

ANIONENAKTIVIERUNG I

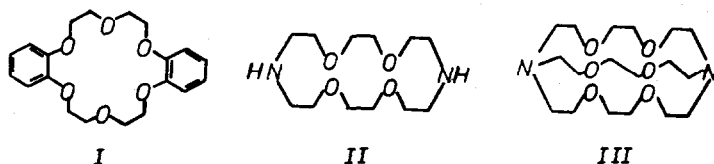
Anionenaktivierung durch makrocyclische Polyäther und ihr Einfluß auf nucleophile Substitutionsreaktionen

Arndt K n ö c h e l und Gert R u d o l p h
 Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
 Universität Hamburg
 D 2 Hamburg 13, Papendamm 6 Germany

(Received in Germany 4 June 1974; received in UK for publication 13 September 1974)

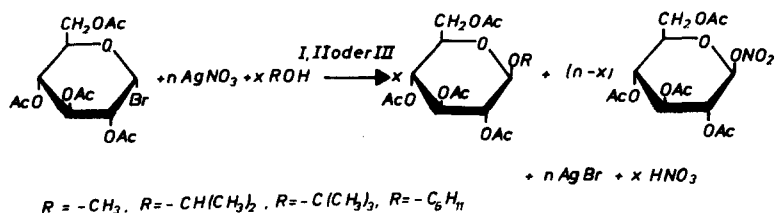
Makrocyclische Substanzen mit Donorfunktionen, insbesondere makrocyclische Polyäther¹⁾ und Aminopolyäther²⁾ bilden mit anorganischen Salzen stabile, in organischen Lösungsmitteln lösliche Komplexe. Die Überführung der Komplexe in organische Lösungsmittel hat eine Aktivierung des Anions zur Folge³⁻⁸⁾, die u.a. spektrophotometrisch⁹⁾ und polarographisch¹⁰⁾ nachzuweisen ist.

Die Anionenaktivierung wird besonders durch die Natur des Komplexbildners und das verwendete Lösungsmittel beeinflusst. Bicyclische Aminopolyäther vom Typ (III) verursachen für ein gegebenes Salz wegen ihres stärker "einhüllenden Charakters"^{11,12)} und der Bildung stabilerer Komplexe größere Effekte als monocyclische Aminopolyäther vom Typ (II). (II) wiederum ist wirkungsvoller als der starrere Polyäther (I).



Dipolare aprotische Lösungsmittel, in denen das Anion wegen der geringen Solvationsneigung weitgehend "nackt"⁴⁾ vorliegt, zeigen größere Effekte als andere Lösungsmittel.

Diese Anionenaktivierung kann bei nucleophilen Substitutionsreaktionen ausgenutzt werden. Besonders hervorzuheben ist dabei, daß durch die geeignete Auswahl des Liganden und des Lösungsmittels die Aktivität des Anions variiert und den Reaktionsbedingungen angepaßt werden kann. Dies soll am Beispiel der homogenen Umsetzung von Acetobromglucose mit AgNO_3 ¹³⁾ unter Verwendung der Komplexbildner (I)-(III) demonstriert werden. Als Lösungsmittel dienen verschiedene Alkohole sowie Diglyme. Je nach Lösungsmittel und Komplexbildner findet man unterschiedliche Mengen β -Glucosid¹⁴⁾ und β -Salpetersäureester¹⁵⁾.



Der Anteil an β -Glucosid und β -Salpetersäureester wird aus dem Drehwert des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches bestimmt, die alleinige Bildung der β -Verbindungen durch $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen. Die folgende Tabelle enthält das Bildungsverhältnis Glucosid/Ester (Mittelwerte aus 6 Ansätzen).

Lösungsmittel	Bildungsverhältnis β -Glucosid : β -Salpetersäureester bei Verwendung von		
	(I)	(II)	(III)
Methanol	100 : 0	100 : 0	97.9 : 2.1
Isopropanol	100 : 0	100 : 0	88.8 : 11.2
t. Butanol	100 : 0	95.1 : 4.9	63.6 : 36.6
Cyclohexanol	100 : 0	97.7 : 2.3	73.1 : 26.9
Diglyme	-	0 : 100 (geringe Ausbeute)	0 : 100 (hohe Ausbeute)

Der Anteil an β -Salpetersäureester verdeutlicht das Ausmaß der Anionenaktivierung durch den Liganden. Das Nitration kann je nach Reaktivität bei der nucleophilen $\text{S}_{\text{N}2}$ -Substitution des Zuckerhalogenids in Konkurrenz mit dem als nucleophiles Agens und Lösungsmittel fungierenden Alkohol treten. (I) zeigt in den betrachteten Systemen keine oder zu geringe Nitrataktivierung. Es wird nur das entsprechende β -Glucosid gebildet. Die aktivierende Wirkung von (III) auf das Anion ist dagegen so groß, daß selbst in einem so nucleophilen Medium wie Methanol ein gewisser Anteil β -Salpetersäureester gebildet wird. Sein Anteil nimmt mit Abnahme der Nucleophilie des benutzten Alkohols zu. (II) nimmt eine Mittelstellung ein. Gegenüber Methanol und Isopropanol reicht die Nitrataktivierung zur Bildung des β -Salpetersäureesters nicht aus. Bei den übrigen Alkoholen kommt es dagegen wie bei (III) zur Konkurrenz zwischen den vorliegenden Nucleophilen. Entsprechend verläuft die Reaktion in Diglyme bei Verwendung von (III) rascher und mit höherer Ausbeute als mit (I) oder (II).

Der Fa. E. Merck, Darmstadt, danken wir für die Bereitstellung von (II), Herrn Dr. J. Thiem für beratende Unterstützung.

Literatur:

- 1) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967)
- 2) B. Dietrich, J.M. Lehn und J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters **1969**, 3885
- 3) B. Dietrich und J.M. Lehn, Tetrahedron Letters **1973**, 1225
- 4) C.L. Liotta und H.P. Harris, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2250 (1974)
- 5) D.J. Sam und H.E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2252 (1974)
- 6) J. Almy, D.C. Garwood und D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4321 (1972)
- 7) M.J. Maskornick, Tetrahedron Letters **1972**, 1797
- 8) A. Kurts, S. Sakembaeva, I. Beletskaya und O. Rentov, Zh. Org. Khim. **9**, 1553 (1973)
- 9) J. Smid, Angew. Chem. **84**, 127 (1972)
- 10) F. Peter und M. Gross, Compt. Rend. Ser. C. **277**, 907 (1973)
- 11) W.E. Mohr und W. Simon, Helv. chim. Acta **54**, 2683 (1971)
- 12) B. Dietrich, J.M. Lehn und J.P. Sauvage, Chem. u. Zeit **7**, 120 (1973)
- 13) A. Knöchel, G. Rudolph und J. Thiem, Tetrahedron Letters **1974**, 551
- 14) L.C. Kreider und E. Friesen, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1482 (1942)
- 15) H.H. Schlubach, P. Stadler und J. Wolf, Chem. Ber. **61**, 287 (1928)