

be von 5 mmol (1) und 0.535 g (5 mmol) 2,6-Dimethylpyridin oder 0.5 g (6 mmol) NaHCO<sub>3</sub> entfärbt sich zunächst die Lösung. Nach Wiederauftreten der Farbe des Radikalkations und vollständiger Umsetzung (GC-Kontrolle) von (1) (Verbrauch von ca. 0.020 F) wird die Elektrolyse beendet.

Eingegangen am 11. Juni 1979 [Z 312a]

- [1] 7. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: W. Schmidt, E. Steckhan, J. Electroanal. Chem., 101, 123 (1979).  
 [2] W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 90, 717 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 673 (1978).  
 [3] W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 91, 851 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).  
 [4] W. Schmidt, E. Steckhan, Chem. Ber., im Druck.  
 [5] Mechanistische Einzelheiten siehe [2].  
 [6] Für (2a) und (2b): Acetonitril (Merck), 0.3–0.5% Wassergehalt; für (2c): Acetonitril (Merck, UVASOL), 0.03% Wassergehalt.  
 [7] Handbook of Chemistry and Physics. 53. Aufl. Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1972.  
 [8] R. L. Wear, J. Am. Chem. Soc. 73, 2390 (1951).

## Selektive Deblockierung geschützter primärer und sekundärer Hydroxyfunktionen durch homogene Elektronenübertragung<sup>[1]</sup>

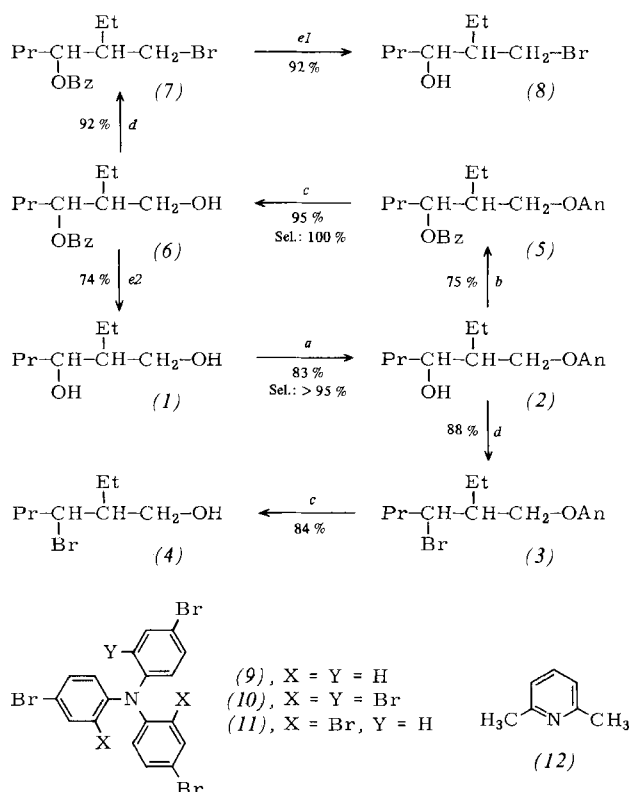
Von Werner Schmidt und Eberhard Steckhan<sup>[\*]</sup>

Benzylether<sup>[2]</sup> und *p*-Methoxybenzylether-Schutzgruppen<sup>[3]</sup> lassen sich oxidativ abspalten, wenn man unterschiedlich substituierte Triarylamin-Radikalkationen als Elektronenüberträger verwendet. Dank der problemlosen internen elektrochemischen Regeneration des Reagens genügen katalytische Mengen an Triarylamin. Die *p*-Methoxybenzylether-Gruppe wird mit dem Radikalkation von Tris(*p*-bromphenyl)amin (9) abgespalten<sup>[3]</sup>, während die Benzylether-Funktion davon nicht angegriffen wird. Die Benzyletherspaltung gelingt dagegen mit den Radikalkationen der Amine (10)<sup>[2]</sup> und (11)<sup>[2]</sup>. Wir nutzten dieses Verhalten jetzt zur gezielten Funktionalisierung und selektiven Freisetzung primärer und sekundärer Hydroxyfunktionen.

Diese neue Methode ist insbesondere für reduktionslabile Verbindungen eine bequeme und effektive Alternative zur gezielten Blockierung/Deblockierung primärer und sekundärer Hydroxyfunktionen durch kathodische Spaltung eines 10-Oxo-9-phenyl-9,10-dihydro-9-anthrylethers neben einem substituierten Benzylether<sup>[4]</sup>.

In Schema 1 wird die Wirksamkeit der Methode am Beispiel der selektiven Bromierung der primären und sekundären OH-Gruppe in 2-Ethyl-1,3-hexandiol (1) demonstriert. Die Reaktionsfolge *a*, *b*, *c* wurde auch mit 1,3-Butandiol verwirklicht: Die Ausbeuten (Selektivitäten) betrugen 75 (90), 69 bzw. 90% (100%).

Da die oxidative Benzyletherspaltung durch homogene Elektronenübertragung sowohl mit molaren Mengen an Triarylamin-Radikalkation (Verfahren 1)<sup>[2,3]</sup> als auch mit katalytischen Mengen an Triarylamin und interner elektrochemischer Erzeugung und Regeneration des Radikalkations (Verfahren 2, indirekte Elektrolyse)<sup>[2,3]</sup> zu vergleichbar guten Ergebnissen führt, wurde für jeden Schritt jeweils nur ein Verfahren angewendet. Aus (1) konnte auf diese Weise 3-(Brommethyl)-4-heptanol (8) in einer isolierten Ausbeute von 50% über fünf Stufen isomerenrein hergestellt werden. 3-Brom-2-ethyl-1-hexanol (4) erhielten wir in 61% Ausbeute über drei



Schema 1. Selektive Bromierung primärer und sekundärer Hydroxygruppen am Beispiel von (1). Angegeben sind isolierte Ausbeuten. An = *p*-Methoxybenzyl, Bz = Benzyl, Et = Ethyl, Pr = *n*-Propyl. Reaktions Schritte *a*–*e* siehe Arbeitsvorschrift.

Stufen. Zum Vergleich: Bei der Umsetzung von (1) mit einfach molaren Mengen an Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub> entsteht ein 1:1-Gemisch der Bromalkohole (4) und (8) in einer Ausbeute von 93% sowie 5% Dibromverbindung. Bei diesen Bromalkoholen versagten alle Trennversuche.

Die vollständig selektive Abspaltung der *p*-Methoxybenzylether- neben der Benzylether-Schutzgruppe bietet besonders für die Kohlenhydratchemie neue Möglichkeiten. Andere Methoden zur Spaltung sind wesentlich weniger oder sogar nicht selektiv. Beispielsweise führt die direkte anodische Oxidation<sup>[5]</sup> von (5) trotz Potentialkontrolle neben der Spaltung des *p*-Methoxybenzylethers auch zur Benzyletherspaltung. Außerdem wird die Anode passiviert, die Ausbeuten sind gering, und die Produkte enthalten viele Verunreinigungen<sup>[6]</sup>.

### Arbeitsvorschrift<sup>[8]</sup>

(2) aus (1) (Schritt *a*): Zu einer Lösung von 14.62 g (100 mmol) (1) in 100 ml wasserfreiem Dioxan fügt man 2.3 g (100 mmol) Na und erhitzt (Rückfluß, Rühren) 4 h auf 100 °C. Nach Abkühlen auf 30 °C werden 17.16 g (110 mmol) Anisylchlorid langsam zutropft. Man versetzt mit Wasser, neutralisiert mit 2N HCl, extrahiert dreimal mit Ether und trocknet die Etherphase über MgSO<sub>4</sub>. Kugelrohrdestillation bei 120 °C/0.05 Torr ergibt 21.9 g (83%) (2). Die Selektivität beträgt laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mindestens 95%.

(5) aus (2) (Schritt *b*): 9.32 g (35 mmol) (2) läßt man mit NaH in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) und Benzylchlorid nach <sup>[5c]</sup> reagieren. Kugelrohrdestillation bei 140 °C/0.05 Torr ergibt 9.29 g (75%) (5).

(6) aus (5) und (4) aus (3) (Schritt *c*): 0.99 g (3 mmol) (5) bzw. 1.65 g (5 mmol) (3) werden mit 0.48 g (1 mmol) (9) und 0.321 g (3 mmol) bzw. 0.535 g (5 mmol) (12) nach <sup>[3]</sup>, Verfahren 2, umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation erhält man 0.67 g (95%) (6) bzw. 0.87 g (84%) (4). Gaschromatographi-

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

sche und spektroskopische Selektivitätskontrolle zeigen, daß die Benzyletherfunktion in (6) vollständig erhalten geblieben ist.

(7) aus (6) und (3) aus (2) (Schritt d): 0.43 g (2 mmol) (6) bzw. 1.33 g (5 mmol) (2) werden mit  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  in wasserfreiem DMF nach <sup>[7]</sup> bromiert. Kugelrohrdestillation ergibt 0.55 g (92%) (7) bzw. 1.45 g (88%) (3).

(8) aus (7) (Schritt e1): 0.48 g (1.6 mmol) (7) werden nach <sup>[2]</sup>, Verfahren 1, mit 8.4 g (8 mmol) (10)  $^-\text{SbCl}_6^-$  und 0.5 g (6 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  gespalten. Kugelrohrdestillation führt zu 0.31 g (92%) (8).

(1) aus (6) (Schritt e2): 0.24 g (1 mmol) (6) werden nach <sup>[2]</sup>, Verfahren 2, mit 0.064 g (0.1 mmol) (11) und 0.107 g (1 mmol) (12) gespalten. Kugelrohrdestillation ergibt 0.11 g (74%) (1).

Eingegangen am 11. Juni 1979 [Z 312b]

- [1] 8. Mitteilung über indirekte elektrochemische Prozesse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: [2].
- [2] W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 91, 850 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).
- [3] W. Schmidt, E. Steckhan, Angew. Chem. 90, 717 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 673 (1978).
- [4] H. J. Schäfer, C. van der Stouwe, Tetrahedron Lett. 1979, 2643.
- [5] Direkte anodische Oxidation von Benzylethern siehe a) L. L. Miller, J. F. Wolf, E. A. Mayeda, J. Am. Chem. Soc. 93, 3306 (1971); b) E. A. Mayeda, L. L. Miller, J. F. Wolf, ibid. 94, 6811 (1972); c) S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi, M. Reitano, J. Org. Chem. 40, 1356 (1975); d) S. Czernecki, G. Gorson, Tetrahedron Lett. 1978, 4113.
- [6] W. Schmidt, E. Steckhan, unveröffentlicht.
- [7] G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein, B. C. Chung, J. Am. Chem. Soc. 86, 964 (1964).
- [8] Alle Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte (C, H (Br)) sowie passende IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren.

## Verpuffung von Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat

Von Horst Jäger, Johann Lütolf und Max W. Meyer<sup>[\*]</sup>

Bei der Herstellung von Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat (1) nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeitsvorschrift<sup>[1]</sup> ereignete sich in unserem Laboratorium während der Trocknung der kristallinen Verbindung bei 80 °C/1 Torr eine Explosion.

Die Angaben von Schäfer et al.<sup>[1]</sup> über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit (1) konnten wir experimentell bestätigen, die Angaben über die thermische Stabilität und Schlagfestigkeit dieses Reagens stehen jedoch im Widerspruch zu unseren Befunden.

Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat zersetzt sich beim Erwärmen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 °C/min im geschlossenen Probengefäß (Mettler Thermoanalyzer TA 2000) brisant bei ca. 120 °C, wobei etwa – 350 kJ/mol an Wärme frei werden. Auch bei tieferen Temperaturen, hier aber erst nach Ablauf einer von der Temperatur abhängigen Induktionszeit (autokatalytische Zersetzung), zerfällt die Verbindung – z. B. Mengen von 2 g (1) im offenen Gefäß unter Selbstentzündung nach 14 h bei 60 °C oder schon nach 28 min bei 90 °C. Bei 50 °C konnte in 92 h keine meßbare Exothermie beobachtet werden.

Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat ist schlagempfindlich (Schlagklasse 3; 49 Nm).

Es wird empfohlen, Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat nicht auf Vorrat herzustellen und beim Trocknen im Vakuum Raumtemperatur nicht zu überschreiten<sup>[2]</sup>.

[\*] Dr. H. H. Jäger, J. Lütolf, Dr. M. W. Meyer  
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel (Schweiz)

Eingegangen am 12. Juni 1979 [Z 298a]

- [1] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, Angew. Chem. 91, 77 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 68 (1979).
- [2] Vgl. auch H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, Angew. Chem. 91, 852 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).

## Zur Stabilität von Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat

Von H.-Jürgen Schmidt und Hans J. Schäfer<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem haben wir über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen sowie von Ethern mit Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat (1) berichtet<sup>[1]</sup>. Kristallines (1) ist weniger stabil, als wir aufgrund unserer Beobachtungen – unempfindlich gegen Hammerschlag, beständig bei 5 min Erhitzen auf 100 °C – annahmen<sup>[1]</sup>. Wir bestätigen die Angaben von Jäger et al.<sup>[2]</sup> über die thermische Empfindlichkeit und die geringe Schlagfestigkeit und schließen uns den Empfehlungen<sup>[2]</sup> über den Umgang mit diesem Reagens an.

Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat zersetzt sich brisant nach 7 min bei 100 °C und verpufft nach 25 min bei 90 °C oder 90 min bei 80 °C. Bei der thermischen Zersetzung in der Stahlhülle (Stahlhüllenverfahren nach Bundesanstalt für Materialforschung, Düse: 2 mm) wird diese zerlegt<sup>[3]</sup>. Das violette Salz (1) ist gegen harten Schlag empfindlich (30 Nm)<sup>[3]</sup>.

300 g Benzyl(triethyl)ammoniumpermanganat, hergestellt aus Benzyl(triethyl)ammoniumchlorid<sup>[4]</sup>, umkristallisiert bis zur Schmelzpunktkonstanz (Fp = 198–199 °C, aus Ethylacetat/Methanol) und handelsüblichem Kaliumpermanganat, wurden von uns 1 Woche bei 40 °C über Sicapent (Merck) getrocknet.

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 298b]

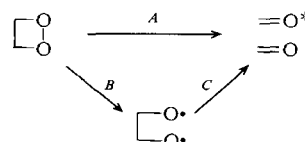
[\*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. H.-J. Schmidt  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [1] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, Angew. Chem. 91, 77, 78 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 68, 69 (1979).
- [2] H. H. Jäger, J. Lütolf, M. W. Meyer, Angew. Chem. 91, 852 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).
- [3] Für die Messungen danken wir Dr. M. Klüsch, Dynamit-Nobel AG, Leverkusen-Schleibbusch.
- [4] S. D. Ross, M. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc. 79, 6547 (1957).

## Herstellung und Chemilumineszenz von cis-1,2-Cyclobutylendinitrit<sup>[\*\*]</sup>

Von Nobutaka Suzuki<sup>[\*]</sup>

Für die Chemilumineszenz einfacher 1,2-Dioxetane sind zwei Möglichkeiten vorgeschlagen worden: der konzertierte (Weg A) und der schrittweise (Radikal-)Mechanismus (Weg B, C)<sup>[1]</sup>.



[\*] Dr. N. Suzuki  
Chemistry Department, Faculty of Engineering  
Mie University, Tsu 514 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde am Department of Chemistry der Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218 (USA), ausgeführt und vom US Public Health Service (Grant GM 19488) unterstützt. Prof. E. H. White dankt ich für Diskussionsbeiträge und der Naito Foundation für ein Reisestipendium.