

Tabelle 3. Wichtige Eigenschaften des Katalysators.

	neu	Katalysator gebraucht	regeneriert
Eisenoxidphasen [a]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4
mittlere Größe der Kristallite [nm]	15	26	25
$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	60	41	42
$V_p (0-50 \text{ nm}) [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	0.23	0.18	0.21

[a] Aus Röntgenstrukturanalyse und magnetischen Messungen.

Die Alkylierungen wurden bei Normaldruck in Festbett-Strömungsreaktoren mit 30 oder 3 g Katalysator ausgeführt. Nach der Kondensation wurden die Reaktionsprodukte chromatographisch analysiert (FID-Detektor, Säulen: Siliconöl DC 550 auf Chromosorb W und Siliconöl OV-1 auf Chromosorb W-AW-DMCS). Die Proben wurden zusätzlich mit GC-MS (Gaschromatograph HP 5890 A, Massenspektrometer HP 5971 A, selektiver Detektor) analysiert.

Die Hauptprodukte wurden durch Mitteldrucksäulenchromatographie (Silicagel (Kieselgel 60, feiner als 230 mesh „Merck“)) aus der Produktmischung isoliert. Als Laufmittel wurden Mischungen von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ 3:7 und 5:5 LL^{-1} eingesetzt. Die Mengen an isolierten Hauptprodukten (**1a**–**1d**) stimmten gut mit den gaschromatographischen Ergebnissen überein. Die Verbindungen wurden zudem durch Kristallisieren aus Hexan gereinigt. **1a**: Schmp. 70–71 °C, **1b**: Schmp. 47–48 °C, **1c**: Schmp. 73–74 °C, **1d**: Schmp. 57–58 °C. Ihre Identität wurde durch Vergleich ihrer Schmelzpunkte und spektroskopischen Eigenschaften (IR, MS, NMR) mit authentischen Proben bestimmt, die wie folgt hergestellt wurden: 1-Methoxy-naphthalin wurde *ortho*-lithiiert und mit dem entsprechenden Alkyliodid zur Reaktion gebracht [19, 20]. Die Methoxymethylgruppe wurde durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in einer Methanol-Wasser-Mischung entfernt.

Die Verbindungen **2a**, **2b**, **2c** und **3a**, **3b**, **3c** wurden gaschromatographisch anhand synthetischen Standards und zusätzlich massenspektrometrisch identifiziert. Die Verbindungen **2a**, **2b**, **2c** wurden aus 1-Methoxy-4-naphthaldehyd [21] durch Reaktion mit einem geeigneten Grignard-Reagens und anschließender Desoxidierung der erhaltenen Alkohole durch Reduktion mit einer Mischung aus LiAlH_4 und AlCl_3 [22] erhalten. Behandlung entsprechender Methylether mit BBr_3 in Dichlormethan liefert die gewünschten Naphthole. Die Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** wurden aus **2a**, **2b** bzw. **2c** nach der für **1a**, **1b** bzw. **1c** beschriebenen Vorgehensweise erhalten. 2-Methyl-1-naphthol wurde durch Alkylierung von 1-Naphthol mit Methanol dargestellt [15].

Eingegangen am 1. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 27. März 1996 [Z 8608]

Stichworte: Alkylierungen · Eisenverbindungen · Katalyse · Naphthole

- [1] a) E. Brinner, W. Plüss, H. Paillard, *Helv. Chim. Acta* **1924**, 7, 1046–1056; b) W. Plüss, *ibid.* **1925**, 8, 507–512.
 [2] a) L. H. Klemm, J. Shabtai, D. R. Taylor, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1480–1488; b) L. H. Klemm, C. E. Klopfenstein, J. Shabtai, *ibid.* **1970**, 35, 1069–1075.

- [3] A. Oshima, H. Oshima (Kanegafuchi Chemical Industry Co.) GE-A 2124901, 1971; *Chem. Abstr.* **1972**, 76, 59196r.
 [4] Y. Takami, T. Sato (Agency of Industrial Sciences and Technology), JP-A 7549236, 1973; *Chem. Abstr.* **1975**, 83, 96729g.
 [5] J. Bialy, I. Penczek, N. Kopytowska, J. Wrzyszcz, S. Kulak (Instytut Chemii Przemysłowej) PL-A 105922, 1979; *Chem. Abstr.* **1980**, 93, 71286d.
 [6] B. E. Leach (Conco Inc.) US-A 4227024, 1980; *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 712286d.
 [7] M. Kawamata, K. Ohshima, A. Kudoh, M. Kotani (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.) US-A 4208537, 1980; *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 30347b.
 [8] M. Inoue, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, 24, 2199–2203.
 [9] H. Grabowska, W. Miśta, L. Syper, J. Wrzyszcz, M. Zawadzki, EUROPA-CAT II Congress, 3–8 September 1995, Maastricht, The Netherlands, Book of Abstracts, S. 601.
 [10] W. Komarewsky, H. Coley, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 700–702, 3269–3270.
 [11] a) Kh. M. Minachev, G. A. Loginov, A. M. Markov, *Neftekhimiya* **1969**, 9, 412–417; b) G. A. Loginov, A. M. Markov, Kh. M. Minachev, *ibid.* **1970**, 10, 393–399.
 [12] D. W. Tishchenko, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va* **1906**, 38, 355–482.
 [13] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* **1994**, 148, 759–770.
 [14] a) A. J. Gellman, Q. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 714–722; b) J. G. Forbes, A. J. Gellman, *ibid.* **1993**, 115, 6277–6283.
 [15] H. Grabowska, W. Miśta, L. Syper, J. Wrzyszcz, M. Zawadzki, *J. Catal.* im Druck.
 [16] K. Tanabe, T. Nishizaki, *Proc. Int. Congr. Catal. 6th* **1976** (1977), 863–871.
 [17] A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.* **1983**, 83, 99–106.
 [18] H. Grabowska, W. Kaczmarczyk, J. Wrzyszcz, *Appl. Catal.* **1989**, 47, 351–355.
 [19] C. A. Townsend, L. M. Bloom, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3923–3924.
 [20] T. Kamikawa, I. Kubo, *Synthesis* **1986**, 431–433.
 [21] I. N. Godfrey, M. V. Sargent, J. A. Elix, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 7, 1353–1354.
 [22] J. Blackwell, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1405–1407.

Berichtigung

In der Zuschrift „Brückenkopf-Funktionalisierung nicht enolierbarer Ketone: erste präparativ nützliche Methoden“ von U. P. Spitz und P. E. Eaton (*Angew. Chem.* **1994**, 106, 2263) hat 11 nicht die gezeigte Struktur, sondern ist die isomere Verbindung Bicyclo[3.3.0]octan-1-carbonsäure. Wir danken Prof. Kiyomi Kakiuchi für diesen Hinweis. Derzeit wissen wir noch nicht, zu welchem Zeitpunkt die Favorskii-Ringverengung eintritt, die die Ringsysteme der beiden Isomeren miteinander verknüpft (siehe A. C. Cope, E. S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4702–4706).