

Schema 1. Abkürzungen: Ac = Acetyl, Bz = Benzoyl, $\alpha\text{Bz}_4\text{G}$ = Tetra-O-benzoyl- α -D-glucopyranosyl, $\beta\text{Ac}_4\text{G}$ = Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl. – Reaktionsbedingungen: A, $\text{RuO}_4/\text{NaIO}_4$ in Wasser/ CH_2Cl_2 ; B, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in CHCl_3 mit dosierter Menge Pyridin, 0 bis -10°C ; C, NaHCO_3 , feuchtes Benzol, 3 h, 80°C ; D, $\text{AlCl}_3/\text{CHCl}_3$, 20°C oder $\text{HBr}/\text{Eisessig}$, anschließend Pyridin; E, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ in DMSO , 25°C ; F, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{BF}_3$ -Ether in Tetrahydrofuran, 20°C , anschließend Reinigung an Silicagel. – (3a), R = R' = R'' = Bz; (3b), R = R'' = Bz, R' = $\alpha\text{Bz}_4\text{G}$; (3c), R = R' = R'' = Ac; (3d), R = Bz, R' = R'' = Ac; (3e), R = R'' = Ac; R' = $\beta\text{Ac}_4\text{G}$.

ren Substituenten stereokontrollierte Addition des Nucleophils ($\text{CH}_3\text{O}^\ominus$). In Einklang mit dieser Vorstellung entsteht bei Ersatz von Methanol durch Wasser Methoxyallomaltol (14). Die Reaktion (3) \rightarrow (2) verläuft über analoge Zwischenstufen, wobei primär durch bevorzugte α -Addition des Alkohols [z. B. (3a) \rightarrow (13)], O-2 \rightarrow O-3-Acylwanderung zur Hexosid-2-ulose und β -Eliminierung von HOAcyl das 3,2-Enolon-System (1) gebildet wird. Dieser Verlauf wird durch die Beobachtung gestützt, daß peracylierte Hexosid-3-ulosen unter diesen Bedingungen ebenso glatt in Dihydropyranone (2) übergehen [z. B. (13) \rightarrow (2a)], während die 4-O-glycosyierten Endiolone (3b) und (3e) mangels eines eliminierbaren Substituenten an C-4 diese Reaktion nicht eingehen.

Diese hoch stereoselektiven, bei den Enolonen (1) praktisch stereospezifischen Umlagerungen verbreitern den Anwendungsbereich pyranoider Zuckerenolone als chirale Synthone, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von Naturstoffen des Spectinomycin- und Uscharin-Typs.

Eingegangen am 3. September 1979,
in geänderter Fassung am 15. Oktober 1979 [Z 337]

- [1] Zucker-enolone, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: [3].
- [2] a) F. W. Lichtenhaller, Methods Carbohydr. Chem. 6, 348 (1972); E. Fischer, F. W. Lichtenhaller, Angew. Chem. 86, 590 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 546 (1974); b) F. W. Lichtenhaller, K. Strobel, G. Reidel, Carbohydr. Res. 49, 57 (1976); c) F. W. Lichtenhaller, U. Kraska, ibid. 58, 563 (1977); d) F. W. Lichtenhaller, T. Sakakibara, E. Egert, Chem. Ber., im Druck; e) F. W. Lichtenhaller, P. Jarglis, ibid., im Druck.
- [3] F. W. Lichtenhaller, Pure Appl. Chem. 50, 1343 (1978).
- [4] Neben dem höchst instabilen, freien Endiolon (3), R = H [5a] wurden das 5,7-Di-O-methyl-3-O-acetyl-Derivat [5b] und das Tri-O-acetat (3), R = Ac [= (3c)] [3, 5c] eindeutig charakterisiert. Weitere Derivate werden beim oxidativen Abbau methylierter Polysaccharide diskutiert [5d].
- [5] a) O. Theander, Acta Chem. Scand. 12, 1887 (1958); b) G. O. Aspinall, R. R. King, Z. Pawlak, Can. J. Chem. 51, 388 (1973); c) G. O. Aspinall, R. R. King, ibid. 51, 394 (1973); J. Weißmüller, H. Kunz, Tetrahedron Lett. 1978, 3807; d) B. Lindberg, Pure Appl. Chem. 49, 1089 (1977); L. Kenne, O. Larm, S. Svensson, Acta Chem. Scand. 26, 2473 (1972); 27, 2797 (1973).

[6] K. Takeo, S. Okano, Carbohydr. Res. 59, 379 (1977).

[7] K. Freudenberg, H. v. Hochstetter, H. Engels, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 671 (1925); K. Freudenberg, E. Plankenhorn, Justus Liebigs Ann. Chem. 536, 257 (1938); M. Bertolini, C. P. J. Glaudemans, Carbohydr. Res. 15, 267 (1970).

[8] Überschüssiges Pyridin bedingt partielle 3,4-Eliminierung zum 3,2-Enolon (1a). Ac statt Bz und CH_3 ; Pyridin/Acetanhydrid wandelt (9) quantitativ in Di-O-acetyl-kojisäure um.

[9] Aus (3a) hergestelltes (2a) enthält 8–10% β -Enantiomer (2c), wie ein Dreiwertvergleich [+236° in CHCl_3 , gegenüber +263° für ein aus (1a) erhaltenes Produkt] ergibt. Die Stereoselektivität der Reaktionen (3a) \rightarrow (2a) und (3c) \rightarrow (2b) wird durch die Addition von Methanol am anomeren C-Atom bestimmt, die vorzugsweise (ca. 10:1) von der α -Seite erfolgt. Dabei bilden sich α -[z. B. (13)] und β -Hexosid-3-ulosen, die sich praktisch stereospezifisch in (2a) bzw. (2c) umwandeln.

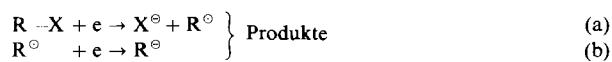
[10] Anm. b. d. Korr. (15. 11. 79): Inzwischen wurden Struktur und Konfiguration der Dihydropyranone (2) durch Röntgen-Strukturanalyse von (2c) bewiesen: H. J. Lindner, unveröffentlicht.

Modellsystem zur elektrochemischen Reduktion der Kohlenstoff-Halogen-Bindung^[**]

Von Andreas Merz und Robert Tomahogh^[**]

In memoriam Palle Iversen

Bei der reduktiven elektrochemischen Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung werden Radikale und Carbanionen als reaktive Zwischenstufen diskutiert:



Von welcher Zwischenstufe sich die Produkte tatsächlich ableiten, ist in manchen Fällen noch nicht geklärt; vor allem

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Merz, R. Tomahogh
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

konnten Radikale weder direkt nachgewiesen noch mit speziellen Reagentien abgefangen werden^[1].

Wir berichten über cyclisch-voltammetrische und coulometrische Untersuchungen an den Modellsystemen 9-Fluor- und 9-Chlor-9-[α -(9-fluorenylidene)benzyl]fluoren (*1a*) bzw. (*1b*)^[2], bei welchen sowohl das Carbanion (*2a*)^[3a] als auch das Radikal (*2b*)^[3b] stabil sind.

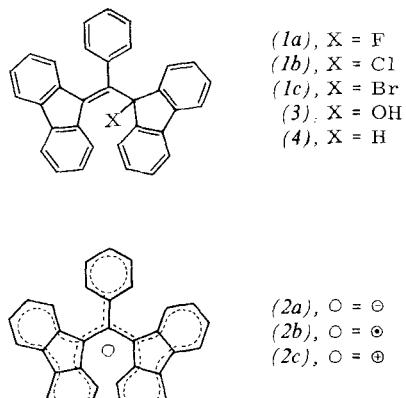


Abbildung 1 zeigt die cyclischen Voltammogramme von (*1a*) (Kurve b) und (*1b*) (Kurve a) in wasserfreiem Acetonitril/0.1 M $Bu_4N^+ClO_4^-$ (TBAP) an glasartigem Kohlenstoff^[4]. Die Halbstufenpotentiale (Zweielektronenstufen) $E_{p/2}$ betragen -1.35 V für (*1a*) und -0.30 V für (*1b*). Der anodische Zweig der Voltammogramme weist für beide Verbindungen die gleichen Maxima auf, die die Oxidation des Carbanions (*2a*) zum Radikal (*2b*) und von (*2b*) zum Kation (*2c*) anzeigen.

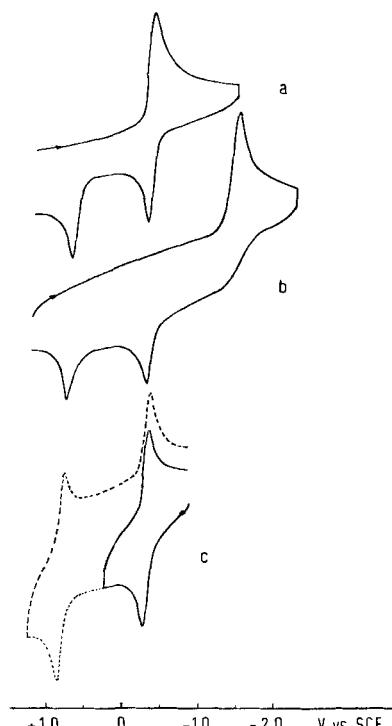
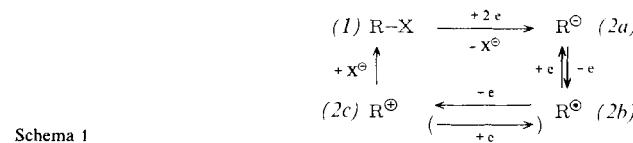


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme in wasserfreiem Acetonitril/0.1 M $Bu_4N^+ClO_4^-$ an einer Kohle-Scheibenelektrode; 200 mV/s. Kurve a: (*1b*); Kurve b: (*1a*); Kurve c: Carbanion (*2a*) nach coulometrischer Erzeugung aus dem Radikal (*2b*). Die durchgezogene Kurve wird auch direkt nach coulometrischer Reduktion von (*1a*) oder (*1b*) erhalten. Konzentration von (*1a*), (*1b*), (*2a*) ca. 5×10^{-4} M.

Diese Interpretation wird durch coulometrische Reduktion von (*1a*) und (*1b*) bei -1.4 bzw. -0.4 V bestätigt, die jeweils unter Aufnahme von $2F/mol$ zur tiefblauen Lösung des Carbanions (*2a*) führt. Während jedoch bei der Elektrolyse von (*1a*) die blaue Farbe des Carbanions von Beginn an beständig ist, verblassen bei der Elektrolyse von (*1b*) die blauen, von der Kathode ausgehenden Schlieren unter Bildung der gelben Lösung des Radikals (*2b*); erst nach Aufnahme von $1F/mol$ bleibt die Farbe von (*2a*) bestehen. (*2a*) ist somit imstande, die Chlorverbindung (*1b*), nicht aber die Fluorverbindung (*1a*), in einer homogenen Elektronentransfer-Reaktion zu reduzieren:



Das Carbanion (*2a*) lässt sich coulometrisch bei 0.0 V ($1F/mol$) reversibel zum Radikal (*2b*) oxidiieren ($E^\ominus = -0.31$ V). In einer weiteren Einelektronenoxidation bei $+0.95$ V entsteht aus (*2b*) das Kation (*2c*). Letztere Reaktion erscheint im Voltammogramm irreversibel, was auf eine rasche Rückreaktion von (*2c*) mit dem Halogenid-Ion zu den Ausgangshalogeniden (*1a*) bzw. (*1b*) zurückzuführen ist, deren cyclische Voltammogramme man nach Abschluß des coulometrischen Cyclus erneut beobachtet (Schema 1).



Dieser Cyclus läßt sich mehrmals ohne nennenswerten Verlust an Elektroaktivität durchlaufen. Dies sind die ersten Beispiele für die chemisch reversible Elektroreduktion organischer Halogenverbindungen, wenn auch die Wege der Hin- und Rückreaktion verschieden sind^[5].

In halogenidfreier Lösung, ausgehend vom isolierten Radikal (*2b*), wird auch die Oxidation (*2b*) \rightarrow (*2c*) elektrochemisch reversibel, allerdings nur in der Zeitskala der cyclischen Voltammetrie. Coulometrisch erzeugtes rotes (*2c*) reagiert mit einer Halbwertszeit von einigen Minuten in einer intramolekularen Friedel-Crafts-Reaktion^[6].

Unsere Ergebnisse lassen sich als Modell für die mechanistischen Varianten der Elektroreduktion der Kohlenstoff-Halogen-Bindung diskutieren: Das Radikal kann nur dann an der Kathode entstehen [Gl. (a)]^[7], wenn das Reduktionspotential der Halogenverbindung positiver ist als das Redoxpotential des Radikal/Carbanion-Paares [Gl. (b)]. Dieses an sich triviale Bild wird erweitert durch die elektrochemische Reduktion der Chlorverbindung (*1b*), das erste Beispiel für den bereits von Elving postulierten „father-son“ oder „Ödipus“-Mechanismus^[8]. Diese Kombination [Gl. (a) + (b) + (c)] wird dann möglich, wenn das Redoxpotential des Radikal/Carbanion-Systems zwischen dem (unbekannten) *thermodynamischen* und dem beobachteten *kinetisch* kontrollierten Reduktionspotential der Halogenverbindung [Gl. (a)] liegt. Nur in diesem Fall kann das an der Elektrode ausschließlich gebildete Carbanion die Ausgangsverbindung reduzieren. Wie wir fanden, läßt sich (*1b*) ($E_{p/2} = -0.30$ V) in homogener Lösung bereits durch Ferrocen ($E^\ominus = +0.42$ V vs. SCE, in $CH_3CN/TBAP$) zum Radikal (*2b*) reduzieren. Dies beweist, daß das thermodynamische Reduktionspotential um mindestens 0.7 V positiver ist als das irreversible Halbstufenpotential an glasartigem Kohlenstoff.

Die Kontroversen bei der Interpretation der Elektroreduktion von Benzyl- und Allylhalogeniden – Carbanion-^[1c] gegen Radikalmechanismus^[1d] – lassen sich bei dieser Betrach-

tungsweise leicht beilegen, da im diskutierten Mechanismus sowohl Carbanionen als auch Radikale als Zwischenstufen auftreten, die je nach Bedingungen produktbestimmend sind. Einen Hinweis auf ein solches Reaktionsverhalten ergibt die leichte indirekte Elektroreduktion dieser Halogenide mit Chrom(II)-salzen, die ausschließlich unter Radikaldimersisierung verläuft^[9].

Eingegangen am 25. Juli 1979 [Z 338]

- [1] a) A. J. Fry: *Synthetic Organic Electrochemistry*. Harper and Row, New York 1972, S. 170ff.; b) R. Breslow, J. L. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7745 (1977); c) A. J. Bard, A. Merz, *ibid.* 101, 2959 (1979); d) D. A. Koch, D. E. Bartak, *ibid.*, im Druck.
- [2] (1b) wurde aus (3) nach [3b] dargestellt. (1a) erhielten wir aus (1b) mit KF in wasserfreiem Acetonitril (80%, $F_p = 111^\circ\text{C}$). Aus (3) läßt sich im Zweiphasensystem Benzol/48proz. HBr/LiBr auch (1c), $F_p = 135^\circ\text{C}$ (Zers.), in geringerer Ausbeute gewinnen.
- [3] a) R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 654, 64 (1962); b) C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4431 (1957); c) K. H. Haussner, *Z. Naturforsch.* A 14, 425 (1959).
- [4] Wir verwenden glasartigen Kohlenstoff, auch als Makroelektrode für die Coulometrie, um Substrat-Oberflächen-Wechselwirkungen auszuschalten; vgl. [1c], dort auch Einzelheiten zur experimentellen Technik. Alle Potentialwerte sind auf die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) bezogen.
- [5] (2a) und (2b) wurden durch ihre Elektronenangeregungsspektren und das ESR-Spektrum von (2b) identifiziert. Ferner wurden (2b) und (4) [Protonierungsprodukt von (2a)] bei präparativen Elektrolysen isoliert. Alle Daten sind in Einklang mit den Literaturwerten [3].
- [6] C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1744 (1932).
- [7] Dies wäre für die Bromverbindung (1c) zu erwarten; (1c) ionisiert jedoch im Elektrolytmedium zu (2c) und Br^{\bullet} und entzieht sich so der Messung.
- [8] P. I. Elving, *Can. J. Chem.* 55, 3392 (1977).
- [9] J. Wellmann, E. Steckhan, *Synthesis* 1978, 901.

Direkte Abspaltung funktioneller Gruppen durch katalytische Hydrogenolyse^[**]

Von *Wilhelm F. Maier, Peter Grubmüller, Irina Thies, Peter M. Stein, M. Anthony McKervey und Paul von Ragué Schleyer*^[†]

Die Abspaltung funktioneller Gruppen aus organischen Verbindungen unter Bildung des Stammkohlenwasserstoffs erfordert oft mehrere Stufen und führt, besonders bei tertiären funktionellen Gruppen, häufig zu schlechten Ausbeuten. Beispielsweise werden Carbonsäure-, Ester-, Amid-, Nitril-, Ether-, Alkohol- oder Aminfunktionen gewöhnlich auf indirektem Weg durch Wasserstoff ersetzt^[2].

Nachdem erkannt worden war, daß eine Vielzahl von Alkyladamantanen glatt und mit hoher Ausbeute durch Gasphasenhydrogenolyse an Nickel entalkyliert werden kann^[1,3], haben wir diese Methode zur Abspaltung funktioneller Gruppen angewendet. Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt; der Reaktionsverlauf geht aus Abbildung 1 hervor. Wir möchten betonen, daß diese Reaktionen nicht auf Polycycloalkylsysteme wie Adamantan beschränkt sind.

Zur Abspaltung wurden die Substrate im Wasserstoffstrom bei Atmosphärendruck (20–25 ml/min) verflüchtigt und über horizontal angeordneten Katalysator (30% Nickel auf Aluminiumoxid) geleitet. Die Produkte konnten in hoher

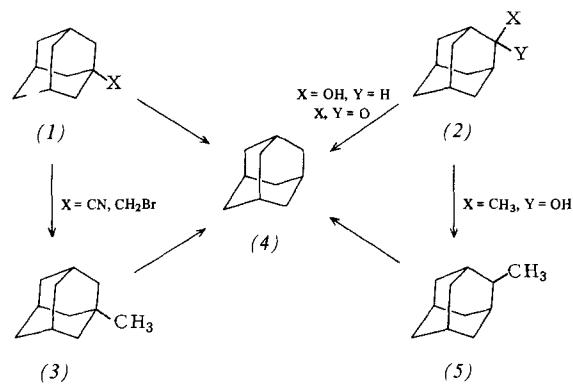


Abb. 1. Hydrogenolytische Reaktionen an einem 30% Ni/Al₂O₃-Katalysator. Beispiele für (1) und (2) siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Beispiele für die Hydrogenolyse von Adamantanderivaten.

Nr.	X	Edukt	Y	T [°C]	Produkt	Ausb. [%]
(1a)	Br			200	(4)	97
(1b)	NH ₂			240	(4)	99
(1c)	OH			180	(4)	97
(1d)	OSiMe ₃			150	(4)	99
(1e)	CH ₂ OH			200	(4)	99
(1f)	COOH			240	(4)	90
(1g)	COOCH ₃			240	(4)	71
(1h)	COCl			260	(4)	86
(1i)	CN			180	(3)	99
(1k)	CH ₂ Br			180	(3)	99
(1l)	COOSiMe ₃			220	(4)	55
(3)	=O			280	(4)	80
(2a)			H	220	(4)	93
(2b)	OH		H	170	(4)	99
(2c)	CH ₃		OH	150	(5)	99
(5)				235	(4)	99

Reinheit und Ausbeute in einer Kühlfaße aufgefangen werden^[1,2]. Die optimalen Hydrogenolysetemperaturen (Tabelle 1) spiegeln Unterschiede der Flüchtigkeit und Polarität der Substrate sowie der Geschwindigkeit wider, mit der sie den Katalysator durchströmen.

Tabelle 1 zeigt, daß eine Vielfalt funktioneller Gruppen in ausgezeichneten Ausbeuten durch Wasserstoff ersetzt werden kann. Bisher waren synthetisch brauchbare katalytische Hydrogenolysen vor allem auf Kohlenstoff-Halogen-Bindungen und Schutzgruppen wie Benzyl beschränkt^[4]. Die direkte Abspaltung von COOH- und OH-Gruppen aus nicht aktivierten Verbindungen war nur in speziellen Fällen möglich, während die direkte Abspaltung von Ester- und Ethergruppen zumindest als synthetisch nützliche Reaktion offenbar nicht bekannt war. Die reduktive Hydrogenolyse von Nitril- zu Methylgruppen ist nur in Lösung an Platinkatalysatoren beobachtet worden^[5]. Die Gasphasenhydrogenolyse am Nickelkatalysator ermöglicht dagegen eine Reaktionslenkung durch Temperaturänderung; so kann aus 1-Adamantan-carbonitril (1i) entweder 1-Methyladamantan (3) oder Adamantan (4) erhalten werden. Ähnlich läßt sich die OH-Gruppe vom sterisch überfüllten 2-Methyl-2-adamantanol (2c) bei 150°C glatt abspalten, wobei 2-Methyladamantan (5) entsteht, das bei 235°C zu Adamantan entmethyliert wird.

Besonders bemerkenswert ist die quantitative Umladung von 1-(Trimethylsiloxy)adamantan (1d) in Adamantan bei nur 150°C. Die Umladung von Adamantan (2a) in Adamantan ist konventionellen Methoden in Lösung überlegen^[6]. Interessante Unterschiede zeigen sich bei nahe verwandten Systemen. So verliert das 1-Hydroxymethyl-derivat (1e) bei der Hydrogenolyse zu Adamantan das C- und das O-Atom der CH₂OH-Gruppe, während 1-Brommethyladamantan

[†] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer [†], Dr. W. F. Maier, Dr. P. Grubmüller, Dipl.-Ing. I. Thies, cand. chem. P. M. Stein
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. M. A. McKervey
Department of Chemistry, University College, Cork (Irland)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Katalytische Hydrogenolyse, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst unterstützt. – 1. Mitteilung: [1b].