

Eine einfache Methode zur Reduktion von Alkoholen zu Kohlenwasserstoffen

Erich Vowinkel* und Ingolf Büthe

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60

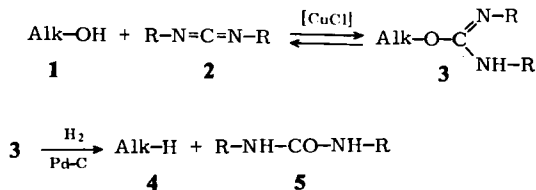
Eingegangen am 18. Dezember 1973

Alkohole können mit sehr guten Ausbeuten durch katalytische Hydrierung der entsprechenden *O*-Alkylisoharnstoffe in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Die Hydrogenolyse des *O*-Isobornylisoharnstoffs verläuft unter gleichzeitiger Gerüstumlagerung.

A Simple Method for the Reduction of Alcohols to Hydrocarbons

Alcohols are converted to hydrocarbons in good yields by catalytic hydrogenation of the corresponding *O*-alkylisoureas. In the case of *O*-isobornylisourea the reductive cleavage is accompanied by rearrangement of the carbon skeleton to give *endo*-isocamphane.

Kürzlich berichteten wir über eine neue Möglichkeit zur Dehydroxylierung von Phenolen¹⁾. Wir haben jetzt einen analogen Weg zur Reduktion alkoholischer Hydroxygruppen entwickelt: In einem zweistufigen Prozeß werden die Alkohole (1) zunächst an ein Carbodiimid (2) addiert und die entstandenen *O*-Alkylisoharnstoffe (3) dann hydrogenolytisch in den Kohlenwasserstoff (4) und substituierten Harnstoff (5) gespalten.



Die *O*-Alkylisoharnstoffe erhält man nach Schmidt und Moosmüller^{2,3)} aus Alkohol und Carbodiimid einfach und praktisch quantitativ, wenn man die Addition mit Kupferchlorid katalysiert. Weniger glatt verläuft die hydrogenolytische Spaltung über Palladium-Kohle; wir benötigen bei 40°C durchweg 24 h. Bei den *O*-Arylisoharnstoffen bedurfte die Reduktion bei Raumtemperatur nur 1–2 h. Diese abgestufte Reaktivität von *O*-Aryl- und *O*-Alkylisoharnstoffen läßt sich nutzen, wenn eine Verbindung phenolische und alkoholische Hydroxygruppen gleichzeitig enthält; man kann die Reaktion dann so steuern, daß die phenolischen Hydroxygruppen selektiv abgespalten werden.

1) E. Vowinkel und Ch. Wolff, Chem. Ber. 107, 907 (1974).

2) E. Schmidt und F. Moosmüller, Liebigs Ann. Chem. 597, 235 (1955).

3) E. Vowinkel, Chem. Ber. 99, 42 (1966).

Als Carbodiimid verwenden wir das Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Man kann aber auch andere Carbodiimide nehmen; allerdings hatte das in allen überprüften Fällen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Für die *O*-Octylisoharnstoffe des Dicyclohexylcarbodiimids bzw. Diisopropylcarbodiimids bzw. Di-*p*-tolylcarbodiimids fanden wir relative Hydrogenolysegeschwindigkeiten von 100:15:1.

Statt über die *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffe kann die Dehydroxylierung auch über die unsymmetrischen *N,N*-Dialkylisoharnstoffe erreicht werden, jedoch bringt dieser Weg im allgemeinen keine Vorteile. Die Hydrogenolyse verläuft zwar mit etwa gleicher Geschwindigkeit, aber die primäre Addition der Alkohole an Dialkylcyanamide⁴⁾ gelingt häufig nicht so glatt.

Versuche, die Hydrierungsgeschwindigkeit durch Säurezusatz zu beschleunigen, um auf diese Weise die Inhibitorwirkung des basischen Isoharnstoffäthers auszuschalten, führten nicht zum Erfolg.

Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich Essigester. Man kann auch Isopropylalkohol oder Äthanol nehmen; dann sinkt die Hydrogenolysegeschwindigkeit allerdings ab. Unpolare Lösungsmittel wie Benzol sind ungeeignet.

Zwecks Vereinfachung haben wir in einer Variante auf die Isolierung der Isoharnstoffäther verzichtet und die Rohprodukte direkt reduktiv gespalten. Die Ausbeuten unterscheiden sich nur wenig von denen des zweistufigen Verfahrens; die Reduktion erfolgt lediglich etwas langsamer.

Da relativ beständig, lassen sich die *O*-Alkylisoharnstoffe auch bei höheren Temperaturen im Autoklaven hydrogenolisieren; das verkürzt die Reaktionszeit für den *O*-Tetradecylisoharnstoff beispielsweise auf 3–4 h, während unter Standardbedingungen 30 h erforderlich sind. Desgleichen konnten wir den *O*-Menthylisoharnstoff, der unter Standardbedingungen außerordentlich langsam reagiert, in 4 h mit 52proz. Ausbeute zu *p*-Menthan reduzieren.

Um die Anwendungsbreite des Verfahrens abzustecken, haben wir die Reaktion an einer Reihe von Alkoholen geprüft. Wir erhielten dabei – mit einer Ausnahme – in allen Fällen die gewünschten Alkane. Die acyclischen *O*-Alkylisoharnstoffe liefern sehr gute Ausbeuten, gleichgültig ob man von primären, sekundären oder tertiären *O*-Alkylverbindungen ausgeht. Die Isoharnstoffäther von Benzylalkoholen werden erwartungsgemäß schon bei Raumtemperatur momentan hydrogenolysiert. Der Isoharnstoffäther des α -Phenyläthylalkohols wird beispielsweise in 3 min vollständig in Äthylbenzol übergeführt.

Bei den cyclischen *O*-Alkylisoharnstoffen verläuft die Reduktion weniger glatt, im Falle des Menthols, wie erwähnt, äußerst langsam. Hier wird die Hydrierung aus sterischen Gründen verzögert, da – wie Dreiding-Modelle zeigen – der Kontakt der Isoharnstoffäthergruppierung mit dem Katalysator stark behindert ist.

In diesem Zusammenhang überrascht es, daß tertiäre acyclische Alkohole leicht reduziert werden. So wird der *O*-(2-Methyl-2-heptyl)isoharnstoff in 2–3 h zu 94% in 2-Methylheptan übergeführt. Dieser glatte Reaktionsablauf ist bemerkenswert, weil das reaktive Zentrum hier ebenfalls weitgehend abgeschirmt ist. Die leichte

⁴⁾ F. C. Schaefer und G. A. Peters, J. Org. Chem. 26, 412 (1961).

Tab. 1. Hydrogenolyse der *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffe

<i>-N,N'</i> -dicyclohexylisoharnstoff	Produkt	% Ausb. a)
<i>O</i> -Octyl-	Octan	97 (81) b)
<i>O</i> -(2-Octyl)-	Octan	98
<i>O</i> -(3-Octyl)-	Octan	99
<i>O</i> -(4-Octyl)-	Octan	97
<i>O</i> -Decyl-	Decan	94
<i>O</i> -Tetradecyl-	Tetradecan	96 (76) c)
<i>O</i> -(2-Methyl-2-heptyl)-	2-Methylheptan	94
<i>O</i> -Menthyl-	<i>p</i> -Menthan	ca. 10 (52) c)
<i>O</i> -Bornyl-	Camphan	ca. 10
<i>O</i> -Isobornyl-	<i>endo</i> -Isocamphan	92
<i>O</i> -(1-Phenyläthyl)-	Äthylbenzol	96
<i>O</i> -(2-Phenyläthyl)-	Äthylbenzol	91

a) Gaschromatographisch bestimmt.

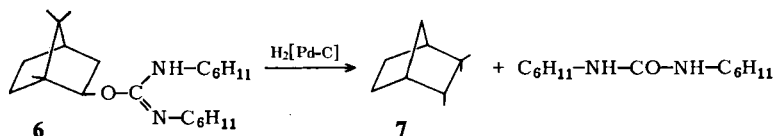
b) Ausbeute im Eintopfverfahren, bez. auf den eingesetzten Alkohol.

c) Präp. Ausbeute bei der Druckhydrierung.

Spaltung könnte evtl. dadurch erklärt werden, daß bei der Hydrogenolyse ein sp^2 -artiger Zustand durchlaufen wird, der beim tertiären *O*-Alkylisoharnstoff energetisch begünstigt ist.

Borneol und Isoborneol zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten. DCC addiert Borneol leicht, Isoborneol dagegen nur zögernd, weil die Methylgruppen an C-1 und C-7 die Annäherung des Carbodiimids erschweren. Andererseits verläuft die Hydrogenolyse des *O*-Bornylisoharnstoffs wegen der nahezu vollständigen Abschirmung des reaktiven Zentrums extrem langsam. Bei 6tägiger Hydrierungsdauer werden nur ca. 10% Bornan gebildet.

Beim *O*-Isobornylisoharnstoff (6) ist die Hydrogenolyse nach 20 h beendet und liefert in 92proz. Ausbeute *endo*-Isocamphan (7). Hier erfolgt eine Wagner-Meerwein-Umlagerung, die ausschließlich zur *endo*-Verbindung führt.



Dieser gerichtete Verlauf ist für einen Ionenmechanismus typisch. Er hat seine Parallele in der Überführung des Isobornylchlorids in Camphenhydrochlorid⁵⁾, wo das Nucleophil ausschließlich in die *exo*-Position geht. Bei einer radikalisch verlaufenden Reaktion sollte dagegen nicht nur eine Verbindung, sondern ein Produktgemisch gebildet werden. So fanden *Berson* und Mitarb.⁶⁾ z.B. bei der thermischen Spaltung von 2-Azabornan neben Bornan als Hauptprodukt ein Gemisch von *endo*- und *exo*-Isocamphan.

⁵⁾ *H. Meerwein* und *K. van Emster*, Ber. Deut. Chem. Ges. **53**, 1815 (1920).

⁶⁾ *J. Berson* und *C. Olsen*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3337 (1962).

Die leichte Abspaltung des Dicyclohexylharnstoffs (DCH) im Falle des *O*-Bornylisoharnstoffs wird durch die Beteiligung der 1–6-Bindung verständlich. Der stereoselektive Verlauf bedarf einer weiteren Klärung; er könnte durch eine intermediäre Metall-C-1-Bindung bewirkt werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Gitterspektrometer 421 (Perkin-Elmer), die NMR-Spektren (TMS) mit einem Varian A-60 Gerät gemessen. Die GC-Untersuchungen erfolgten mit einem A 7620-Gerät (Hewlett-Packard) und Integrator 3370 A unter Verwendung von 2-m-Säulen, belegt mit 4% SE 30 (FID, N₂ als Trägergas, Strömung 2.6 Skalenteile).

Die Ausbeutebestimmung erfolgte mit Hilfe von Eichkurven unter Verwendung von Decan bzw. Toluol als innerem Standard aufgrund des Peakflächenverhältnisses.

Die Hydrogenolysen wurden mit einer Hydrierapparatur nach *Grewe* (Typ: NHYD Patz, Wankendorf) durchgeführt unter Verwendung von Pd-C 5% (Degussa).

Darstellung der O-Alkyl-N,N'-dicyclohexylisoharnstoffe (3): 0.10 mol Carbodiimid und 0.10 mol Alkohol werden mit 70 mg CuCl bei 60–80°C gerührt, bis im IR-Spektrum die 4.75- μ -Bande verschwunden ist. Das erkaltete Gemisch wird dann in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und durch Ausschütteln mit wäbr. Ammoniaklösung vom Katalysator befreit. Anschließend wird 3 mal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei ca. 10⁻⁴ Torr destilliert (Tab. 2).

O-Octyl-N,N-diäthylisoharnstoff: 12.8 g (0.10 mol) 1-Octanol und 9.80 g (0.10 mol) *N,N*-Diäthylcyanamid werden mit 70 mg Kalium-*tert*-butylat 70 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit 1 ml Wasser geschüttelt, 50 ml CH₂Cl₂ zugegeben und vom Wasser abgetrennt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Isoharnstoffäther bei 10⁻⁴ Torr/80°C (Luftbadtemp.) destilliert. Ausb. 19.0 g (84%).

Hydrogenolyse der O-Alkylisoharnstoffe

a) *Unter Normaldruck*: 0.40 mmol *O*-Alkylisoharnstoff werden in 5 ml Essigester, dem ein innerer Standard zugegeben ist, gelöst und mit 60 mg Pd-C (5%) bei 40°C unter Normaldruck hydriert. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte gaschromatographisch durch Zumischen von authent. Material bzw. durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren (Tab. 3).

b) *Unter hohem Wasserstoffdruck*: 50 mmol *O*-Alkyl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff in 50 ml Essigester werden mit 1.0 g Pd-C (5%) in einem Autoklaven unter magnetischem Rühren bei einem Anfangsdruck von 60 at 4 h bei 80°C hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdampfen des Lösungsmittels destilliert man den gebildeten Kohlenwasserstoff.

21.0 g *O*-Tetradecyl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff ergeben 7.52 g Tetradecan (76%), Sdp. 104–105°C/1 Torr (Lit.⁷⁾ 254°C/760 Torr), n_D^{20} 1.4291 (Lit.⁷⁾ n_D^{20} 1.4291).

18.1 g *O*-(1-Menthyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff ergeben 3.64 g *p*-Menthan (52%), Sdp. 58–59°C/12 Torr (Lit.⁸⁾: 171°C/760 Torr), n_D^{20} 1.4418 (Lit.⁸⁾ n_D^{20} 1.4409).

⁷⁾ A. I. Vogel, J. Chem. Soc. 1946, 137.

⁸⁾ A. K. Kobe, Ind. Eng. Chem. 32, 777 (1940).

Tab. 2. Dargestellte *O*-Alkylisoharnstoffe

-isoharnstoff	Reaktions- bedingungen °C	h	Sdp. ^{a)} °C (10 ⁻⁴ Torr)	Schmp. °C	n_D^{20}	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Analysen
<i>O</i> -Octyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	100	—	1.4843	93	$C_{21}H_{40}N_2O$ (366.6)	Ber. 74.94 Gef. 75.05	11.98 12.20	8.32 8.36	
<i>O</i> -Octyl- <i>N,N'</i> -diisopropyl-	60	24	90	—	1.4462	86	$C_{15}H_{32}N_2O$ (256.4)	Ber. 70.25 Gef. 70.02	12.58 12.70	10.92 10.94	
<i>O</i> -Octyl- <i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -tolyl-	60	24	160	—	1.5518	85	$C_{23}H_{32}N_2O$ (352.5)	Ber. 78.36 Gef. 78.62	9.15 9.29	7.95 7.92	
<i>O</i> -Octyl- <i>N,N'</i> -diäthyl-	40	70	80	—	1.4516	84	$C_{13}H_{28}N_2O$ (228.3)	Ber. 68.37 Gef. 68.18	12.36 12.26	12.27 11.92	
<i>O</i> -(2-Octyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	100	—	1.4803	94	$C_{21}H_{40}N_2O$ (366.6)	Ber. 74.94 Gef. 74.92	11.98 11.84	8.32 8.13	
<i>O</i> -(3-Octyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	100	—	1.4799	95	$C_{21}H_{40}N_2O$ (366.6)	Ber. 74.94 Gef. 75.00	11.98 11.65	8.32 7.92	
<i>O</i> -(4-Octyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	100	—	1.4796	93	$C_{21}H_{40}N_2O$ (366.6)	Ber. 74.94 Gef. 75.25	11.98 11.86	8.32 8.18	
<i>O</i> -Decyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	140	—	1.4821	94	$C_{23}H_{44}N_2O$ (364.6)	Ber. 75.76 Gef. 75.70	12.16 12.47	7.69 7.66	
<i>O</i> -Tetradecyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	170	—	1.4807	93	$C_{27}H_{52}N_2O$ (420.7)	Ber. 77.08 Gef. 77.00	12.46 12.34	6.66 6.71	
<i>O</i> -Menthyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	80	48	120	—	1.4942	81	$C_{23}H_{42}N_2O$ (362.6)	Ber. 76.19 Gef. 75.92	11.68 11.54	7.73 8.05	
<i>O</i> -Bornyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	60	24	150	86	—	86	$C_{23}H_{40}N_2O$ (360.6)	Ber. 76.61 Gef. 76.47	11.18 10.73	7.77 7.92	
<i>O</i> -Isobornyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	80	170	170	47	—	22	$C_{23}H_{40}N_2O$ (360.6)	Ber. 76.61 Gef. 76.44	11.18 10.84	7.77 7.81	
<i>O</i> -(1-Phenyläthyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	80	48	120	—	1.5247	79	$C_{21}H_{32}N_2O$ (328.5)	Ber. 76.78 Gef. 76.55	9.81 9.67	8.53 8.46	
<i>O</i> -(2-Phenyläthyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	80	48	120	40	—	94	$C_{21}H_{32}N_2O$ (328.5)	Ber. 76.78 Gef. 77.08	9.81 10.08	8.53 8.53	

a) Luftbadtemp.

Tab. 3. Hydrogenolyse der *O*-Alkylisoharnstoffe

-isoharnstoff	Hydrier- dauer (h)	GC-Bedingungen innerer Standard	Säulen- temp. °C	t_r (s)	Produkt	% Ausb.
<i>O</i> -Octyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	24	Toluol	90	173	Octan	97
<i>O</i> -Octyl- <i>N,N'</i> -diäthyl-	24	Toluol	90	172	Octan	93
<i>O</i> -(2-Octyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	24	Toluol	90	174	Octan	98
<i>O</i> -(3-Octyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	24	Toluol	90	173	Octan	99
<i>O</i> -(4-Octyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	24	Toluol	90	171	Octan	97
<i>O</i> -Decyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	24	Toluol	105	156	Decan	94
<i>O</i> -(2-Methyl-2-heptyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	2	Toluol	90	161	2-Methylheptan	94
<i>O</i> -Tetradecyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	30	Decan	140	225	Tetradecan	96
<i>O</i> -Menthyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	90a)	Toluol	90	241	<i>p</i> -Menthan	ca. 10
<i>O</i> -Bornyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	170a)	Decan	90	111	Camphan	ca. 10
<i>O</i> -Isobornyl- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	20	Decan	90	236	<i>endo</i> -Isocamphan	92
<i>O</i> -(1-Phenyläthyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	0.05	Decan	100	87	Äthylbenzol	96
<i>O</i> -(2-Phenyläthyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	7	Decan	100	87	Äthylbenzol	91

a) Vorzeitig abgebrochen.

Hydrogenolyse des O-Isobornyl-N,N'-dicyclohexylisoharnstoffs: 1.44 g (4.0 mmol) O-Isobornyl-N,N'-dicyclohexylisoharnstoff werden unter Standardbedingungen hydriert. Anschließend wird über eine kleine Kieselgelsäule filtriert (10 × 2 cm), mit Methylenchlorid nachgewaschen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand über Natrium sublimiert. Es werden 855 mg (82%) *endo*-Isocamphan erhalten. Schmp. 65°C (Lit.⁹⁾ 69.5–70.5°C). Das IR-Spektrum stimmt mit dem von authent. *endo*-Isocamphan überein.

NMR (CDCl₃): δ = 0.78, 0.87, 0.93 (CH₃).

Reduktive Dehydroxylierung von 1-Octanol im Eintopfverfahren: 3.00 g (230 mmol) 1-Octanol, 4.74 g (230 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 30 mg (0.3 mmol) Kupfer(I)-chlorid werden 24 h bei 60°C gerührt. Anschließend wird ein aliquoter Teil unter Standardbedingungen hydriert. Ausb. 81% (gaschromatographisch).

⁹⁾ S. Beckmann und B. Geiger, Chem. Ber. 94, 1910 (1961).

[493/73]