

the Conference on Molecular-Based Magnets (Hrsg.: K. Itoh, T. Takui, J. S. Miller); M. M. Turnbull, T. Sugimoto, L. K. Thompson, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 644.

- [2] Übersichtsartikel: a) A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, 59, 307; O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 68, 89; *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392; D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 635; c) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 114; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science* **1988**, 240, 40; *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201; J. S. Miller, A. J. Epstein in *New Aspects of Organic Chemistry* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Ohsiro), VCH, New York, **1989**; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; *Adv. Chem. Ser.* **1995**, 245, 161.
- [3] a) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415; b) J. S. Miller, G. T. Yee, J. M. Manriquez, A. J. Epstein in Lit.^[3d], S. 461 (*La Chim. La Ind.* **1992**, 74, 845); c) A. J. Epstein, J. S. Miller in Lit.^[3d], S. 475 (*La Chim. La Ind.* **1993**, 75, 185); d) *Proceedings of Nobel Symposium NS-81 Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [4] J. Zhang, P. Zhou, W. B. Brinckerhoff, A. J. Epstein, C. Vazquez, R. S. McLean, J. S. Miller, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 644, 311.
- [5] G. S. Girolami, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1339.
- [6] **1** kann auch durch Umsetzung von $[FeI_2] \cdot xCH_3CN$ oder $[Fe^{II}(NCMe)_4][B(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4]_2$ mit $[nBu_4N]TCNE$ in CH_2Cl_2 synthetisiert werden.
- [7] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein in *Inorganic Concepts 3: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, **1988**, S. 19, 56–77.
- [8] a) J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge, **1961**, S. 271. b) Wenn das Fe^{II} -Zentrum in einer tetraedrischen Anordnung vorliegt, entsprechen die Abweichungen von der Curie-Weiß-Kurve einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen High-spin- Fe^{II} mit $S=2$ und $[TCNE]^-$ mit $S=1/2$ oberhalb von 240 K ($\theta = -120$ K) und starken ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen 115 und 185 K ($\theta \approx +100$ K).
- [9] Wie bei der Herstellung von $[V(tcne)_3] \cdot y$ Solvens^[3, 4] beobachtet, liefern Reaktionen von $[M^{II}I_2] \cdot x$ MeCN (M = Mn, Fe, Co, Ni) in MeCN magnetische Substanzen, die niedrigere T_c -Werte aufweisen.
- [10] Pulverdiagrammdaten: korrigierte d -Werte [\AA] (normierte Intensität): M = Fe: 7.393 (38), 5.123 (25), 4.425 (100), 3.266 (25), 2.862 (21), 2.462 (21); M = Mn: 7.455 (15), 5.210 (17), 4.470 (100), 3.314 (33), 2.912 (25), 2.494 (23).

α -Silylether als Hydroxymethylanionen-Äquivalente in photoinduzierten radikalischen Elektronentransferadditionen**

Guido Gutenberger, Eberhard Steckhan* und Siegfried Blechert

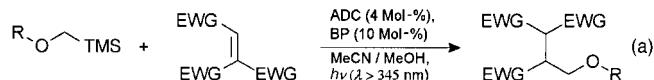
Hydroxymethylanionen-Äquivalente (d¹-Synthone) sind gefragte, umgepolte Synthesebausteine in der Organischen Chemie.^[1] Eine der wenigen erfolgreichen Anwendungen

[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. G. Gutenberger
Kekulé-Institut für Organische Chemie und
Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735683
E-mail: steckhan@uni-bonn.de

Prof. Dr. S. Blechert
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung (I/71748), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.

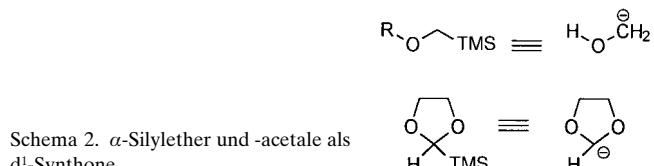
ist die Lithiierung von Carbamat en Gegenwart von (–)-Spartein nach Hoppe.^[2] Eine Alternative ist die Addition von nucleophilen Hydroxy- oder Alkoxyethylradikalen an elektronenarme Doppelbindungen. Die Oxidation von Ethern, z.B. auf elektrochemischem Weg,^[3] liefert zwar im Zuge der Elektronenabgabe mit nachfolgender Deprotonierung die gewünschten Radikale, allerdings lassen sich Ether wegen ihrer hohen Oxidationspotentiale nur schlecht oxidieren. Außerdem werden Alkoxyradikale sofort zu den entsprechenden Carbeniumionen oxidiert. Durch Einführung einer Silylgruppe in α -Position zum Sauerstoffatom lässt sich das Oxidationspotential zwar drastisch absenken,^[4] die Oxidation des nach Silylgruppenabspaltung gebildeten Radikals zum Kation ist aber auch in diesem Fall unvermeidbar. In Anlehnung an unsere Untersuchungen zur Bildung von Aminomethylradikalen^[5] stellen wir hier einen neuen Weg zur Herstellung von Hydroxymethylanionen-Äquivalenten aus α -Silylethern durch photoinduzierte Elektronentransferkatalyse (PET-Katalyse) vor. Nach dieser Methode können geschützte α -Hydroxymethylradikale unter milden,^[6] nicht-oxidierenden Bedingungen hergestellt werden. Eine mehrstufige Alternative zur Bildung von α -Silyloxyalkylradikalen ist die radikalische Brook-Umlagerung von β -Silylalkoxyradikalen, die durch intramolekulare radikalische Cyclisierung von ω -Bromacylsilanen zugänglich sind.^[7]

Bei der von uns entwickelten Methode wird durch Ein-Elektronen-Oxidation intermedien ein α -Silyletherradikalkation erhalten, das unter Fragmentierung die Silylgruppe als Elektrofug abspaltet. Durch Bestrahlung mit UV/Vis-Licht in Gegenwart katalytischer Mengen an 9,10-Anthracendicarbo-nitril (ADC; 4 Mol-%) und Biphenyl (BP; 10 Mol-%) gelang die Addition von α -Silylethern an acceptorsubstituierte Alkene. Auf diesem Weg können γ -acceptorsubstituierte Alkoxy- bzw. Hydroxyverbindungen hergestellt werden (Schema 1).



Schema 1. PET-katalysierte Addition von α -Silylethern an acceptorsubstituierte Alkene. EWG = elektronenziehende Gruppe, Acceptor; TMS = Trimethylsilyl; R = Benzyl, TBDMS, Methyl.

Die verwendeten α -Silylether **1–4** lassen sich als Hydroxymethylanionen-Äquivalente oder, im Fall des 2-Trimethylsilyl-1,3-dioxolans **5**, als Formylanionen Äquivalent einsetzen (Schema 2). Somit entspricht die Reaktion einem neuen, der



Michael-Addition analogen Weg zur direkten Addition von Hydroxymethylgruppen an elektronenarme Doppelbindungen.

Die Additionen wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten α -Silylethern durchgeführt. Methoxymethyltrimethylsilan **1**

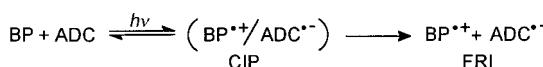
Tabelle 1. Photoinduzierte radikalische Addition von α -Silylethern an elektronenarme Alkene.

α -Silylether	Alken	Produkt [a]	Ausb. [%] d.r.
1	6	11	46 [b]
2	6	12	64 [c] 2:1
3	6	13	25 [b]
4	6	14	42 [c] 1.8:1
4	7	15	38 [b] 2.5:1
4	8	16	42 [b]
4	8	17	55 [c] 2.5:1
4	9	18	20 [b, e, f] –
4	10	19	18 [b, d] 86:14
5	6	20	15 [b, d] 86:14 50 [b] 1.9:1

[a] Alle Verbindungen wurden mit ^{13}C - und ^1H -NMR, MS und HR-MS sowie C,H,N-Analyse charakterisiert. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Ausbeute bestimmt über GC-Eichkurve. [d] Die geringere Ausbeute bei den cyclischen Systemen beruht auf deren erhöhte Polymerisationsneigung. [e] In Gegenwart von CH_3OD . [f] Diastereomerenverhältnis wegen überlappender Signale im NMR-Spektrum nicht bestimmbar.

wurde zunächst erfolgreich als Testverbindung in Additionen mit 2-Cyancrotonsäuremethylester **6** unter Bildung von **11** eingesetzt. Wegen der schwierigen Freisetzung der OH-Gruppe aus dem Methylether wurden alternativ Trimethylsilylmethanol und α -Silylether mit leicht abspaltbaren Schutzgruppen erprobt. Wird ungeschütztes Trimethylsilylmethanol direkt eingesetzt, kann das Additionsprodukt eines Trimethylsilyloxymethylradikals durch GC/MS nachgewiesen werden. Allerdings gelang die Isolierung der Verbindung aufgrund ihrer Instabilität nicht. Ein möglicher Weg zu diesem Produkt besteht darin, daß das unter Elektronentransferka-

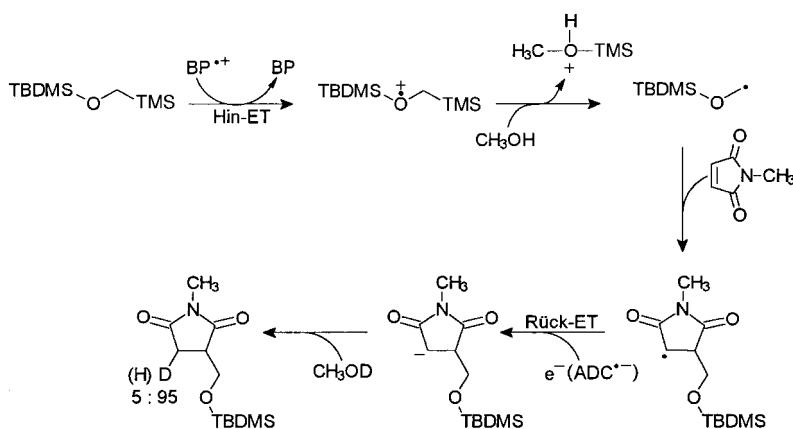
talyse gebildete Radikalkation zunächst am Kohlenstoff- oder Sauerstoffatom deprotoniert wird. Anschließende Brook-Umlagerung^[7, 8] liefert das Trimethylsilyloxymethylradikal. Daraufhin wurde das Reaktionsverhalten von α -Silylethern mit leicht abspaltbaren O-Schutzgruppen wie Trimethylsilyl, *tert*-Butyldimethylsilyl (TBDMS; **4**), Benzyl (**2**) und Triisopropylsilyl (TIPS; **3**) untersucht. Die Verwendung der Trimethylsilylschutzgruppe liefert nach GC/MS-Analyse das gleiche Additionsprodukt, das auch mit Trimethylsilylmethanol erhalten wurde. Eine Isolierung war auch in diesem Fall nicht möglich. Alle anderen α -Silylether liefern die erwarteten Produkte. Gegenüber den acceptorsubstituierten Alkenen **6–10** hat sich besonders der TBDMS-substituierte α -Silylether **4** bewährt. Als Modell für Acylanionen-Äquivalente wurde **5** eingesetzt. Bei cyclischen α -Silylethern und -acetalen liegt eine günstige „In-plane“-Konformation der freien π -Elektronen des Sauerstoffatoms mit der Si-C- σ -Bindung^[4] vor. Dadurch kann die anschließende, lösungsmittelunterstützte Desilylierung beschleunigt werden. Die höhere Ausbeute ist vermutlich auf eine gesteigerte Reaktivität des entstehenden Radikals zurückzuführen (Tabelle 1). Neben den unterschiedlichen O-Schutzgruppen beeinflussen auch die Radikalacceptoren das Reaktionsverhalten. Verwendet man aliphatische, elektronenarme Alkene wie **6**, so entstehen Diastereomere mit nur geringer Selektivität (d.r. = 1.8:1–2.5:1; Tabelle 1). Der Grund dafür ist vermutlich die freie Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung. Geht man zu cyclischen, elektronenarmen Olefinen wie 1,3-Dimethyl-1*H*-pyrrol-2,5-dion **9** oder 3-Methyl-1*H*-pyrrol-2,5-dion **10** über, verläuft die Reaktion diastereoselektiv mit einem *cis/trans*-Verhältnis von 86:14 (Tabelle 1). Bei der Addition entsteht unter kinetischer Kontrolle bevorzugt das *cis*-Produkt. Dieses Verhalten kann auf der Basis des Mechanismus erklärt werden. In einer ET-Löscreaktion zwischen dem primären Elektronendonator BP ($E_{\text{ox}} = 1.98$ V, bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode (SCE)) und photochemisch angeregtem ADC* ($E_{\text{red}}(\text{S}1) = 2.0$ V, vs. SCE)^[9] wird ein Biphenylradikalkation gebildet (Schema 3), das den α -Silylether oxidiert ($E_{\text{ox}} = 1.41$ –1.66 V,



Schema 3. Redox-Photosensibilisierung mit ADC und BP. CIP = Kontakt-Radikalanionenpaar, FRI = freie Radikalionen.

vs. Ag/AgNO_3).^[10] Dabei entsteht durch Ein-Elektronen-Oxidation das Radikalkation des α -Silylethers (Redox-Photosensibilisierung,^[11] Schema 4), das rasch unter Abspaltung der Silylgruppe^[12] und Bildung eines nucleophilen Radikals zerfällt. Dieses wird von elektronenarmen Olefinen abgefangen.

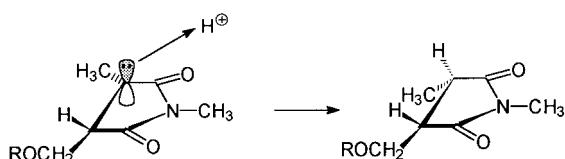
Der Elektronenrücktransfer vom ADC-Radikalanion auf das radikalische Additionsprodukt und die nachfolgende Protonierung des entstandenen Anions schließen den ET-Cyclus ab. Die Frage, ob ein Wasserstoffatom auf das intermediäre Radikal übertragen oder das Carbanion protoniert wird, konnte eindeutig zugunsten der Reaktion über das Anion entschieden werden. Die Aufklärung erfolgte durch Austausch des Methanols gegen CH_3OD : Durch GC/MS-Analyse wurde ein Verhältnis von deuteriertem zu nicht-deuteriertem Produkt von 95:5 erhalten. In Kontrollversu-



Schema 4. Nachweis des Protonierungsschritts über die anionische Zwischenstufe.

chen wurde nachgewiesen, daß unter den Reaktionsbedingungen auf der Stufe des Produkts kein H/D-Austausch stattfindet.

Die festgestellte Diastereoselektivität resultiert offenbar aus der bevorzugten Protonierung des intermediären Carbanions an der sterisch am wenigsten gehinderten Seite unter kinetischer Kontrolle. Die Umsetzung des *cis*-Produkts mit Methanolat in Methanol liefert das thermodynamisch stabile *trans*-Produkt.



Schema 5. Modell der sterischen Verhältnisse bei der Protonierung.

Neben den hier beschriebenen intermolekularen Additionen an elektronenarme Olefine erscheint besonders die intramolekulare Cyclisierung von α -Silylethern mit elektronenarmen Doppelbindungen erfolgversprechend.

Experimentelles

Allgemeine Reaktionsbedingungen für PET-Reaktionen: In einem Schlenk-Gefäß mit Kühlmantel werden die α -Silylether **1–5** in Acetonitril/Methanol (2/1) mit ADC (4 Mol-%) und BP (10 Mol-%) gelöst. Die elektronenarmen Olefine **6** und **7**, jeweils gelöst in 3 mL CH₃CN, werden direkt, **8–10** langsam während der Belichtung zugetropft. Als Lichtquelle dient eine 450-W-Xenonbogenlampe mit Wellenlängenfilter ($\lambda > 345$ nm). Die Lösung wird vor und während der Belichtung mit Argon ent gast und durch Wasserkühlung temperiert.

11 (analog für **12–15** und **20**): 350 mg (2.9 mmol) **1**, 543 mg (4.3 mmol) **6**, 45 mg BP und 7 mg ADC werden in 20 mL Acetonitril und 10 mL Methanol gelöst und 11 h belichtet. Im Verlauf der Reaktion werden zweimal, nach jeweils 3–4 h, 10 mg ADC (insgesamt 27 mg) zugefügt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und nach zweimaliger säulenchromatographischer Trennung an Flash-Kieselgel (1. Trennung: Essigsäureethylester/n-Heptan, 1/5; $R_f = 0.31$; 2. Trennung: Petrolether/Dichlormethan, 2:1; $R_f = 0.1$) erhält man 228.5 mg (46%) eines gelblichen Öls. Die sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum auftretende Signalverdopplung weist auf Diastereomere hin. Die Signale der Diastereomere sind im folgenden jeweils durch einen Schrägstrich voneinander getrennt. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.98/1.05$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 2.45–2.6 (m, 1H), 3.18–3.22 (1H), 3.25/3.3 (s, 3H), 3.31–3.4 (m, 1H), 3.51/3.9 (d, $J =$

4.2 Hz, 1H), 3.73/3.75 (s, 3H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.9/14.9$, 34.6/35.1, 40.2/41.3, 53.1/53.3, 58.9/59.0, 74.0, 114.8/115.4, 166.2/166.6; MS (70 eV, EI): m/z (%): 171 (1) [M⁺], 140 (7), 109 (7), 72 (58), 45 (100); HR-MS (EI): ber. für (C₈H₁₃NO₃): 171.0895, gef.: 171.0890; C,H,N-Analyse: ber. für C₈H₁₃NO₃: C 56.13, H 7.65, N 8.18; gef.: C 56.40, H 7.83, N 7.64.

18 (analog für **16**, **17** und **19**): 348 mg (1.6 mmol) **4**, 21.8 mg (0.09 mmol) ADC und 24.6 mg (0.16 mmol) BP werden in 20 mL Acetonitril und 10 mL Methanol gelöst. Zu der Reaktionslösung werden langsam 300 mg (2.4 mmol) **9**, gelöst in 3 mL CH₃CN, getropft, dann wird die Reaktionsmischung 18 h belichtet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und nach säulenchromatographischer Trennung an Flash-Kieselgel (Cyclohexan/Essigsäureethylester, 10/1; $R_f = 0.05$) erhält man 115 mg (18%) eines gelblichen Öls. Die Daten beziehen sich auf das *cis*-Additionsprodukt. Die relative Konfiguration wurde durch NOE-NMR-Experimente aufgeklärt. ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.11$ (s, 3H), -0.09 (s, 3H), 0.70 (s, 9H), 1.26 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 2.76–2.85 (m, 2H), 2.88 (s, 3H), 3.42–3.45 (dd, $J = 10.0$, 2.0 Hz, 1H), 3.86–3.89 (dd, $J = 10.0$, 3.2 Hz, 1H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 181.1$, 179.0, 60.4, 47.1, 37.6, 26.0, 25.1, 18.3, 9.7, -5.2 , -5.3 ; MS (70 eV, EI): m/z (%): 270 (1) [M⁺–H], 256 (41), 214 (100), 156 (4), 129 (4), 75 (14); HR-MS (EI): ber. (C₁₂H₂₂NO₃Si, M⁺–15): 256.1368, gef.: 256.1371; C,H,N-Analyse: ber. für C₁₂H₂₂NO₃Si · 1/6H₂O: C 57.53, H 9.28, N 5.16; gef.: C 56.99, H 9.26, N 5.27.

Eingegangen am 12. September 1997 [Z10916]

Stichwörter: Elektronentransfer • Photochemie • Radikal-Ionen • Silicium

- [1] J. E. Saavedra in *Umpoled Synthons* (Hrsg.: T. A. Hase), Wiley, New York, **1987**.
- [2] P. Somerfield, D. Hoppe, *Synlett* **1992**, 764; W. Guarneri, M. Grehl, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1734.
- [3] K. D. Ginzel, E. Steckhan, D. Degner, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5797; T. Shono, Y. Matsumura, O. Onomura, Y. Yamada, *Synthesis* **1987**, 1099.
- [4] J. Yoshida, T. Maekawa, T. Murata, S. Matsunaga, S. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1962; J. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 170, 39.
- [5] E. Meggers, E. Steckhan, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2137.
- [6] M. A. Brumfield, S. L. Quillen, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6855.
- [7] Y. M. Tsai, K.-H. Tang, W.-T. Jiaang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7767; D. P. Curran, W.-T. Jiaang, M. Palovich, Y.-M. Tsai, *Synlett* **1993**, 403.
- [8] J. M. Harris, I. MacInnes, J. C. Walton, B. Maillard, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, C25.
- [9] Reduktionspotentiale der wichtigsten Sensibilisatoren: H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1992**, 163, 131; S. L. Murov, J. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York **1993**.
- [10] G. Guttenberger, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1996**; siehe auch Lit.^[4].
- [11] S. Tazuke, N. Kitamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 515; T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4499.
- [12] J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8973.