt eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung eingehen^[4].

Eine überraschend verlaufende Reaktion von *p*-Benzochinon mit Furan in einer LPDE-Lösung zum 2-Furyl-*p*-benzochinon **1**^[5,6] veranlaßte uns, die Allylierung von Chinonen mit Allyltrimethylsilan **3** in diesem Medium zu untersuchen. Die Allylierung von Chinonen ist eine wichtige Reaktion zur Herstellung von biologisch aktiven isoprenoiden Chinonen wie Vitamin E^[7], Vitamin K^[8], Coenzym Q₁^[9] oder Plastochinonen^[10], wobei eine Reihe von Synthesemethoden bereits existieren^[11].

Wir fanden nun, daß die Umsetzung von **2a–d** mit Allyltrimethylsilan **3** in einer 5 M LPDE-Lösung zu den Allylhydrochinonen **4a–e** führt. Erwärmt man **2a** mit **3** in einer 5 M LPDE-Lösung 15 Stunden auf 40 °C, so erhält man in 73 % Ausbeute das Allylhydrochinon **4a**. Daneben wird zu 12 % das nicht allylierte Hydrochinon **5a** gebildet.



Schema 1. a: R¹ = R² = R³ = H; b: R¹ = R³ = H, R² = CH₃; c: R¹ = CH₃, R² = R³ = OCH₃; d: R¹ = H, R²R³ = -CH=CH-CH=CH-; e: R¹ = R² = H, R³ = CH₃; f: R¹ = R³ = C(CH₃)₃, R² = H.

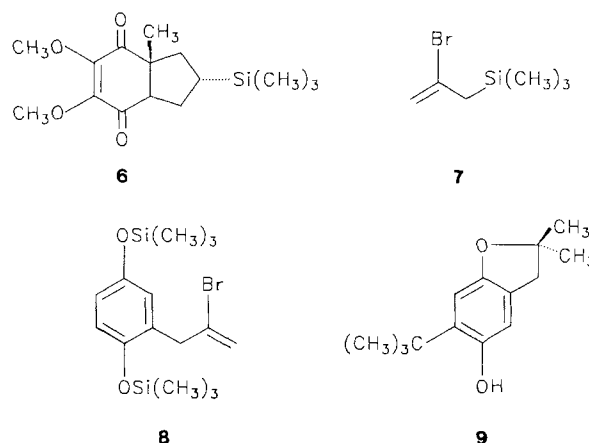
Keine Selektivität zeigte die Reaktion von **2b** mit **3**. Hier entstand 41 % **4e** und 20 % **4b** zu 10 % **5b**. Neben 22 % **4c** und 18 % **5c** erhält man bei der Umsetzung von Coenzym Q₀ **2c**, in einer sehr langsam ablaufenden Reaktion (10 Tage), auch zu 10 % interessanterweise das Indanderivat **6**. Einen beträchtlichen Anteil an Reduktionsprodukt zeigt die Reaktion von Naphthochinon **2d**; so entstand neben 44 % Allylierungsprodukt **4d** auch zu 42 % **5d**. Auf analoge Weise gelingt die Allylierung von **2a** mit dem Allylsilan **7** zu **8** (75 %). Als Nebenprodukt wird auch hier das Reduktionsprodukt **5a** (12.5 %) erhalten.

[*] Prof. Dr. J. Ipaktschi, Dipl.-Chem. A. Heydari
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

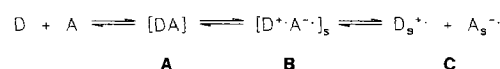
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. H. dankt dem Wissenschaftsministerium, Teheran, Iran, für ein Doktoranden-Stipendium.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**, **4**, **6**, **8** und **9**.

1 : IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 1720, 1370, 910; ¹ H-NMR: δ = 7.6 (s, 1 H), 7.5 (d, 1 H), 7.08 (s, 1 H), 6.78 (s, 2 H), 6.6 (d, 1 H); ¹³ C-NMR: δ = 187.31, 185.29, 146.19, 145.43, 136.54, 136.5, 133.56, 125.56, 118.58, 114.43
4a : ¹ H-NMR: δ = 6.64–6.61 (m, 2 H), 6.56–6.52 (m, 1 H), 5.96–5.85 (m, 1 H), 5.05 (m, 1 H), 5.0 (m, 1 H), 3.25–3.2 (d, 2 H), 0.23 (s, 9 H), 0.21 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 148.95, 147.37, 136.71, 131.29, 121.30, 119.02, 117.75, 115.38, 34.33, 0.26, 0.00
4b : ¹ H-NMR: δ = 6.55 (s, 1 H), 6.52 (s, 1 H), 5.9 (m, 1 H), 5.05–5.00 (m, 2 H), 3.22–3.24 (d, 2 H), 2.1 (s, 3 H), 0.24 (s, 9 H), 0.22 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 147.58, 147.04, 137.25, 128.26, 126.95, 121.03, 120.43, 115.26, 34.15, 16.38, 0.48, 0.41
4c : ¹ H-NMR: δ = 5.9–5.8 (m, 1 H), 4.97–4.9 (m, 1 H), 4.8–4.74 (m, 1 H), 3.77 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 3.3 (m, 2 H), 2.02 (s, 3 H), 0.2 (s, 9 H), 0.18 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 142.84, 142.10, 141.51, 136.35, 124.52, 123.80, 114.32, 60.49, 60.33, 31.01, 12.52, 0.40
4d : ¹ H-NMR: δ = 7.97–7.94 (m, 1 H), 7.88–7.9 (m, 1 H), 7.3–7.4 (m, 2 H), 6.68 (s, 1 H), 6.0–5.9 (m, 1 H), 5.12–5.05 (m, 2 H), 3.49–3.47 (m, 2 H), 0.3 (s, 9 H), 0.28 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 145.56, 142.75, 137.04, 129.07, 127.52, 125.46, 124.59, 124.31, 122.61, 122.55, 115.87, 114.86, 34.59, 0.89, 0.35
4e : ¹ H-NMR: δ = 6.5–6.46 (m, 2 H), 5.9 (m, 1 H), 5.0–5.1 (m, 2 H), 3.26–3.3 (d, 2 H), 2.15 (s, 3 H), 0.23 (s, 9 H), 0.22 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 148.70, 146.12, 136.73, 130.75, 129.04, 119.74, 118.45, 115.56, 34.47, 17.78, 0.67, 0.00
6 : ¹ H-NMR: δ = 4.02 (s, 3 H), 4.01 (s, 3 H), 2.78 (dd, 1 H), 2.55 (dd, 1 H), 2.05 (dd, 2 H), 1.34 (s, 3 H), 1.28 (t, 1 H), 1.19–1.08 (m, 1 H), 0.0 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 198.6, 196.01, 148.51, 148.35, 60.58, 58.36, 56.74, 40.33, 33.21, 24.83, 24.50, –3.28
8 : ¹ H-NMR: δ = 6.65–6.54 (m, 3 H), 5.4 (s, 2 H), 3.6 (s, 2 H), 0.2 (s, 9 H), 0.18 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 148.86, 147.80, 132.05, 128.40, 121.96, 119.04, 117.40, 41.99
9 : ¹ H-NMR: δ = 6.7 (s, 1 H), 6.5 (s, 1 H), 4.46 (br.s, 1 H), 2.95 (s, 2 H), 1.45 (s, 6 H), 1.4 (s, 9 H); ¹³ C-NMR: δ = 152.93, 147.93, 135.90, 124.59, 113.57, 107.74, 86.30, 43.09, 34.64, 29.7, 28.26



Offensichtlich erleichtert die Lewis-Acidität und die sehr hohe Polarität der LPDE-Lösung die Bildung des polaren Komplexes **B** und des Ionenpaares **C** durch einen Elektronenübertragungsschritt, aus dem Chinon/Allylsilan-Charge-Transfer-Komplex **A** (Schema 2)^[12]. Die anschließende C-C-Verknüpfungsreaktion und Silylierung des so gebildeten Hydrochinonderivats mit einem weiteren Mol **3** führt dann zu den Produkten **4** bzw. **8**. Für die Bildung von **6** bei der Sakurai-Reaktion gibt es bereits Beispiele^[13].



Schema 2. D = Donor, A = Acceptor.

Verhindert man wie beim 2,5-Di-*tert*-butylbenzochinon **2f** durch einen sperrigen Substituenten die C-C-Verknüpfung, so erfolgt in Gegenwart von **3** als Elektronendonator auf der Stufe von **B** oder **C**, durch eine Elektronentransfer-Reaktion katalysiert, die Umlagerung zum Benzofuran **9** (45%).

Experimentelles

4a: Zu einer Lösung von 270 mg (2.5 mmol) **2a** in 5 mL einer 5 M Lösung von LiClO_4 in wasserfreiem Diethylether werden 1.2 mL (7.5 mmol) **3** zugesetzt, und die Mischung 15 h bei 40 °C gerührt; anschließend wird mit Pentan verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die GC-Analyse des Rohprodukts zeigt an, daß bei nahezu quantitativem Umsatz 73% **4a** und 12% **5a** vorliegen. Durch fraktionierende Sublimation oder Gaschromatographie wurden **4a** und **5a** analysenrein isoliert.

Eingegangen am 15. Oktober 1991 [Z. 4970]

CAS-Registry-Nummern:

1, 138786-62-4; **2a**, 106-51-4; **2b**, 553-97-9; **2c**, 1005-94-7; **2d**, 130-15-4; **2f**, 2460-77-7; **3**, 762-72-1; **4a**, 138786-03-5; **4b**, 138786-04-6; **4c**, 138786-05-7; **4d**, 138786-06-8; **4e**, 138786-07-9; **5a**, 2117-24-0; **5b**, 78618-53-8; **5c**, 138786-08-0; **5d**, 30432-51-0; **6**, 138786-09-1; **7**, 81790-10-5; **8**, 138786-10-4; **9**, 7622-93-7; LiClO_4 , 7791-03-9; Furan, 110-00-9; Diethylether, 60-29-7.

- [1] a) P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4595; b) Kurze Übersicht: H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1306.
- [2] Die LPDE-Lösung ist bereits anderweitig zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von polaren Reaktionen verwendet worden. Vergleiche: a) S. Winstein, S. Smith, D. Darwish, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5511; b) R. Herter, B. Föhlich, *Synthesis* **1982**, 976; c) R. Braun, J. Sauer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1269; d) Y. Pocker, J. C. Ciula, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4728.
- [3] M. A. Forman, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2761.
- [4] P. A. Grieco, J. D. Clark, C. T. Jagoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5488.
- [5] J. Ipaktschi, A. Heydari, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Alle Verbindungen ergaben korrekte spektroskopische und analytische Daten.
- [7] S. Inoue, K. Saito, K. Kato, S. Nozaki, K. Sato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 2097.
- [8] K. Sato, S. Inoue, K. Saito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 2289.
- [9] S. Inoue, R. Yamaguchi, K. Saito, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *47*, 3098.
- [10] *Naturally Occurring Quinones* (Hrsg.: R. H. Thomson) 3. Aufl., Academic, New York, **1987**.
- [11] S. Araki, N. Katsumura, Y. Butsugan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 7.
- [12] Im UV-Spektrum zeigt Benzochinon mit Allyltrimethylsilan eine Charge-Transfer-Bande bei 280 nm.
- [13] H.-J. Knölker, P. G. Jones, J.-B. Pannek, *Synlett.* **1990**, 429.

Elektrochemische Oxidation von 1-(p-Dimethylaminophenyl)-3,3-dimethyltriazin – cyclovoltammetrischer Nachweis eines Triazen-Radikalkations und -Dikations**

Von Bernhard Gollas und Bernd Speiser*

Professor Anton Rieker zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Oxidation von Aminen^[1] und Hydrazinen^[2] wurden stabile und persistente Radikalkationen als Primärprodukte gefunden. Für Triazine, also Verbindungen mit drei linear verknüpften Stickstoffatomen, gibt es bislang offenbar keine Beispiele, in denen das Einelektronenoxidaionsprodukt eine ausreichende Lebensdauer für den experimentellen Nachweis hat. Die Kenntnis der hypothetischen Triazen-Radikalkationen ist jedoch von Interesse, denn einerseits handelt es sich dabei möglicherweise um die erste Zwischenstufe, die auch beim oxidativen Abbau der cancerogenen Triazine in biochemischen Systemen auftritt, und andererseits werden 1-Aryl-3,3-dimethyltriazine gegen bösartige Melanome eingesetzt^[3]. Umsetzungen an einer Elektrode können oft als Modellreaktion für biochemische Prozesse angesehen werden^[4]. Dennoch ist die anodische Oxidation von Triazen nur wenig untersucht^[5, 6], wobei ein Triazen-Radikalka-

tion als instabile Zwischenstufe formuliert, aber nicht nachgewiesen wurde^[5].

Zur Erzeugung und zur mechanistischen Untersuchung der Reaktivität von Triazen-Radikalkationen haben wir 1-Aryl-3,3-dimethyltriazine **1** an einer Pt-Anode in wasserfreiem Acetonitril mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz oxidiert^[7]. Wir berichten hier über die Einelektronenoxidation der Verbindung **1a** zum Radikalkation $1a^{+\cdot}$, dessen Weiteroxidation zum Dikation $1a^{2+}$ und über die Zerfallsreaktionen von $1a^{+\cdot}$ und $1a^{2+}$. Der Reaktionsmechanismus der Triazine **1b–1h** ist komplizierter.

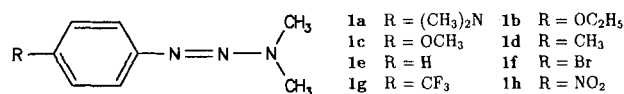


Abbildung 1 zeigt Cyclovoltammogramme von **1a** bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ in den Potentialbereichen -0.9 – $+1.7$ und -0.4 – $+0.8$ V. Die Peaks I und II erfüllen alle Kriterien, die für das Peakpaar eines reversiblen Einelektronentransfers gefordert werden: Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ ist bei ausreichend schnellen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v \geq 0.2 \text{ Vs}^{-1}$) und einem Umschaltpotential $E_s = +0.4$ V annähernd 1, i_p^{I} ist proportional zu \sqrt{v} , die Peakpotentiale E_p^{I} und E_p^{II} sind unabhängig von v (Formalpotential $E^0 = +0.091 \pm 0.001$ V).

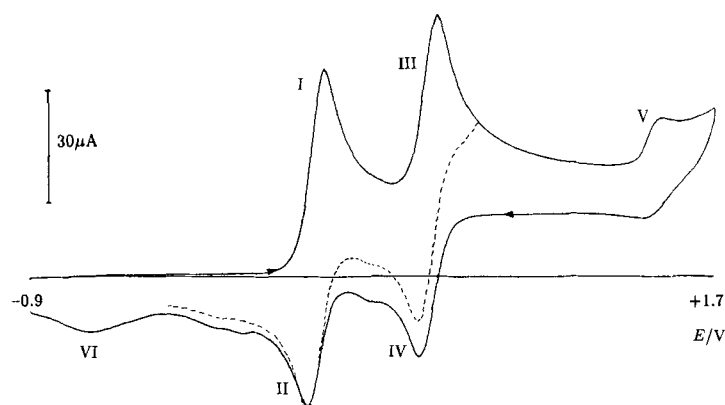


Abb. 1. Cyclovoltammogramm des Triazens **1a** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Elektrode ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 2.16 \times 10^{-3} \text{ M}$) in den Potentialbereichen -0.9 bis $+1.7$ V (—) und -0.4 bis $+0.4$ V (---).

Die Differenz der Peakpotentiale, ΔE_p , ist mit 0.067 V nur wenig gegenüber dem Wert für einen reversiblen Einelektronenübergang erhöht. Coulometrisch findet man hiermit im Einklang $n = 1.0$. Die Potentiale variieren nicht mit der Konzentration des Triazens. Aus dem Peakstrom i_p^{I} berechnet man einen Diffusionskoeffizienten für **1a** in Acetonitril von $D = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Für langsamere Vorschubgeschwindigkeiten wird das Verhältnis der Peakströme i_p^{II} und i_p^{I} kleiner ($E_s = +0.4$ V; $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$: $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}} = 0.96$; $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$: $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}} = 0.82$). Das primär gebildete Triazen-Radikalkation $1a^{+\cdot}$ reagiert auf chemischem Wege weiter.

Voltammogramme im Bereich des ersten Elektronentransfers von **1a** wurden unter Verwendung des Computerprogrammsystems EASIEST (electroanalytical simulation and parameter estimation)^[8] als Funktion von v analysiert. Aus den Peakpotentialen und Peakstromverhältnissen wurde auf Grundlage des EC-Modells (reversibler Elektronenübergang mit anschließender irreversibler Reaktion) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Radikalkations zu

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser, Dipl.-Chem. B. Gollas
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1

[**] Elektrochemie von Triazen, 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.