

Elam, R. D. Clark, J. C. Martin, *Br. Pat.* 1014653; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 11092 d.

- [10] Vgl. dazu: H. W. Moore, W. G. Duncan, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 156.
 [11] Vgl. dazu: G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 620; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1473; G. Himbert, K. Diehl in: *Chemiedozententagung 1984, Wissenschaftliches Programm und Vortragsreferate*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 24.

Hochdrucksynthesen: Die Henry-Reaktion**

Von Kiyoshi Matsumoto*

Die Henry- oder Nitroaldol-Reaktion ist eine der wichtigsten Methoden zur CC-Verknüpfung, insbesondere, da die Nitrogruppe der entstehenden aliphatischen Nitroverbindungen in andere funktionelle Gruppen wie Amine, Alkohole, Aldehyde und Ketone umgewandelt werden kann^[1]. Die Reaktion hängt jedoch stark von sterischen Faktoren ab und „verläuft umso schlechter, je mehr Substituenten an den zu verbindenden C-Atomen sitzen“^[2]. Abgesehen von Umsetzungen mit Nitromethan sind die Ausbeuten sehr niedrig, wenn auch einige Verbesserungen gelangen^[2,3]. So war keine Henry-Reaktion von Nitroalkanen mit 2-Methylcyclohexanon bekannt, und mit höheren Nitroalkanen ergaben 3- und 4-Methylcyclohexanon nur geringe Ausbeuten an Nitroalkoholen^[4]. Wir haben jetzt gefunden, daß sich hoher Druck und Zugabe von *n*Bu₄NF als Katalysator in einigen Fällen positiv auswirken^[5,6].

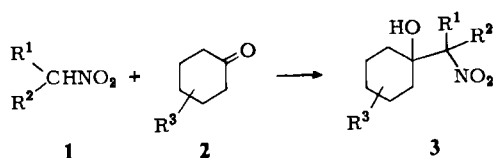


Tabelle 1. Bildung von Nitroalkoholen 3 [a] aus Nitroalkanen 1 und Ketonen 2 (9 kbar, 30°C, 4 d) [6].

R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]
H	H	2-CH ₃	50 (0 [4])	68–69/2
		3-CH ₃	61 (29 [4])	79–80/2
CH ₃	H	2-CH ₃	41 [b] (0 [4])	78–79/2
		3-CH ₃	87 [c] (10 [4])	74–75/2
		4-CH ₃ [d]	60 (14 [4])	73–75/2
C ₂ H ₅	H	2-CH ₃	40 (0 [4])	88–89/2
		3-CH ₃	81 (5 [4])	84–85/2
		4-CH ₃	89 (10 [4])	85–86/2
		[e]	86 (40 [7]; 20 [8])	90–92/9
CH ₃	CH ₃	H	74 (45 [8])	56–57 [f]
		[e]	53 (19 [8])	66–70 [g]

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Neue Nitroalkohole wiesen korrekte Elementaranalysen auf; alle Produkte ergaben befriedigende IR- und ¹H-NMR-Spektren. Literaturausbeuten in Klammern. [b] Mit Piperidin als Katalysator 14%. [c] Mit Piperidin als Katalysator 52%. [d] 6 kbar. [e] Als Keton wurde Aceton verwendet. [f] Umkristallisiert aus *n*-Pentan. [g] Bei 70–75°C (Badtemp.)/9 Torr sublimiert.

Tabelle 1 zeigt, daß sogar 2-Methylcyclohexanon die entsprechenden Nitroalkohole in respektablen Ausbeuten liefert und daß mit 3- und 4-Methylcyclohexanon die Ausbeuten wesentlich erhöht werden konnten^[9]. *n*Bu₄NF ist ein besserer Katalysator als Piperidin (siehe Fußnoten [b, c] in Tabelle 1). Durch Erhöhung des Drucks kann dem-

nach der Anwendungsbereich der Henry-Reaktion erweitert werden.

Eingegangen am 2. April,
in veränderter Fassung am 1. Juni 1984 [Z 784]

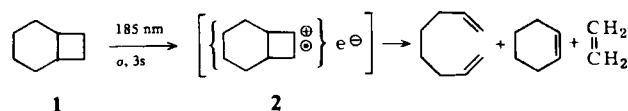
- [1] Zusammenfassung über die Verwendung nitroaliphatischer Verbindungen und die Henry-Reaktion in der Organischen Synthese. D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* 33 (1979) 1; H. Baer, L. Urbas in H. Feuer: *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, Interscience, New York 1970, S. 75; zit. Lit.
 [2] D. Seebach, F. Lehr, *Angew. Chem.* 88 (1976) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 505.
 [3] E. W. Colvin, D. Seebach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 689.
 [4] D. V. Nightingale, F. B. Erickson, N. C. Knight, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 782.
 [5] Beschreibung der Hochdruckapparatur: K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis*, im Druck; neuere Zusammenfassungen über Hochdruckreaktionen: P. Welzel, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 31 (1983) 148; W. J. le Noble, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 152.
 [6] Arbeitsvorschrift: Eine Mischung aus Keton 2 (16 mmol) und Nitroalkan 1 (24 mmol) wird mit einer 1 M Lösung von *n*Bu₄NF in Tetrahydrofuran versetzt und 4 d in einer 10 mL-Teflonampulle bei ca. 30°C und 9 kbar aufbewahrt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 97 mL Benzol und 3 mL Essigsäure verdünnt und zur Entfernung des Katalysators mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, eingeeignet und unter reduziertem Druck von Solvens und Ausgangsmaterialien befreit. Der Rückstand wird umkristallisiert oder im Vakuum destilliert (siehe Tabelle 1).
 [7] F. Lehr, J. Gonnermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 2258.
 [8] L. M. Kozlov, E. F. Fink, G. B. Liorber, *Tr. Kazan. Khim. Tekhnol. Inst.* 23 (1957) 148; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 8933i.
 [9] Statt durch hohen Druck können die meisten Reaktionen auch durch Verwendung der Lithium- α -lithionitronate Li⁺[RCLi=NO₂⁻] erzwungen werden [7].

Direkte photochemische Spaltung des Cyclobutanrings in Bicyclo[4.2.0]octan durch 185nm-Bestrahlung in Lösung**

Von Waldemar Adam* und Thomas Oppenländer

Analog zu Cyclopropanen, deren interessante und vielfältige 185nm-Photochemie in Kohlenwasserstoff-Lösung kürzlich beschrieben wurde^[1], sollten Cyclobutane im Vakuum-UV-Bereich photoaktiv sein, da sie unterhalb von 200 nm absorbieren ($\sigma^* \leftarrow \sigma$ - und Rydberg-Übergänge)^[2]. Cyclobutane lassen sich effektiv durch photochemisch induzierten Elektronen-Transfer mit Chinonen spalten^[3], die dabei als Elektronenacceptoren wirken. Diese Photospaltung, die über radikalkationische Zwischenstufen verläuft, spielt eine entscheidende Rolle bei der Zerlegung von Thymine-Dimeren durch enzymatische Photoreaktivierung^[4]. Da (σ , 3s)-Rydberg-Anregung zu Zwischenstufen mit radikalkationischem Charakter führt^[2], erschien es uns wichtig, die photochemische Spaltung von Cyclobutanen ohne chromophore Substituenten durch 185nm-Photonen in Lösung zu untersuchen. Daß diese Spaltung möglich ist, zeigen wir am Beispiel von Bicyclo[4.2.0]octan 1.

Bestrahlung einer 0.044 M Lösung von 1 in *n*-Pentan mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (ca. 10% 185 nm,



[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. T. Oppenländer
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. T. O. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

[*] Prof. Dr. K. Matsumoto
Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences
Kyoto University, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium unterstützt.