

Selektive Blockierung von primären oder sekundären Hydroxylgruppen mit elektroaktiven Schutzgruppen¹⁾

Claus van der Stouwe und Hans J. Schäfer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orleans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 8. Juli 1980

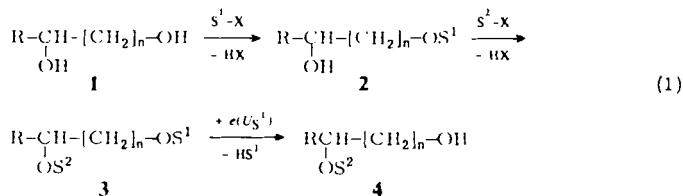
In Diolen wie **17** wird zunächst die primäre OH-Gruppe mit einer kathodisch abspaltbaren Schutzgruppe (\rightarrow **18**), danach die sekundäre mit einer zweiten Gruppe geschützt (\rightarrow **19**), die bei negativerem Potential abspaltbar ist. Potentiostatische Elektrolyse setzt nur die primäre Hydroxylgruppe frei. Als Schutzgruppen waren der Tritylon- (= 9,10-Dihydro-10-oxo-9-phenyl-9-anthracenyl-) und 4-Cyanbenzylrest geeignet. Mit Hilfe dieser Schutzgruppenkombination wurde 1-Dodecyloxy-3-octadecyloxy-2-propanol (**27**) ausgehend von 1,2-O-Isopropylidenglycerin (**21**) dargestellt.

Selective Blocking of Primary or Secondary Hydroxyl Groups with Electroactive Protecting Groups¹⁾

In a diol such as **17**, at first the primary OH-group is blocked with an electroactive protecting group (\rightarrow **18**). Then the secondary OH-group is protected with a second group (\rightarrow **19**), that is reduced at more negative potentials. Controlled potential electrolysis selectively deblocks the primary OH-group. As protecting groups the tritylone (= 9,10-dihydro-10-oxo-9-phenyl-9-anthracenyl-) and 4-cyanobenzyl residue were suitable. With the help of a combination of these groups 1-dodecyloxy-3-octadecyloxy-2-propanol (**27**) was prepared starting with 1,2-O-isopropylidene-glycerol (**21**).

Alkohole lassen sich durch zahlreiche Schutzgruppen²⁾ gegen Veretherung, Dehydratisierung, Veresterung oder Oxidation schützen. Einige dieser Schutzgruppen lassen sich elektrochemisch³⁾, entweder anodisch, z. B. die Benzyl-⁴⁾ und die Hydrochinongruppe⁵⁾, oder kathodisch, z. B. der Phenacyl-⁶⁾, der Fluorenyl-⁷⁾, der Trihaloethoxycarbonyl-⁸⁾, der Phenylsulfonyl-⁹⁾ oder der Benzylrest¹⁰⁾, abspalten.

Hier soll versucht werden, mit chemoselektiven, kathodisch bei verschiedenen Potentialen abspaltbaren Schutzgruppen in einem Diol entweder die primäre oder die sekundäre OH-Gruppe zu blockieren. Dazu wird im Diol **1** die primäre OH-Gruppe selektiv mit der Schutzgruppe S¹ zu **2** umgesetzt, in dem dann nur die sekundäre OH-Gruppe funktionalisierbar ist. **2** wird mit einer



Chem. Ber. 114 (1981)

weiteren Schutzgruppe S^2 , die bei kathodischerem Potential als S^1 reduziert wird, in **3** umgewandelt. Potentiostatische Elektrolyse beim Potential von S^1 (U_{S1}) liefert **4**, das selektiv nur an der primären OH-Gruppe umgesetzt werden kann.

Der 2,2,2-Trihaloethoxycarbonylrest ($X_3C-CH_2-O-CO-$) läßt sich abhängig von X bei verschiedenen Potentialen abspalten⁸⁾ ($X = Cl - 1.65$ V gegen gKE; $X = Br$ etwa -0.7 V¹¹⁾). Über die Chemoselektivität der Acylierung war bisher nichts bekannt. Wir fanden, daß in einem n-/sek. Butanol-Gemisch ($5^\circ C$ in CCl_4), katalysiert durch Pyridin oder 2,6-Lutidin, der primäre Alkohol nicht selektiv mit Tribrom- oder Trichlorethoxycarbonylchlorid umgesetzt werden kann. Dies gelingt jedoch in Gegenwart von *N,N*-Diethylanilin, dabei ist nach 119 h n-Butanol zu 95%, *sek*-Butylalkohol aber nur zu 5% verestert. Dirole reagieren jedoch unbefriedigend. 1,2-Propanediol liefert überwiegend das Carbonat; mit 1,4-Pentandiol läßt sich das an der primären OH-Gruppe acylierte Diol zwar mit 45% Ausbeute als instabiles Produkt isolieren, bei der Veresterung der zweiten OH-Gruppe mit Trichlorethoxycarbonylchlorid in Pyridin entsteht jedoch ein komplexes Produktgemisch. Damit scheidet der Trihaloethoxycarbonylrest für die selektive Blockierung von Diolen aus.

Arylsulfonylchloride können chemoselektiv mit primären OH-Gruppen¹²⁾ zu Sulfonsäureestern reagieren, die sich kathodisch in Ausbeuten zwischen 73 und 95% zu Alkohol und Sulfinat spalten lassen⁹⁾. Es gelang uns jedoch nicht, deren Reduktionspotential durch Substituenten am Phenylring für eine potentielselektive Spaltung ausreichend zu ändern (Tab. 1).

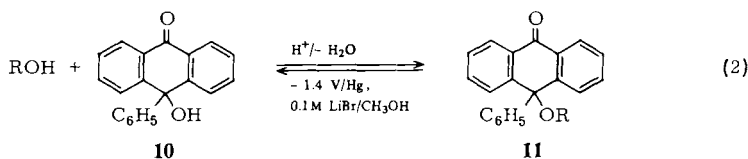
Tab. 1. Peakpotentiale aus der Wechselstrompolarographie einiger Sulfonsäureester

Sulfonsäureester ^{a)}	Peakpotential ^{b)}
Cholesteryl- <i>p</i> -toluolsulfonat (5)	-2.25 V
Cholesteryl-4-methoxybenzolsulfonat (6)	-2.33 V
Cholesteryl-benzolsulfonat (7)	-2.28 V
Cholesteryl-4-nitrobenzolsulfonat (8)	-0.58; -0.84; -2.20 V
Cholesteryl-methansulfonat (9)	keine Reduktion

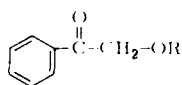
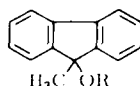
a) $10^{-3} - 10^{-4}$ M in 0.1 M ethanolischer Tetraethylammoniumbromid-Lösung an einer Hg-Tropf-elektrode. - b) Gemessen gegen wäßr. Ag/AgCl-Elektrode.

Die präparative Elektrolyse von **5** bzw. **6** bei -2.3 V (ungeteilte Zelle, 0.1 TBA · BF_4 in Ethanol, Hg-Kathode) liefert 92 bzw. 92.7% Cholesterin^{9b)}; **8** und **9** werden unter den gleichen Bedingungen nicht gespalten, vermutlich wird in **8** die NO_2 - zur NH_2 -Gruppe reduziert. Daß der Potentialunterschied von 80 mV zwischen **5** und **6** für eine selektive Spaltung nicht ausreicht, zeigt die präparative Elektrolyse eines 1 : 1-Gemisches von **5** und **6**, bei der **5** und **6** gleich schnell umgesetzt werden. Damit scheidet auch die hier untersuchten unterschiedlich substituierten Benzolsulfonylgruppen für die selektive Blockierung von Diolen aus.

Als weitere Schutzgruppe interessierte uns der von *Barnett*¹³⁾ eingeführte Tritylonrest (Tro). Zur Blockierung wird der Alkohol protonenkatalysiert mit 10-Hydroxy-10-phenylanthron (**10**) zu **11** verethert.



Primäre Alkohole reagieren dabei in 85–95proz., sekundäre in 55–60proz. Ausbeute zu **11**. In der Reaktivität gleichen sie den Tritylethern, sind aber säurestabiler als diese¹³⁾. Die Tritylongruppe muß bisher unter Wolff-Kishner-Bedingungen bei 200 °C abgespalten werden, so daß ihre Anwendung auf thermo- und basenstabile Substrate beschränkt ist. Die kathodische Abspaltung erschien möglich, da **11** strukturell den Phenacyl- (**12**) bzw. den 9-Methyl-9-fluorenylethern (**13**) ähnelt, die elektroaktiv sind^{6,7)}.

**12****13**

Tatsächlich zeigen cyclische Voltammogramme Peakpotentiale um -1.3 V (gesätt. Ag/AgCl-Elektrode, Tab. 2), und präparativ lassen sich aus **11** in geteilter Zelle bei -1.4 V an einer Quecksilberkathode die Alkohole in Ausbeuten von 78–85% freisetzen (Gleichung (2), Tab. 2). Dabei wird bei Raumtemperatur, in neutraler Lösung und nicht zu negativen Potentialen elektrolysiert, d. h. unter schonenden Bedingungen, bei denen im Gegensatz zur bisherigen Deblockierung zahlreiche funktionelle Gruppen stabil sind.

Tab. 2. Tritylonether **11**: Reduktionspotentiale und Alkoholausbeuten bei der kathodischen Spaltung

Tritylonether	Reduktionspotential (V) ^{a)}	Alkohol	Ausb. (%)
n-Butyltritylonether	-1.28	n-Butanol	84
n-Octyltritylonether	-1.28	n-Octanol	84
n-Decyltritylonether	-1.28	n-Decanol	81
Cyclohexyltritylonether	-1.30	Cyclohexanol	84
Cholesteryltritylonether	-1.30	Cholesterol ^{b)}	75

^{a)} Gemessen bei Raumtemp. am hängenden Hg-Tropfen gegen Ag/AgCl (Durchfahrsgeschwindigkeit 0.1 V/s) an 10^{-2} M Lösungen in 0.1 M Lithiumbromid/Methanol. – ^{b)} Die Konfiguration des eingesetzten Cholesterols war nach der Spaltung voll erhalten.

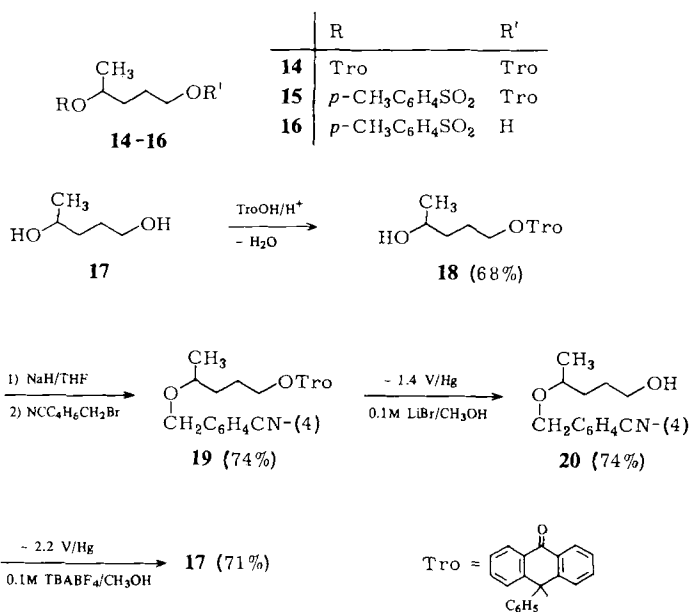
Als zweites Hauptprodukt der Tritylonetherspaltung wurde **10** in etwa äquimolaren Mengen isoliert, was zunächst auf einen nicht elektrochemischen Reaktionsverlauf schließen läßt. Ein Kontrollversuch zeigt aber, daß **11** nur bei Stromfluß gespalten wird. Möglicherweise wird das kathodisch gebildete 10-Phenylanthron bei der Aufarbeitung zu **10** reoxidiert, wie es ähnlich bei der kathodischen Spaltung von **13** zu Alkohol und 9-Methyl-9-fluorenol geschieht⁷⁾.

Für die selektive Blockierung eines Diols wollten wir den Tritylon- ($E_p = -1.3$ V) mit dem Tosylrest ($E_p = -2.25$ V) kombinieren. Dazu wurde 1,4-Pentandiol (**17**) mit **10** in Methylenechlorid zu 68% 5-Tritylonoxy-2-pentanol (**18**) verethert, als Nebenprodukt entstanden 16% 1,4-Ditri-

lonoxypentan (**14**). **18** reagiert bei -5 bis -10°C mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin zu 83% 4-(*p*-Tolylsulfonyloxy)-1-(tritylonoxy)pentan (**15**)¹⁴. Bei 60°C entstehen unter sonst gleichen Bedingungen 47% 4-Chlor-1-(tritylonoxy)pentan in einer nucleophilen Substitution des Tosylates durch das Chlorid-Ion¹⁵. **15** zeigt voltammetrisch zwei Peakpotentiale bei -1.32 (Tro-) und -2.21 V (Tosylgruppe). Die präparative Elektrolyse bei -1.4 V liefert allerdings 7 Produkte, von denen keines die typischen Sulfonsäureesterbanden im IR-Spektrum ($\nu = 1180, 1360\text{ cm}^{-1}$) zeigte. Damit scheint das erwartete 4-(*p*-Tolylsulfonyloxy)-1-pentanol (**16**) bei dieser Reaktion nicht entstanden zu sein. Daß sich Tritylonether grundsätzlich neben Sulfonsäureestern spalten lassen, wird durch Elektrolyse eines Gemisches von *n*-Decyltritylonether und *n*-Butyltosylat bei -1.4 V gezeigt; sie liefert 80% Decanol und 81% **10**, das gesamte *n*-Butyltosylat wird zurückgewonnen. Der negative Befund mit **15** ließe sich durch eine intramolekulare Oxetanbildung¹⁶ nach Abspaltung der Tritylgruppe deuten.

Um diese unerwünschte Reaktionsmöglichkeit zu unterbinden, wurde der Tritylonrest mit einer schlechten Abgangsgruppe, die jedoch elektroaktiv ist, kombiniert. Dazu bietet sich der 4-Cyanbenzylrest^{3,10c} mit einem Spaltungspotential von -2.2 V an, das damit noch nicht extrem negativ, aber doch genügend verschieden von dem der Tritylgruppe ist.

1,4-Pentandiol (**17**) wird säurekatalysiert in den Tritylonether **18** übergeführt, der anschließend an der sek. OH-Gruppe mit dem 4-Cyanbenzylrest zu 74% **19** verethert wird. Dieses läßt sich bei -1.4 V an der prim. OH-Gruppe zu 74% **20** deblockieren. Der 4-Cyanbenzylrest wird anschließend bei -2.2 V zu **17** abgespalten.

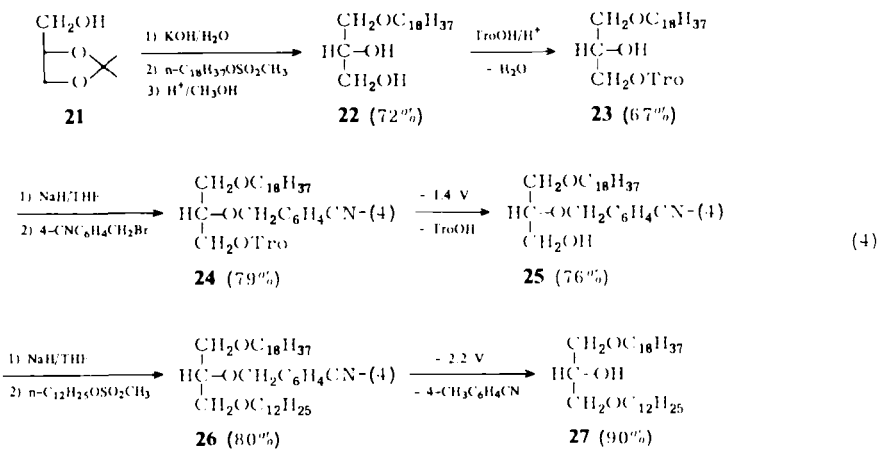


(3)

Im Verlauf dieser Reaktion ist entweder die primäre (in **20**) oder die sekundäre OH-Gruppe (in **18**) ungeschützt.

Die hier beschriebene Schutzgruppenkombination bietet eine Möglichkeit zur Darstellung von 1,3-Di-*O*-alkyllipiden mit unterschiedlichen Alkylresten. Die bisher be-

kannten Synthesen sind auf die Darstellung von Derivaten mit identischen Alkylresten^{17,18)} oder 1,2-Di-*O*-alkylglycerine¹⁹⁾ beschränkt. Radioaktiv markierte 1,3-Di-*O*-alkylglycerine werden zum Studium der Fettresorption verwendet²⁰⁾. Durch Alkylierung von 1,2-*O*-Isopropylidenglycerin (**21**) mit Octadecylmesylat und anschließende Abspaltung der Isopropylidengruppe erhält man 1-*O*-Octadecylglycerin (**22**) in 72proz. Ausbeute²¹⁾. Dessen primäre OH-Gruppe wird in 67proz. Ausbeute selektiv mit dem Tritylonrest zu **23** und die sekundäre anschließend in 79proz. Ausbeute mit der 4-Cyanbenzylgruppe zu **24** verethert. Durch Elektrolyse bei -1.4 V läßt sich die primäre Hydroxylfunktion zu 76% **25** freisetzen und anschließend in 80proz. Ausbeute mit Dodecylmesylat zu **26** alkylieren. Die Zielverbindung **27** kann nach Abspaltung des 4-Cyanbenzylrestes in 90proz. Ausbeute (24% Gesamtausbeute) isomerenfrei isoliert werden.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrophotometer 177 der Firma Perkin Elmer. – Massenspektren: GC/MS-System MAT 111 und Spektrometer SM 1 der Firma Varian. – ¹H-NMR-Spektren: Varian Geräte T 60 und HA 100, δ-Werte, Tetramethylsilan (TMS) innerer Standard. – Gaschromatographische Analysen: Gerät Varian 1440, 1.70-m-Glassäule, 5% SE 30 auf Chromosorb W. – Analytische Dünnschichtchromatographie: DC-Folien Polygram SIL G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel, Düren). – Flüssigkeitschromatographische Abtrennung der Substanzen: Präparative HPLC-Anlage mit Pumpe Typ HU 1 der Firma Lewa, Leonberg; Proben-Eingabe über ein 6-Wege-Ventil SS 43 Y 6 FS 2 der Firma Whitey (Cleveland, Ohio), das mit einer 8 ml Probenschleife aus V₂A-Rohr (3.17 × 0.5 mm) versehen war, Stahlsäule (Länge 50 cm, Innendurchmesser 1.6 cm) der Firma Knauer, Berlin, gefüllt mit Li-Chrosorb Si 60, Korngröße 10 μ (Fa. Merck); Detektor: Differentialrefraktometer Typ 51.88, Fa. Knauer.

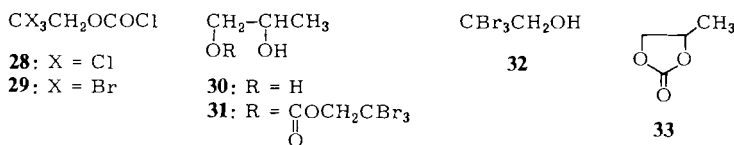
Aufnahme der Stromspannungskurven: Wenking-Potentiostat, Modell 68 FR 0.5 (Fa. Bank-Elektronik, Göttingen). Ein linearer Spannungsanstieg wurde mit einem triggerbaren Funktionsgenerator, Modell 133 (Fa. Wavetek) erzeugt. Die Kurven wurden mit einem X,Y-Schreiber, Modell 7045 A (Fa. Hewlett Packard) registriert. Die Elektrolysezelle setzte sich zusammen aus einem Elektrolysegefäß EA 876 (Fa. Methrom), einer Elektrode mit hängendem Quecksilbertropfen (Fa. Methrom) oder einer Quecksilbertropfelektrode, Typ E 410 (Fa. Methrom) als Arbeitselektrode, einem Platinblech (1 × 1 cm) als Gegenelektrode und einer gesättigten KCl/Ag/AgCl-Elektrode, die über eine Lugginkapillare mit der Lösung in Kontakt stand. Die gesamte Apparatur konnte mit Stickstoff gespült werden, um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern. Die Wechselstrompolarogramme wurden mit einem Polarographiestand E 354 und einem Polarographen Polarecord (Fa. Methrom) aufgenommen. Als Leitsalze dienten Lithiumbromid (Merck), Lithiumperchlorat (Fluka) und Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO₄). TBAClO₄ wurde durch Vereinigen äquimolarer Mengen gesättigter Lösungen von TBAHSO₄ und Natriumperchlorat und nachfolgendes Ausschütteln mit Methylchlorid gewonnen. Zur Reinigung wurde aus Aceton/Wasser umkristallisiert und im Vakuumofen getrocknet.

Für die *präparative Elektrolyse* diente eine ca. 150 ml fassende zylindrische, geteilte Kühlmantelzelle (G4-Glasfritte als Diaphragma), mit einer Quecksilber-Pool-Elektrode (ca. 10 cm²), Platinanode und einer Lugginkapillare, über die eine gesättigte KCl/Ag/AgCl-Elektrode mit der Lösung in Kontakt stand. Den Strom lieferte ein elektronischer Wenking-Potentiostat (3A/60 V, G. Bank-Elektronik, Göttingen). Der Stromverbrauch wurde mit einem digitalen Gleichstromintegrator (Konstruktion Dr. H. Luftmann, Universität Münster) ermittelt.

Alle Lösungsmittel wurden gereinigt und gegebenenfalls getrocknet. – Analysen: CHN-Analyser Typ 240 (Perkin-Elmer) sowie Mikroanalytisches Laboratorium G. Beller, Göttingen. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Kofler-Heiztisch-Mikroskop, Thermopan der Fa. Optische Werke Reichert AG, Wien.

1. *Versuche zur selektiven Veresterung von Alkoholen mit 2,2,2-Trichlorethoxycarbonylchlorid (28) und 2,2,2-Tribromethoxycarbonylchlorid (29)*

a) *n- und sek. Butanol:* 10 mmol *n*-Butanol bzw. 10 mmol *sek.* Butylalkohol werden mit 10 mmol **28** bzw. **29** und 10 mmol Pyridin bzw. 10 mmol 2,6- bzw. 10 mmol *N,N*-Diethylanilin in 50 ml Tetrachlormethan bei +5°C aufbewahrt. Die Veresterungsgeschwindigkeit wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (CH₂-Signal von **28** um 0.2 ppm bei tieferem Feld als beim Ester) oder IR-spektroskopisch ermittelt (Carbonylbande von **28** bei 1780, die des Esters bei 1755 cm⁻¹).



Tab. 3. Veresterung von *n*- und *sek.* Butanol mit **28** und **29** sowie mit Pyridin, 2,6-Lutidin oder *N,N*-Diethylanilin

Base	28				29			
	<i>n</i> -Butanol		<i>sek.</i> Butylalkohol		<i>n</i> -Butanol		<i>sek.</i> Butylalkohol	
	Umsatz (%)	<i>t</i> (h)	Umsatz (%)	<i>t</i> (h)	Umsatz (%)	<i>t</i> (h)	Umsatz (%)	<i>t</i> (h)
Pyridin	80	72	30	72	45	26	10	25
2,6-Lutidin	85	48	15	43	70	47	10	42
<i>N,N</i> -Diethyl-anilin	95	119	5	119				

b) *Veresterung von 1,2-Propandiol (30)*: Zu 2.0 g (5.8 mmol) **29** und 0.44 g (5.8 mmol) **30** gibt man 0.87 g (5.8 mmol) *N,N*-Diethylanilin und läßt 5 Tage bei 5 °C stehen. Anfangs mischt sich **29** nicht mit den übrigen Reaktanden, nach einigen Stunden bildet sich aber eine homogene Lösung von öligler Konsistenz. Es wird mehrfach mit Ether digeriert, die organische Phase nacheinander mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgedampft. Vom Rohprodukt (1.83 g) lösten sich 0.79 g nicht in Petrolether. Daraus wurden durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether) 0.40 g, vermutlich **31** isoliert, das sich zu 2,2,2-Tribromethanol (**32**) und dem cyclischen Carbonat **33** zersetzt.

1-(2,2,2-Tribromethoxycarbonyloxy)-2-propanol (31): IR (Film): 3300 (OH), 1750 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.9$ (s, 2H, CH_2CBr_3), 3.9–4.2 (m, 3H, 1-, 2-H), 2.4 (s, 1H, OH), 1.4–1.5 (d, 3H, CH_3).

2,2,2-Tribromethanol (32): Schmp. 79–81 °C, authentisches **32**: 81–82 °C.

4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on (33): IR (Film): 1800 (C=O), 1185, 1120, 1085, 1055 cm^{-1} .

c) *Veresterung von 1,4-Pentandiol (17)*

1) *Acylierung der prim. OH-Gruppe mit 29*: 2.25 g (21.6 mmol) **17**, 7.45 g (21.6 mmol) **29** und 3.28 g (21.6 mmol) *N,N*-Diethylanilin wurden zusammengegeben und bei 5 °C gerührt. Ein IR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte nach 30 h nur noch die Bande des Kohlensäureesters bei 1750 cm^{-1} . Es wird mehrfach mit Ether digeriert, die organische Phase mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es verbleiben 6.9 g eines gelben Öls, das an Kieselgel chromatographiert wird (Chloroform/Aceton 19:1). Dabei konnten 4.0 g (9.69 mmol, 45%) *5-(2,2,2-Tribromethoxycarbonyloxy)-2-pentanol* als farbloses Öl gewonnen werden. – IR (Film): 3350 (OH), 1750 (O–CO–O) cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\delta = 1.05$ –1.2 (d, 3H, CH_3), 1.3–1.95 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.85 (s, 1H, OH), 3.6–3.9 (m, 1H, 2-H), 4.1–4.3 (t, 2H, 5-H), 4.84 (s, 2H, CBr_3CH_2). Weitere Daten konnten zu dieser Verbindung nicht erhalten werden, weil sie sich als instabil erwies und nie völlig gereinigt werden konnte.

2) *Acylierung der sek. OH-Gruppe mit 28*: 1.5 g (3.63 mmol) *5-(2,2,2-Tribromethoxycarbonyloxy)-2-pentanol* und 0.77 g (3.63 mmol) **28** werden in 10 ml trockenem Pyridin gelöst und 30 h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird in Ether aufgenommen, mit verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 2.16 g eines gelblichen Öls, das an Kieselgel (Ether/Petrolether 2:3) in 6 Fraktionen aufgetrennt wird. Nur die zweite Fraktion zeigt die spektroskopischen Daten des gesuchten Produktes (IR: 1750 cm^{-1} (C=O), $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.84$ (CBr_3CH_2), 4.66 (CCl_3CH_2)). Beim Versuch, die Verbindung an Kieselgel zu chromatographieren (Ether/Petrolether 2:3), konnten 2 Fraktionen gewonnen werden, die die oben beschriebenen spektroskopischen Daten nicht mehr zeigten. Die entstandenen Produkte wurden nicht weiter untersucht.

2. Darstellung und kathodische Spaltung von Benzolsulfonsäureestern

a) *Darstellung der Benzolsulfonsäureester*: 15 mmol des sek. Alkohols werden unter leichtem Erwärmen in 70 ml trockenem Pyridin gelöst und 30 mmol Sulfonylchlorid zugefügt. Nach 12 h wird auf Eis gegossen, der farblose Feststoff abfiltriert, über Calciumchlorid getrocknet und aus Aceton umkristallisiert.

Cholesteryl-p-toluolsulfonat (5): 80% Ausb., Schmp. 130–131 °C (Lit.²²) 131.5–132.5 °C).

Cholesteryl-4-methoxybenzolsulfonat (6): 66% Ausb., Schmp. 130–132 °C. – IR (KBr): 1600 (Phenyl), 1340, 1180 cm^{-1} (SO_2 –O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.2$ –7.8 (m, 4H, Aromat), 5.15–5.3 (d, olefin. H), 3.82 (s, 3H, CH_3O), 2.2–0.7 (aliph. CH).

$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{S}$ (556.85) Ber. C 73.33 H 9.41 S 5.75 Gef. C 74.31 H 9.60 S 5.36

Cholesteryl-benzosulfonat (7): 65% Ausb., Schmp. 147°C. – IR (KBr): 1600 (aromat. CH), 1360, 1180 cm^{-1} ($\text{SO}_2\text{-O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.5\text{--}8.0$ (m, 5 aromat. H), 5.15–5.3 (m, 1 olefin. H), 0.7–2.3 (aliph. H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{S}$ (526.8) Ber. C 75.23 H 9.56 S 6.08 Gef. C 75.05 H 9.35 S 6.17

Cholesteryl-4-nitrobenzosulfonat (8): 60% Ausb., Schmp. 124–125°C (Lit.²³) 127°C).

Cholesteryl-methansulfonat (9): 85% Ausb., Schmp. 115–116°C (Lit.²⁴) 116–117°C).

b) *Kathodische Spaltung der Sulfonsäureester*: 1.0 g Sulfonsäureester wird in der beschriebenen Zelle, jedoch ohne Diaphragma, in einer 0.1 M ethanolischen Tetraethylammoniumbromid bzw. Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat-Lösung an einer Quecksilber-Kathode bei –2.1 bis –2.3 V gegen die gesätt. Ag/AgCl-Elektrode elektrolysiert, bis kein Strom mehr fließt. Vom Elektrolyt wird das Ethanol abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen und vom Leitsalz abfiltriert. Das Cholesterin wird chromatographisch gereinigt und durch Misch.-Schmp. identifiziert. Die Ausbeuten sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Ausbeuten bei der kathodischen Spaltung von Sulfonsäureestern

Sulfonsäureester	Ausbeute (%)	
	Strom-	Material-
5	56.9	92
6	50.1	92.7
8	0	0
9	0	0

Versuch der selektiven Spaltung eines 5/6-Gemisches: Eine äquimolare Mischung aus 5 und 6 wird wie vorstehend beschrieben mit einem halben Äquivalent der Ladung elektrolysiert. Nach der Elektrolyse wird das Mengenverhältnis 5:6 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Im eingesetzten wie im zurückgewonnenen 5/6-Gemisch beträgt das Verhältnis CH_3O :aromat. H = 3:8.

3. Darstellung und kathodische Spaltung von Tritylonethern 11

10-Hydroxy-10-phenyl-9(10H)-anthracenon (10): 9.5 g (37.5 mmol) 9-Phenylanthracen²⁵ werden mit 75 ml Eisessig übergossen. Anschließend gibt man 10.0 g (39.3 mmol) Natriumdichromat · 2H₂O zu. Es wird 30 min unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Das ausgefallene, kristallisierte Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus Eisessig umkristallisiert und über Natriumhydroxid getrocknet. Ausb. 7.6 g (26.5 mmol, 71%), Schmp. 212–213°C (Lit.²⁶) 211–212°C).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tritylonethern 11: Äquimolare Mengen 10 und Alkohol werden mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol (50 ml pro 20 mmol) 16 h am Wasserabscheider gekocht. Das Benzol wird abgezogen und das Produkt flüssigkeitschromatographisch an Kieselgel gereinigt.

10-Butoxy-10-phenyl-9(10H)-anthracenon (n-Butyltritylonether): Aus 5.73 g (20 mmol) 10 und 1.56 g (20 mmol) n-Butanol; Ausb. 5.8 g (16.9 mmol, 85%), mit Petrolether/Ether (4:1) an Kieselgel, Schmp. 114°C (Ether/Petrolether 1:6). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1600 cm^{-1} (Aromat.). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.7\text{--}0.95$ (t, 3H, CH_3), 1.3–1.65 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.9–3.1 (t, 2H, CH_2OR), 6.9–7.5 (m, 11 aromat. H), 8.15–8.3 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): $m/e = 342$ (M^+ , 13%), 269 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (342.4) Ber. C 84.18 H 6.47 Gef. C 83.91 H 6.71

10-Decyloxy-10-phenyl-9(10H)-anthracenon (n-Decyltritylonether): Aus 8.2 g (28.6 mmol) **10** und 4.5 g (28.6 mmol) 1-Decanol; Ausb. 10.6 g (24.9 mmol, 87%), mit Methylenchlorid an Kieselgel, Schmp. 48–49°C (Ether/Petrolether 1:9). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1600 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.8–0.95 (t, 3H, CH₃), 1.2–1.6 (m, 16H, [CH₂]₈), 2.9–3.9 (t, 2H, CH₂OR), 7.0–7.5 (m, 11 aromat. H), 8.2–8.35 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): *m/e* = 426 (M⁺, 44%), 269 (100, M⁺ – C₁₀H₂₁O).

C₃₀H₃₄O₂ (426.6) Ber. C 84.47 H 8.03 Gef. C 84.57 H 8.08

Zur Darstellung der Tritylonether des n-Octanols, Cyclohexanols und Cholesterol siehe Lit.¹³⁾.

10-(4-Hydroxypentyl-oxo)-10-phenyl-9(10H)-anthracenon (5-Tritylonoxy-2-pentanol) (18): 3.5 g (12.2 mmol) **10**, 1.26 g (12.1 mmol) 1,4-Pentandiol und 0.13 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 50 ml ethanolfreiem Chloroform 22 h am Wasserabscheider gekocht. Man zieht das Lösungsmittel ab und trennt an Kieselgel (Methylenchlorid/Ether 7:1). Als erste Fraktion werden 1.22 g (1.9 mmol, 15.7%) *10,10'-Diphenyl-10,10'-[1-methyl-1,4-butandiylobis(oxy)]bis[9(10H)-anthracenon] (1,4-Bis(tritylonoxy)pentan) (14)* eluiert; Schmp. (Petrolether) 153–154°C. – IR (KBr): 1660 (C=O), 1600 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.5–0.75 (d, 3H, CH₃), 1.0–1.6 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.5–2.9 (m, 2H, CH₂OR), 3.1–3.4 (m, 1H, CHOR), 7.5–6.9 (m, 22 aromat. H), 8.1–8.4 (m, 4 aromat. H). – MS (70 eV): *m/e* = 640 (0.2%, M⁺), 596 (11), 327 (6), 269 (C₂₀H₁₃O, 100).

C₄₅H₃₆O₄ (640.8) Ber. C 84.35 H 5.66 Gef. C 84.34 H 5.70

Als zweite Fraktion werden 3.1 g (8.3 mmol, 68%) **18** als farbloses, schwer kristallisierendes Öl eluiert; Schmp. 111–112°C. – IR (Film): 3600–3200 (OH), 1660 (C=O), 1600 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.0–1.2 (d, 3H, CH₃), 1.4–1.7 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.14 (s, 1H, OH), 2.9–3.1 (t, 2H, CH₂OR), 3.5–3.8 (m, 1H, CHO), 6.9–7.5 (m, 11 aromat. H), 8.15–8.35 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): *m/e* = 372 (0.1%, M⁺), 354 (1, M⁺ – H₂O), 285 (C₂₀H₁₄O₂, 6), 269 (C₂₀H₁₃O, 100).

C₂₅H₂₄O₃ (372.5) Ber. C 80.61 H 6.49 Gef. C 80.35 H 6.50

10-(4-Chlorpentyl-oxo)-10-phenyl-9(10H)-anthracenon (4-Chlor-1-(tritylonoxy)pentan): 2.0 g (5.4 mmol) **18** und 4.0 g (21 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid werden in 50 ml wasserfreiem Pyridin 6 h auf 60°C gehalten. Nach 36 h bei Raumtemp. wird das Pyridin abdestilliert und das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung mit Methylenchlorid an Kieselgel aufgetrennt. Als zweite Fraktion werden 1.0 g (2.56 mmol, 47%) 4-Chlor-1-(tritylonoxy)pentan eluiert; Schmp. 122–124°C. – IR (KBr): 1660 (C=O), 1600 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.4–1.55 (d, 3H, CH₃), 1.0–1.9 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.0–3.15 (m, 2H, CH₂OR), 3.8–4.1 (m, 1H, CHCl), 7.1–7.6 (m, 11 aromat. H), 8.26–8.44 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): *m/e* = 392, 390 (0.6%, 2%, M⁺), 270 (31), 269 (100).

C₂₅H₂₃ClO₂ (390.9) Ber. C 76.81 H 5.93 Cl 9.09 Gef. C 76.73 H 6.02 Cl 9.30

10-[4-(4-Methylphenylsulfonyloxy)pentyl-oxo]-10-phenyl-9(10H)-anthracenon (4-(p-Tolylsulfonyloxy)-1-(tritylonoxy)pentan) (15): Zur Lösung von 2.2 g (5.91 mmol) **18** in 25 ml wasserfreiem Pyridin werden bei –10°C auf einmal 1.23 g (6.45 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid gegeben. Dabei steigt die Innentemp. auf –5°C. Nachdem sich alles Tosylchlorid gelöst hat, rührt man noch 76 h bei 0°C, gibt dann portionsweise Wasser zu (3 × 0.25 ml, 1 × 0.5 ml, 1 × 0.75 ml), so daß die Temperatur 5°C nicht übersteigt, und versetzt anschließend mit 25 ml Eiswasser. Es wird dreimal mit je 25 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase mit eiskalter verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung, gesätt. Kupfersulfatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Dabei wurden 2.87 g Rohprodukt isoliert, das an Kieselgel (Methylenchlorid/Ether 9:1) chromatographiert wird.

1. Fraktion: 2.58 g (4.9 mmol, 82.9%) **15** als farbloses viskoses Öl, das nach 24 h durchkristallisiert ist. Schmp. 114 – 116 °C. – IR (Film): 1660 (C=O), 1600 (Aromat), 1180 und 1360 cm⁻¹ (SO₂–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–1.3 (d, 3H, CH₃), 1.4–1.8 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃-Ar), 2.7–2.9 (m, 2H, CH₂OR), 4.35–4.6 (m, 1H, CHOR), 7.0–7.8 (m, 17 arom. H), 8.2–8.4 (m, 2 arom. H).

C₃₂H₃₀O₅S (526.7) Ber. C 72.98 H 5.74 S 6.08 Gef. C 72.89 H 5.73 S 5.93

2. Fraktion: 0.32 g (0.86 mmol, 15%) **18**.

10-[4-(4-Cyanbenzyloxy)pentyl-9(10H)-anthracenon 4-(4-Cyanbenzyloxy)-1-(tritylonoxypentan) (19): Man löst 0.26 g 70proz. Natriumhydrid in Paraffinöl (0.182 g, 7.6 mmol) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, kühlt auf –10 °C, tropft innerhalb 2 h 2.79 g (7.5 mmol) **18** in 10 ml Tetrahydrofuran zu, läßt noch ca. 1 h bei Raumtemp. stehen, gibt anschließend 1.86 g (9.5 mmol) 4-(Brommethyl)benzonnitril zu und kocht 22 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Reaktionsgemisch an Kieselgel aufgetrennt (Chloroform). Es wurden 2 Fraktionen gewonnen: 1. Fraktion: 2.7 g (5.54 mmol, 74%) **19** als farbloses Öl, das nach einigen Stunden durchkristallisiert. Schmp. (Ether/Petrolether): 82–84 °C. – IR (Film): 2220 (C≡N), 1660 (C=O), 1600 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.1–1.25 (d, 3H, CH₃), 1.55–1.75 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.9–3.1 (m, 2H, CH₂OR), 3.25–3.5 (m, 1H, CHOR), 4.2–4.6 (q, 2H, CH₂-Ar), 7.0–7.6 (m, 15 arom. H), 8.2–8.3 (m, 2 arom. H). – MS (70 eV): *m/e* = 487 (0.1%, M⁺), 285 (C₂₀H₁₄O₂, 14), 269 (C₂₀H₁₃O, 100%), 116 (C₈H₆N, 21%).

C₃₃H₂₉NO₃ (487.6) Ber. C 81.20 H 6.00 N 2.87 Gef. C 81.14 H 6.03 N 2.91

2. Fraktion: 0.73 g (1.96 mmol, 26%) **18**.

Tab. 5. Kathodische Tritylonether-Spaltung

Tritylonether 11 R (g, mmol)	Elektrolyt ^{a)} (ml)	Stromverbrauch A · s (mF)	ROH % Ausb. (g, mmol)	physik. Daten von ROH Sdp (°C)/Torr; <i>n</i> _D ²⁰	10 % Ausb. (g, mmol)
Butyl (3.0, 8.76)	A (80)	1868 (19.3)	84.3 (0.58, 7.4)	119, 117.3 ^{b)} 1.3990, 1.3993 ^{b)}	65 (1.63, 5.7)
Octyl (1.2, 3.0)	B (100)	1760 (18.2)	84.2 (0.33, 2.52)	95/16, 98/19 ^{c)} 1.4292, 1.4295 ^{c)}	79 (0.68, 2.37)
Decyl (2.0, 4.68)	B (50)	1897 (19.7)	81 (0.6, 3.8)	97/2.7, 107/7 ^{d)} 1.4320, 1.4320 ^{d)}	80.4 (1.06, 3.7)
Cyclohexyl (1.1, 2.98)	B (50)	1692 (17.5)	83.9 (0.25, 2.5)	160, 161 ^{e)} 1.4638, 1.4641 ^{e)}	77.2 (0.66, 2.3)
3-β-Cholesteryl (2.0, 3.05)	B (50)	2078 (21.5)	75.4 ^{f)} (0.66, 2.3)	Schmp. 146–149, 148.5 ^{g)}	78 (0.92, 2.38)

^{a)} A: Methanol/Methylenchlorid (5:3), B: Methanol/Dioxan (1:1). – ^{b)} Beilstein **1**, E II, 387. – ^{c)} Beilstein **1**, E III, 1703. – ^{d)} Beilstein **1**, E II, 459. – ^{e)} Beilstein **6**, E II, 5. – ^{f)} Chromatographie mit Methylenchlorid/Ether (8:3). – ^{g)} Beilstein **6**, E III, 2607.

Präparative Elektrolyse der Tritylonether: Die Ether werden in einer 0.1 M Lithiumbromidlösung in unterschiedlichen Solventien gelöst und in einer geteilten Zelle an Quecksilber bei –1.4 V (gegen gesätt. Ag/AgCl-Elektrode) und 20 °C elektrolysiert. Die Elektrolysen werden abgebrochen, wenn dünnschichtchromatographisch kein Tritylonether mehr nachweisbar war. Man filtriert vom Quecksilber ab, dampft ein und wäscht den Rückstand mit Ether. Das ausgefallene Leitsalz wird abfiltriert und das Filtrat in zwei Hälften geteilt. Aus der einen Hälfte isoliert man

den Alkohol durch Kugelrohrdestillation, aus der anderen mit Methylenchlorid an Kieselgel **10**. Die Ausbeuten (s. Tab. 5) sind auf die Gesamtmenge an Rohprodukt bezogen. *Kontrollversuch*: 0.60 g (1.5 mmol) Tritylonoctylether werden in 50 ml einer Lösung von Lithiumbromid in Methanol/Dioxan 3 d stehengelassen. Danach war dünnstichtchromatographisch (Methylenchlorid) nur das Ausgangsprodukt nachweisbar.

Elektrolyse von 15: 1.3 g (2.47 mmol) **15** werden in 40 ml einer 0.1 M Lösung von Lithiumperchlorat in Methanol/Dioxan (1:1) elektrolysiert. Die Elektrolyse wurde nach 650 A · s abgebrochen, als dünnstichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden konnte. Es wird zur Trockene eingedampft, mit Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Eine chromatographische Trennung mit Petrolether/Methylenchlorid/Essigester (6:3:1) lieferte 7 Fraktionen, von denen keine die erwarteten Adsorptionsbanden der Sulfonsäureester im IR-Spektrum bei 1180 und 1360 cm⁻¹ zeigte.

Elektrolyse von Trityldecylether neben n-Butyltosylat: 0.86 g (3.77 mmol) n-Butyltosylat und 1.62 g (3.8 mmol) Trityldecylether werden in 40 ml einer 0.1 M Lithiumperchloratlösung in Dioxan/Methanol (1:1) wie oben elektrolysiert. Die Elektrolyse wird abgebrochen (nach 1800 A · s, 18.65 mF), nachdem dünnstichtchromatographisch (Laufmittel: Methylenchlorid) kein Tritylonether mehr nachweisbar ist. Es wird mit 300 ml Wasser versetzt und 18 h mit Ether perforiert. Die etherische Phase wird gaschromatisch untersucht. Dabei werden durch Zumischen die folgenden Substanzen identifiziert: 1-Decanol, Butyltosylat, **10**; 1-Butanol konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Trennung auf Kieselgel mit Methylenchlorid lieferte 0.78 g (3.42 mmol, 91%) des eingesetzten Butyltosylats ($n_D^{20} = 1.5048$, $n_D^{20} = 1.5044^{27)}$.

Anschließend konnten mit Methylenchlorid/Ether (4:1) zwei weitere Fraktionen isoliert werden: 1. Fraktion: 0.88 g (3.07 mmol, 81%) **10**. – 2. Fraktion: 0.48 g (3.03 mmol, 80%) 1-Decanol; $n_D^{20} = 1.4317$, $n_D^{20} = 1.4319$ (Beilstein **1**, E I, 459).

Elektrolyse von 19: 3.0 g (6.15 mmol) **19** werden in 50 ml einer 0.1 M Lösung von Lithiumbromid in Methanol/Dioxan (1:1) bis zum Verbrauch von 1800 A · s (18.65 mF) elektrolysiert und nach der üblichen Aufarbeitung an Kieselgel mit Petrolether/Methylenchlorid/Essigester (6:3:1) chromatographiert. Es werden zunächst 1.05 g (3.67 mmol, 59%) **10** und anschließend mit Methylenchlorid/Aceton (1:1) 4-(4-Cyanbenzyloxy)-1-pentanol (**20**) eluiert. Nach der Kugelrohrdestillation verbleiben 1.0 g (4.56 mmol, 74%) **20**, Sdp. 130 °C/2.10⁻³ Torr. – IR (Film): 3400 (OH), 2220 (C≡N), 1610 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15–1.35 (d, 3H, CH₃), 1.6–1.8 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.58 (s, 1H, OH), 3.5–3.8 (m, 3H, CH₂OR, CHOR), 4.4–4.8 (q, 2 benzyl. H), 7.4–7.7 (q, 4 arom. H). – MS (70 eV): m/e = 219 (M⁺, 1.4%), 201 (M⁺ – H₂O, 1.9), 185 (M⁺ – CN, 3.7), 132 (C₈H₆NO, 73), 116 (C₈H₆N, 100).

C₁₃H₁₇NO₂ (219.3) Ber. C 71.21 H 7.81 N 6.39 Gef. C 71.03 H 7.77 N 6.25

Elektrolyse von 20: 400 mg (1.83 mmol) **20** werden in 40 ml einer 0.1 M methanolischen Tetrabutylammonium-tetrafluorborat-Lösung bei –2.2 V (gesätt. Ag/AgCl-Elektrode) wie die Tritylonether elektrolysiert und aufgearbeitet. Eine nachfolgende HPLC-Trennung (Methylenchlorid/Aceton 1:1 an Si 60, 10μ, Fließgeschwindigkeit 12 ml/min, p = 25 bar) liefert 165 mg (1.41 mmol, 77%) p-Tolunitril, dessen IR-Spektrum mit dem beschriebenen²⁸⁾ übereinstimmt, und 136 mg (1.31 mmol, 71%) 1,4-Pentandiol (**17**); $n_D^{25} = 1.4457$ (Lit.²⁹⁾ $n_D^{25} = 1.4461$.

Darstellung von 27

Glycerin-1-octadecylether (**22**) wurde nach Baumann und Mangold³⁰⁾ in einer Ausb. von 72.5% dargestellt.

10-[2-Hydroxy-3-(octadecyloxy)propyloxy]-10-phenyl-9(10H)-anthracenon(1-Octadecyloxy-3-tritylonoxy-2-propanol) (**23**): 2.0 g (5.8 mmol) **22**, 1.66 g **10** und 50 mg p-Toluolsulfonsäure wer-

den in 50 ml Benzol 22 h am Wasserabscheider gekocht. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, und aus dem Rohprodukt werden durch HPLC-Trennung (Chloroform/Benzin 1:1, Si 60, 10 μ mit 12 ml/min und 25 bar) 2.4 g (3.92 mmol, 67.5%) **23** als farbloses Öl isoliert. – IR (Film): 3510 (OH), 1660 (C=O), 1600 (Aromat), 1220 (C–OH), 1080 cm⁻¹ (C–OR). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.7–0.9 (t, 3H, CH₃), 1.17 (s, 32H, [CH₂]₁₆), 2.95–3.45 (m, 8H), 6.95–7.45 (m, 11 aromat. H), 8.1–8.3 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): m/e = 612 (5.6%, M⁺), 285 (14, C₂₀H₁₃O₂), 283 (8, C₁₉H₃₉O), 269 (100, C₂₀H₁₃O).

C₄₁H₅₆O₄ (612.9) Ber. C 80.35 H 9.21 Gef. C 80.24 H 9.22

10-[2-(4-Cyanbenzyloxy)-3-(octadecyloxy)propyloxy]-10-phenyl-9(10H)-anthracenon(2-(4-Cyanbenzyloxy)-1-octadecyloxy-3-(tritylonoxy)propan) (**24**): Zu 160 mg (6.66 mmol) Natriumhydrid in 35 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man eine Lösung von 3.2 g (5.22 mmol) **23** in 35 ml wasserfreiem THF. Man rührt bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung, erhitzt anschließend 1 h zum Sieden, gibt dann 1.28 g (6.5 mmol) 4-(Brommethyl)benzonnitril zu und erhitzt weitere 3 h zum Sieden. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und durch präp. HPLC (Methylenchlorid, Si 10 μ , 10 ml/min, p = 20 bar) werden 3.0 g (4.12 mmol, 79%) **24** isoliert. Schmp. 57–59°C. – IR (KBr): 2220 (C \equiv N), 1660 (C=O), 1600 (Aromat), 1120 cm⁻¹ (C–OR). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.75–0.95 (t, 3H, CH₃), 1.17 (s, 32H, [CH₂]₁₆), 3.1–3.7 (m, 7H), 4.57 (s, 2H, OCH₂Ar), 7.0–7.6 (m, 15 aromat. H), 8.2–8.35 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): m/e = 727 (2%, M⁺), 285 (8, C₂₀H₁₃O₂), 269 (100, C₂₀H₁₃O), 132 (30, C₈H₆NO), 116 (90, C₈H₆N).

C₄₉H₆₁NO₄ (728.0) Ber. C 80.84 H 8.45 N 1.92 Gef. C 80.70 H 8.37 N 1.99

2-(4-Cyanbenzyloxy)-3-octadecyloxy-1-propanol (**25**): 2.5 g (3.4 mmol) **24** werden in 50 ml einer 0.1 M Lösung von Lithiumbromid in Dioxan/Methanol (1:1) unter den Bedingungen der Tritylonetherspaltung bis zum Verbrauch von 974 A · s (10.1 mF) elektrolysiert. Es wird wie dort aufgearbeitet. Durch HPLC (Laufmittel: Benzin/Essigester 1:1, Si 60, 10 μ , 12 ml/min, p = 23 bar) werden 0.73 g (2.55 mmol, 74%) **10** und 1.2 g (2.61 mmol, 76%) **25** als farbloses Öl isoliert. – IR (Film): 3450 (OH), 2220 (C \equiv N), 1120 (C–OR), 1050 cm⁻¹ (CH₂–OR). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.95–0.75 (t, 3H, CH₃), 1.25 (s, 32H, [CH₂]₁₆), 3.15 (s, 1H, OH), 3.3–3.7 (m, 7H), 4.77 (s, 2H, OCH₂Ar), 7.3–7.6 (q, 4 aromat. H). – MS (70 eV): m/e = 459 (10%, M⁺), 269 (4, C₁₈H₃₇O), 253 (12, C₁₈H₃₇), 132 (34, C₈H₆NO), 116 (100, C₈H₆N).

C₂₉H₄₉NO₃ (459.7) Ber. C 75.77 H 10.74 N 3.04 Gef. C 75.60 H 11.00 N 3.10

2-(4-Cyanbenzyloxy)-1-dodecyloxy-3-(octadecyloxy)propan (**26**): Zur Suspension von 80 mg (3.3 mmol) Natriumhydrid in 10 ml wasserfreiem THF gibt man eine Lösung von 1.0 g (2.18 mmol) **25** und rührt 3 h bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung. Danach werden 0.57 g (2.18 mmol) Dodecylmesylat zugegeben, und 16 h wird unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und durch HPLC (Benzin/Aceton 9:1, Si 60, 10 μ , 12 ml/min, p = 22 bar) werden 1.1 g (1.75 mmol, 80%) **26** isoliert. – IR (Film): 2220 (C \equiv N), 1120 cm⁻¹ (C–OR). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.75–0.95 (t, 6H, 2CH₃), 1.27 (s, 52H, [CH₂]₁₆ und [CH₂]₁₀), 3.3–3.7 (m, 9H), 4.7 (s, 2H, OCH₂Ar), 7.3–7.6 (q, 4 aromat. H). – MS (70 eV): m/e = 628 (36%, M⁺), 269 (12, C₁₈H₃₇O), 253 (16, C₁₈H₃₇), 185 (13, C₁₂H₂₅O), 169 (18, C₁₂H₂₅), 132 (4, C₈H₆NO), 116 (100, C₈H₆N).

C₄₁H₇₃NO₃ (628.0) Ber. C 78.41 H 11.75 N 2.23 Gef. C 78.28 H 11.24 N 2.58

1-Dodecyloxy-3-octadecyloxy-2-propanol (**27**): 0.90 g (1.44 mmol) **26** werden in 40 ml einer 0.1 M Lösung von TBABF₄ in Methanol/Dioxan (1:1) bei –2.2 V bis zum Verbrauch von 300 A · s (3.1 mmol) elektrolysiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand dreimal mit 50 ml Benzin digeriert, Benzin wird abgedampft und aus dem verbleibenden Rückstand durch HPLC (Petrolether/Aceton 9:1, Si 60, 10 μ , 12 ml/min, p = 21 bar) 150 mg (1.28 mmol, 89%) p -

Tolunitril und 650 mg (1.27 mmol, 88%) **27** isoliert. Schmp. (Petrolether bei -15°C): $41-42^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 3480 (OH), 1120 cm^{-1} (C–OR). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8-1.0$ (t, 6H, 2CH_3), 1.3 (s, 52H, $[\text{CH}_2]_{16}$ und $[\text{CH}_2]_{10}$), 2.3 (s, 1H, OH), 3.3–3.5 (m, 9H). – MS (70 eV): $m/e = 512$ (2%, M^+), 253 (10, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), 199 (10, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}$), 169 (17, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$).

$\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{O}_3$ (512.9) Ber. C 77.28 H 13.36 Gef. C 77.12 H 13.38

- ¹⁾ Vorläufige Mitteilungen: C. v. d. Stouwe und H. J. Schäfer, VII. Scandinavian Meeting on Organic Electrochemistry at Sandbjerg, Dänemark, 3.–6. Sept. 1978. – C. v. d. Stouwe und H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2643.
- ²⁾ C. B. Reese in *Protective Groups in Organic Chemistry*, J. F. W. McOmie, Plenum 1973. – Annual Reports in Organic Synthesis, 1974, 1975, 1976, 1977, Kap. 5, Protecting Groups, Academic Press 1975, 1976, 1977, 1978.
- ³⁾ V. G. Mairanovsky, *Angew. Chem.* **88**, 283 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 281 (1976).
- ⁴⁾ S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi und M. Reitano, *J. Org. Chem.* **40**, 1356 (1975); S. Czernecki und G. Gorson, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4113; W. Schmidt und E. Steckhan, *Angew. Chem.* **91**, 851 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 802 (1979).
- ⁵⁾ R. W. Johnson, M. D. Bednarsky, L. J. MacPharson, T. Nugent und B. F. O'Leary, *Ext. Abstr. No. 439*, Electrochemical Soc. Meet., St. Louis, Miss., 11.–16.5.1980.
- ⁶⁾ H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1927 (1960).
- ⁷⁾ E. Santiago und J. Simonet, *Electrochim. Acta* **20**, 853 (1975).
- ⁸⁾ M. F. Semmelhack und G. E. Heinsohn, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5139 (1972).
- ⁹⁾ ^{9a)} L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.* **98**, 3462 (1965). – ^{9b)} L. Horner und R. J. Singer, *Chem. Ber.* **101**, 3329 (1968).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} R. F. Garwood, Naser-ud-Din und B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* **1968**, 923. – ^{10b)} A. V. G. Mairanovsky und N. F. Loginova, *Zh. Obshch. Khim.* **45**, 2112 (1975) [*Chem. Abstr.* **84**, 30099r (1976)]. – ^{10c)} J. P. Coleman, Naser-ud-Din, H. G. Gilde, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon und L. Ebersohn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 1903.
- ¹¹⁾ Abgeschätzt aus dem Reduktionspotential: $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$: -1.65 V , $\text{CCl}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$: -1.65 V und $\text{Br}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$: -0.7 V .
- ¹²⁾ M. G. Stout, M. J. Robins, R. K. Olsen und R. K. Robins, *J. Med. Chem.* **12**, 658 (1969).
- ¹³⁾ W. E. Barnett, L. L. Needham und R. W. Powell, *Tetrahedron* **28**, 419 (1972).
- ¹⁴⁾ R. S. Tipson, *J. Org. Chem.* **9**, 235 (1944).
- ¹⁵⁾ K. Hess und H. Stenzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 981 (1935).
- ¹⁶⁾ S. Searles in *Heterocyclic Compounds with Three and Four-membered Rings*, S. 1020, A. Weissberger, Interscience 1964.
- ¹⁷⁾ R. Damico, R. C. Collahan und F. H. Mattson, *J. Lipid Res.* **8**, 63 (1967).
- ¹⁸⁾ G. F. Cegla, H. K. Mangold und H. Greten, *J. Am. Oil Chem. Soc.* (im Druck).
- ¹⁹⁾ W. J. Baumann und H. K. Mangold, *J. Org. Chem.* **31**, 498 (1966).
- ²⁰⁾ H. Greten, R. J. Levy, H. Fales und D. S. Fredrickson, *Biochim. Biophys. Acta* **210**, 39 (1970).
- ²¹⁾ W. J. Baumann und H. K. Mangold, *J. Org. Chem.* **29**, 3055 (1964).
- ²²⁾ K. Freudenberg und H. Hess, *Liebigs Ann. Chem.* **448**, 128 (1926); E. S. Wallis, E. Fernholz und F. T. Gephart, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 139 (1937).
- ²³⁾ D. N. Jones, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 179.
- ²⁴⁾ B. Helferich und E. Günther, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72**, 338 (1939).
- ²⁵⁾ R. O. C. Norman und W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1958**, 167.
- ²⁶⁾ F. F. Blicke und R. J. Warzynski, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3191 (1940).
- ²⁷⁾ *Organikum*, 9. Aufl., S. 608, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- ²⁸⁾ The Aldrich Library of Infrared Spectra, D 827.
- ²⁹⁾ R. Zelinski und H. Eichel, *J. Org. Chem.* **23**, 462 (1958).
- ³⁰⁾ W. J. Baumann und H. K. Mangold, *J. Org. Chem.* **29**, 3055 (1964).