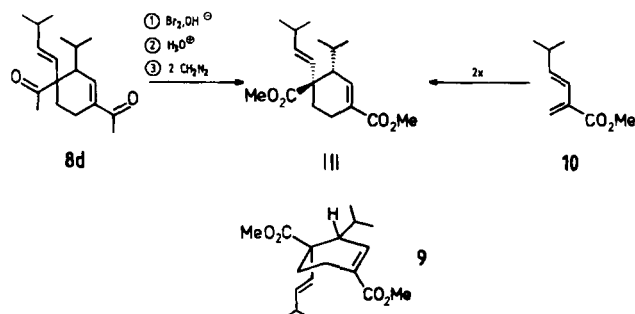


(¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR) zeigte, daß **9** mit dem Hauptisomer der Dimerisierung des Dienesters **10** identisch ist. Bei der Dimerisierung von **10** entsteht als Hauptisomer (6:1) wahrscheinlich das *endo*-Produkt^[7], d. h. die



Alkenylseitenkette in **9** ist *endo* in bezug auf das dachähnliche Cyclohexengerüst, und die 3-Isopropylgruppe ist *trans* zur 4-Methoxycarbonylgruppe. Demnach ist die Dimerisierung von **1d** und den anderen Dienen **1** im Gegensatz zur Dimerisierung der entsprechenden Dienester (z. B. **10**) mäßig diastereoselektiv^[7].

Die DABCO-katalysierte Kupplung von Methylvinylketon mit Aldehyden **5** zu **6** und in-situ-Dimerisierung der Dehydratisierungsprodukte **1** zu funktionalisierten 1,4-Diacetylcyclohexenen **8** ist also ein kurzes und effizientes Verfahren, das von wohlfeilen Edukten ausgehend auf konvergente Weise vier neue σ -Bindungen und zwei neue π -Bindungen erzeugt. Die Produkte, die *para*-selektiv gebildet werden und ein quartäres C-Atom enthalten, sind in der Terpensynthese z. B. zum Aufbau von Spirocyclen von Interesse. Das Verfahren ermöglicht es auch, weitere funktionelle Gruppen über den Aldehyd **5** einzuführen.

Arbeitsvorschriften

6: 7.01 g (100 mmol) Methylvinylketon, 100 mmol Aldehyd **5** und 1.68 g (15 mmol) DABCO werden in 25 mL wasserfreiem THF gelöst; die Lösung wird bei Raumtemperatur (RT) stehen gelassen. Nach 7 d wird die Lösung mit Et₂O verdünnt, mit verd. Salzsäure und wäßriger NaHCO₃-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Silicagel, Ether/Leichtbenzin) oder in einer Kugelrohrapparatur destilliert.

8: 10 mmol des Kupplungsprodukts **6**, 3.37 g (30 mmol) DABCO und 120 mg (1 mmol) *p*-Dimethylaminopyridin werden in 20 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ gelöst; die Lösung wird auf 0°C gekühlt. 1.37 g (12 mmol) Methansulfonylchlorid in 10 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ werden zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird sie mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit Wasser gewaschen (3 ×) und getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die Mischung der Stereoisomere chromatographisch gereinigt (Silicagel, Ether/Leichtbenzin) und – soweit möglich – getrennt (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzte Fassung am 7. Juli 1987 [Z 2244]

[1] R. Lantzsch, D. Airt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1757.

[2] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* 93 (1981) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 864.

[3] Die Synthese und Charakterisierung von *E*-konfigurierten 5-Aryl-3-methylen-4-penten-2-onen (1: R = Aryl) wird beansprucht [4], und es wird weiterhin behauptet, daß diese Diene „nicht an Diels-Alder-Reaktionen ... oder an Polymerisationsreaktionen“ teilnehmen. Wir erhielten bei der Dehydratisierung von **6j** (R = Ph) das Dimer **8j** (R = Ph). Fp = 125–128°C; 37% Ausbeute. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.19 (s, 3H; CH₃CO), 2.31 (s, 3H; CH₃CO), 1.9–2.8 (m, 4H; 2CH₂), 4.44 (d, J = 5.0 Hz, 1H; 3-H), 5.72 (d, J = 16.5 Hz, 1H; Olefin-H), 6.21 (d, J = 16.5 Hz, 1H; Olefin-H), 6.98 (m, 1H; Olefin-H), 7.05–7.30 (m, 10H; Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, Auswahl): δ = 208.6 und 198 (je s, C=O), 141.5 (d, C-2), 57.2 (s, C-4), 46.4 (d, C-3), 25.5 und 25.3 (je q, CH₃), 24.6 (t, C-5), 20.8 (t, C-6).

[4] M. I. Shevchuk, I. V. Megera, N. A. Burachenko, A. V. Dombrovskii, *J. Org. Chem. USSR Engl. Transl.* 10 (1974) 167; *Chem. Abstr.* 80 (1974) 121064j.

[5] J. F. Honek, M. L. Mancini, B. Belleau, *Synth. Commun.* 14 (1984) 483.

[6] H. M. R. Hoffmann, J. Rabe, *Angew. Chem.* 95 (1983) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 795; J. Rabe, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* 95 (1983) 796 bzw. 22 (1983) 796; H. M. R. Hoffmann, J. Rabe, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3849; C. Grundke, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1461; D. Basavaiah, V. V. L. Gowriswari, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2031; H. Amri, J. Villieras, *ibid.* 27 (1986) 4307; F. Ameer, S. E. Drewes, P. T. Kaye, G. Loizou, D. G. Malissar, G. H. P. Roos, *S. Afr. J. Chem.* 40 (1987) 35, zit. Lit.

[7] W. Poly, D. Schomburg, H. M. R. Hoffmann, unveröffentlicht.

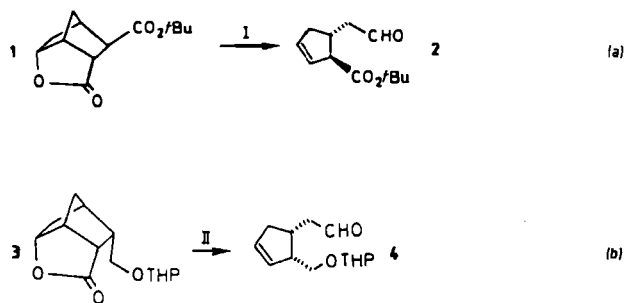
Anodische Grob-Fragmentierung von Bicycloalkylcarbonsäuren zu spezifisch disubstituierten Cycloalkenen**

Von Ralf Michaelis, Ulrich Müller und Hans J. Schäfer*

Professor Kenneth B. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die anodische Oxidation von Carboxylaten führt abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Carbonsäurestruktur zu Radikalen (Kolbe-Elektrolyse^{[1])} oder – in einer Folgeoxidation – zu Carbokationen (Nicht-Kolbe-Elektrolyse^{[1,2])}.

Wir fanden jetzt, daß sich aus 3-substituierten 6-Hydroxy-2-norbornancarbonsäuren durch Nicht-Kolbe-Elektrolyse stereospezifisch 3,4-disubstituierte Cyclopentene gewinnen lassen (Schema 1). Der Reaktionsablauf ähnelt



Schema 1. I) LiOH in Methanol, $-e^-$, 0°C, Graphit-Anode. II) KOH in Acetonitril/Ethanol (5/1), $-e^-$, 10°C, Graphit-Anode. THP = Tetrahydropyranyl.

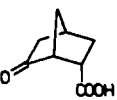
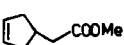
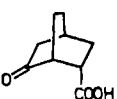
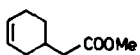
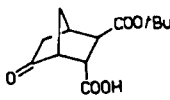
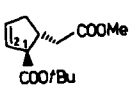
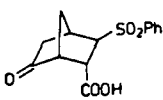
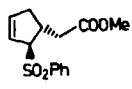
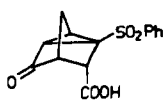
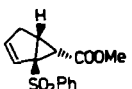
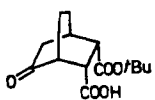
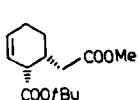
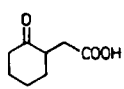

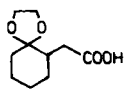
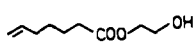
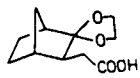
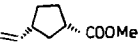
dem der von Grob et al.^[3] beobachteten Fragmentierung von Norbornyltosylaten. Abhängig von der *exo*- oder *endo*-Ständigkeit des Substituenten in 3-Stellung wird entweder ein *trans*- [Gl. (a)] oder ein *cis*-disubstituiertes Cyclopenten [Gl. (b)] erhalten. Von zusätzlichem präparativem Vorteil ist, daß die beiden Substituenten nicht gleich sein müssen. Tabelle 1 belegt den breiten Anwendungsbereich der Reaktion.

Die Edukte wurden über wenige Stufen in hoher Ausbeute durch Diels-Alder-Reaktion und Hydrolactonisierung (**1**, **3**) sowie Oxidation der γ -Lactone an einer Nickelhydroxid-Elektrode^[4] (**5**, **7**, **9**, **11**, **13**, **15**) gewonnen. **17** und **19** wurden durch α -Alkylierung von Cyclohexanon mit Bromessigester erhalten. **21** ist das Produkt der Mn^{III}-acetat-Oxidation von Norbornen und anschließenden Oxidation des γ -Lactons^[4].

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. R. Michaelis, Dr. U. Müller
Organisch-chemisches Institut der Universität
Correns-Straße 40, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 34. Mitteilung: [4].

Tabelle 1. Anodische Fragmentierung von γ -Hydroxy- und γ -Oxocarbonsäuren.

Edukt	Produkt	Ausbeute [%] [a]	
		Produkt	zurück-gewonnenes Edukt
1	2	27	31
3	4	38	20
		71	0
5	6		
		44	23
7	8		
		55	16
9	10		
		63	8
11	12		
		47	22
13	14		
		49	8
15	16		
		61	6
17	18		
		47	14
19	20		
		76 [b]	11
21	22		

[a] Bezogen auf Umsatz. [b] Nach säurekatalysierter Umesterung in Methanol.

Wie Tabelle 1 zeigt, fragmentieren die Lactone, die sich unter den Bedingungen der Nicht-Kolbe-Elektrolyse zu γ -Hydroxycarbonsäuren öffnen, zu Cyclopentenacetaldehyden (2, 4). Entsprechend bilden die γ -Oxocarbonsäuren Cycloalkennessigsäuren, die in Form ihrer Methylester isoliert werden (6, 8, 10, 12, 14, 16). Bei 17 kommt es zu einer Eliminierung mit anschließender Doppelbindungs-isomerisierung, aber auch hier läßt sich die Fragmentierung erreichen – durch Ketalisierung der Carbonylgruppe (19). Analog fragmentiert 21.

Die leicht und spezifisch zugänglichen Produkte bieten sich unter anderem für den Aufbau cyclopentanoider Naturstoffe an.

Arbeitsvorschrift

Das experimentelle Vorgehen wird am Beispiel der Synthese von 10 beschrieben. 0.25 g (1.00 mmol) 9 werden in 50 mL Methanol gelöst, zu 100% mit 1 M NaOH in Methanol neutralisiert und in einer ungeteilten Zelle an Graphit-Elektroden bei 0°C und einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² bis zum Verbrauch von 4 F mol⁻¹ elektrolysiert. Das Elektrolysat wird zur Trockne eingengt, mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt und fünfmal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des CH₂Cl₂ werden durch Säulenfiltration (Kieselgel, Petrolether/Ether = 2/1) 0.11 g (55%) 10 als farbloses Öl erhalten. Aus der wäßrigen Phase werden nach Ansäuern mit conc. HCl auf pH = 1 und dreimaliger Extraktion mit CH₂Cl₂ 0.04 g (16%) 9 zurückgewonnen. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3040, 1720 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (s, 9H; tBu), 2.06 (J = 14.4, 6.1, 4.5, 2.2 Hz, 1H; 4-H), 2.41 (J = 15.4, 8.4 Hz, 1H; 6-H), 2.58 (J = 15.4, 6.1 Hz, 1H; 6-H), 2.70 (J = 14.3, 8.5, 4.7, 2.1 Hz, 1H; 4-H), 2.87 (J = 9.5, 8.4, 6.3, 6.3, 1H; 5-H), 3.18 (J = 6.3, 4.8, 2.4 Hz, 1H; 1-H), 3.67 (s, 3H; Me), 5.65 (J = 5.8, 4.6, 2.2 Hz, 1H; 3-H), 5.78 (J = 5.8, 4.6, 2.1 Hz, 1H; 2-H). – MS (70 eV): m/z (%) 184 (15, M⁺ – C₄H₉), 167 (13, M⁺ – OC₄H₉).

Eingegangen am 21. Mai 1987 [Z 2252]

- [1] Die Kolbe-Elektrolyse wird begünstigt durch hohe Stromdichte, Platin als Anodenmaterial, einen geringen Neutralisationsgrad (< 5%) der Säure sowie Wasserstoff, – M- und – I-Substituenten in der α -Stellung der Carbonsäure: S. Torii: *Electroorganic Syntheses. Part I*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, S. 50–53, zit. Lit.
- [2] Die Nicht-Kolbe-Elektrolyse oder Hofer-Moest-Reaktion wird begünstigt durch Graphit als Anodenmaterial, Salzzusätze (z. B. NaClO₄), Pyridin/Wasser als Lösungsmittel, einen hohen Neutralisationsgrad der Säure sowie + M- und + I-Substituenten in der α -Stellung der Carbonsäure: J. P. Coleman, R. Lines, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 1064.
- [3] C. A. Grob, *Angew. Chem.* 94 (1982) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 87; W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 928.
- [4] H. Ruholl, H. J. Schäfer, *Synthesis* 1987, 408.

IR-Emissionsanalyse der Temperaturprofile von Pt/SiO₂-Katalysatoren bei exothermen Reaktionen**

Von George Georgiades, Valerie A. Self und Paul A. Sermon*

Obwohl die Temperatur der aktiven Zentren von trägergebundenen Katalysatoren während der Katalyse einige hundert K höher sein kann, als von einem Thermoelement angezeigt wird^[1], sind die theoretischen und experimentellen Ergebnisse darüber widersprüchlich. Indirekte Hinweise auf dieses Phänomen sind Katalysator-Sintern^[2] (infolge lokaler Erhitzung und dadurch hervorgerufener Be-

* Dr. P. A. Sermon, Dr. G. Georgiades, Dr. V. A. Self
Department of Chemistry, Brunel University
Uxbridge, Middlesex UB8 3PH (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde von der Agema Infrared Systems Ltd. gefördert, die uns das IR-Gerät Thermovision 782 für die Emissionsanalyse zur Verfügung gestellt hat. V. A. S. dankt dem SERC für finanzielle Unterstützung.