

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

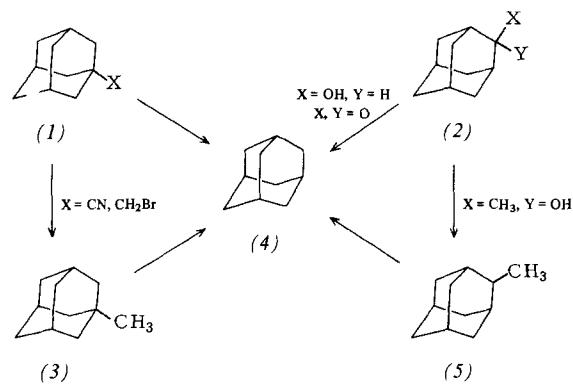


Abb. 1. Hydrogenolytische Reaktionen an einem 30% Ni/Al₂O₃-Katalysator. Beispiele für (1) und (2) siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Beispiele für die Hydrogenolyse von Adamantanderivaten.

Nr.	Edukt	X	Y	T [°C]	Produkt	Ausb. [%]
(1a)				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 Kühlzelle 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].

tan (*1k*) ausschließlich in 1-Methyladamantan (*3*) umgewandelt wird. Die Hydrogenolyse halogenhaltiger Substrate führt zwar mit hoher Ausbeute zum Kohlenwasserstoff, doch wird der Katalysator deaktiviert und eignet sich nicht mehr für die Entmethylierung von Methyladamantan. Solche Desaktivierung wird bei den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen nicht beobachtet. Diese Befunde könnten Hinweise auf den Mechanismus der katalytischen Entfunktionalisierung geben.

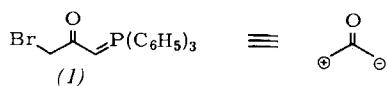
Eingegangen am 6. August 1979 [Z 339]

- [1] a) P. Grubmüller, P. v. R. Schleyer, M. A. McKervey, Tetrahedron Lett. 1979, 181; b) P. Grubmüller, W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, M. A. McKervey, Chem. Ber., im Druck.
- [2] T. Clark, M. A. McKervey: Comprehensive Organic Chemistry. Pergamon Press, New York 1978, Bd. 1, S. 37.
- [3] P. Grubmüller, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- [4] M. Freifelder: Catalytic Hydrogenolysis in Organic Synthesis, Procedures and Commentary. Wiley-Interscience, New York 1978; A. P. G. Kieboom, F. v. Rantwijk: Hydrogenation and Hydrogenolysis in Synthetic Organic Chemistry, Delft University Press, Rotterdam 1977; M. Freifelder: Practical Catalytic Hydrogenation. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [5] K. Kindler, K. Lührs, Chem. Ber. 99, 227 (1966); Justus Liebigs Ann. Chem. 707, 26 (1976).
- [6] J. W. Larsen, L. W. Chang, J. Org. Chem. 44, 1168 (1979).

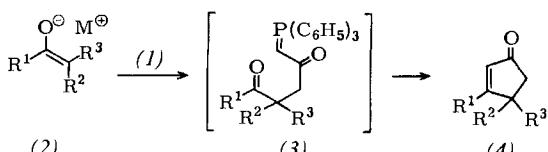
(Bromacetylmethylen)triphenylphosphorane – ein neues Cyclopentanellierungsagens

Von Hans-Josef Altenbach^[1]

Die Übertragung des Prinzips der Robinson-Anellierung zur Darstellung von Cyclohexenonen auf die Synthese von Cyclopentenonen verlangt elektrophile C₃-Synthone. Da 1-Halogenacetone nur in Ausnahmefällen glatt alkylierbar sind, wurden in den letzten Jahren elektrophile Acetonylsysteme entwickelt^[1], in denen die Ketofunktion latent vorliegt. Meistens sind allerdings drastische Bedingungen zur Freisetzung des Ketons erforderlich. Als alternatives Agens zur Cyclopentanellierung bot sich das schon länger bekannte (Bromacetylmethylen)triphenylphosphoran (*1*)^[2] an.



Dieses einfach zugängliche, stabilisierte Ylid hat ein leicht substituierbares Bromatom^[2b], während die Ketogruppe auch mit harten Nucleophilen wie Enolaten nicht reagieren sollte. In der durch Alkylierung eines Enolats (*2*) gebildeten Zwischenstufe (*3*) sollte die Ylidfunktion außerdem die Cyclisierung durch intramolekulare Wittig-Reaktion ermöglichen^[3].

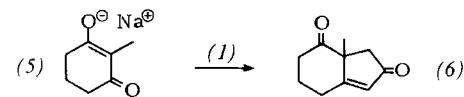


(*a*), R¹ = CH₃, R² = H, R³ = CO₂CH₂CH₃, M = Na

In der Tat erfüllt (*1*) die Erwartung: Umsetzung mit dem Natriumsalz des Acetessigsäureethylesters (*2a*) in Ethanol (3 h, 0 °C; 14 h Rückfluß) ergibt das Cyclopentenon (*4a*)^[4], das

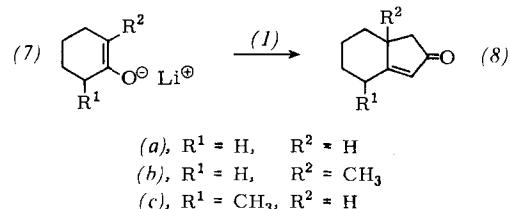
[*] Dr. H.-J. Altenbach
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

nach wäßriger Aufarbeitung durch Destillation isoliert wird (K_p = 70–72 °C/0.4 Torr; Ausb. 39%). Das aus 2-Methyl-1,3-cyclohexandion mit Natriumhydrid hergestellte Anion von (*5*) reagiert mit (*1*) in Dimethylformamid (3 h, 0 °C; 16 h, 80 °C) ebenfalls direkt zum anellierten Produkt (*6*)^[5] (F_p = 74–75 °C; Ausb. 31%).



An diesem Beispiel zeigt sich der Vorteil des Ringschlusses durch Wittig-Reaktion: 2-Acetonyl-1,3-cyclohexandion cyclisiert unter den üblichen Bedingungen nicht zu (*6*), sondern fragmentiert^[5].

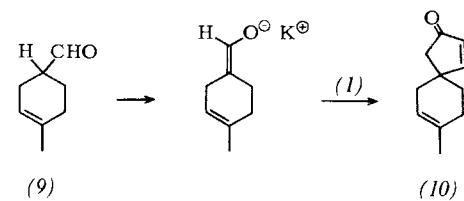
Die Cyclopentanellierung mit (Bromacetylmethylen)triphenylphosphorane (*1*) ist nicht auf stabilisierte Enolate beschränkt. Setzt man das aus Cyclohexanon mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran erzeugte Anion von (*7a*) bei –20 °C mit einem Äquivalent (*1*) um, so erhält man nach 2 h Rühren bei 0 °C, 14 h Erhitzen unter Rückfluß und wäßriger Aufarbeitung mit Pentan das anellierte Cyclopentenon (*8a*)^[6] (K_p = 50–52 °C/0.02 Torr; Ausb. 29%).



(*a*), R¹ = H, R² = H
(*b*), R¹ = H, R² = CH₃
(*c*), R¹ = CH₃, R² = H

(*1*) ist reaktiv genug, um unter analogen Bedingungen mit den Enolaten (*7b*) (aus 2-Methyl-1-cyclohexenylacetat mit Methylolithium^[7]) und (*7c*) (aus 2-Methylcyclohexanon mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran^[7]) regioselektiv (*8b*)^[8] (Ausb. 25%) bzw. (*8c*)^[20] (Ausb. 22%; Gemisch von Diastereomeren) zu bilden.

Die Methode ist auch auf Kaliumenolate von Aldehyden anwendbar. Wird der Aldehyd (*9*)^[9] mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert^[10] und das Enolat mit (*1*) umgesetzt, lässt sich die spirocyclische Verbindung (*10*)^[11] isolieren (K_p = 54–56 °C/0.1 Torr; Ausb. 14%).



Eingegangen am 13. August 1979 [Z 341]

- [1] a) P. T. Lansbury, Acc. Chem. Res. 5, 311 (1972); b) R. B. Miller, Synth. Commun. 2, 267 (1972); c) M. Miyano, C. R. Dorn, J. Org. Chem. 37, 268 (1972); d) G. Stork, M. E. Jung, J. Am. Chem. Soc. 96, 3682 (1974); e) S. F. Martin, T. S. Chou, C. W. Payne, J. Org. Chem. 42, 2520 (1977); f) M. Miyashita, T. Yanami, A. Yoshikoshi, J. Am. Chem. Soc. 98, 4679 (1976); g) R. M. Jacobson, R. A. Raths, J. H. McDonald, J. Org. Chem. 42, 2545 (1977).
- [2] a) K. Issleib, R. Lindner, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 12 (1968); b) M. Le Corre, C. R. Acad. Sci. C 273, 81 (1971).
- [3] Intramolekulär gehen auch stabilisierte Ylide leicht die Wittig-Reaktion ein: C. A. Hendrick, E. Böhme, J. A. Edwards, J. H. Fried, J. Am. Chem. Soc. 90, 5926 (1968).
- [4] L. J. Dolby, C. A. Elliger, S. Esfandiari, K. S. Marshall, J. Org. Chem. 33, 4508 (1968).
- [5] W. G. Dauben, D. J. Hart, J. Org. Chem. 42, 3787 (1977).
- [6] A. M. Islam, R. A. Raphael, J. Chem. Soc. 1952, 4086; P. A. Grieco, C. S. Pogonowski, J. Org. Chem. 39, 732 (1974); C. H. Heathcock, R. D. Clark, Tetrahedron Lett. 1974, 1713; A. De Boer, R. E. Ellwanger, J. Org. Chem. 39, 77 (1974).