

Notizen

Reduktive Substitution der Acetat-Gruppe in Allyl-, Propargyl- und Benzylacetaten durch $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Junes Ipaktschi

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

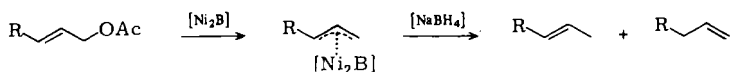
Eingegangen am 6. Februar 1984

Reductive Displacement of the Acetate Group in Allyl, Propargyl, and Benzyl Acetates by $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

The combination of $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and NaBH_4 provides an effective system for reductive removal of the acetate group of allyl, propargyl, and benzyl acetates. Sterically less hindered allyl acetates are converted preferentially to the corresponding alkanes (Table 1).

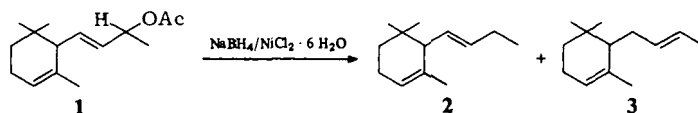
Die Kombination von Hydrid-Reagenzien wie NaH^1 ; LiAlH_4^2 oder NaBH_4^3 mit Übergangsmetall-Verbindungen führt zu präparativ und technisch nützlichen Reduktionsmitteln^{4,5}. So lassen sich sonst gegenüber NaBH_4 inerte funktionelle Gruppen wie z. B. Olefine, Acetylene, Nitrile oder Oxime durch Zugabe von Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Rh^{3+} oder MoO_3 unter sehr milden Bedingungen reduzieren³⁻⁵.

Über die aktive Übergangsmetall-Verbindung bei diesen Reduktionsreaktionen und über den Reaktionsablauf herrscht bislang Unklarheit: So erhält man z. B. nach *Schlesinger* bei der Umsetzung von NaBH_4 mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol in einer exothermen Reaktion den schwarzen, amorphen Niederschlag von Cobalt- bzw. Nickelborid, für den die stöchiometrische Zusammensetzung Co_2B bzw. Ni_2B vorgeschlagen wurde⁶. Neuere Untersuchungen zeigen, daß Spezies wie z. B. $(\text{Co}_2\text{B})_5 \cdot \text{H}_3$ und $(\text{Ni}_2\text{B})_2 \cdot \text{H}_3$ vorliegen⁷ und anorganische Salze wie z. B. NaBO_2 an der Oberfläche des Borids vorhanden sind⁸. Für den Ablauf der Reaktion kann man als Arbeitshypothese annehmen, daß primär eine Wechselwirkung zwischen dem π -System des Substrats und der Oberfläche des Metallborids stattfindet und anschließend die Reduktion erfolgt. Aufgrund dieser Hypothese war es naheliegend zu erwarten, daß es bei Substraten wie Allylacetaten auf der Oberfläche des Metallborids durch die Wechselwirkung des Metalls mit dem π -System und durch den Austritt des Acetat-Anions zur Bildung von π -Allyl-Metall-Spezies kommt, die dann zu den entsprechenden Alkenen reduziert werden können⁹.



Um diese Hypothese zu untersuchen, studierten wir die Reaktion einer Reihe von Allyl-, Propargyl- und Benzylacetaten mit NaBH_4 in Gegenwart von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Setzt man unter Eiskühlung das α -Jonolacetat (1) in Methanol mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ um, so läßt sich bereits nach 30 Minuten mit 75proz. Ausbeute das Gemisch der beiden Olefine 2 und 3 (Verhältnis 70:30) isolieren.



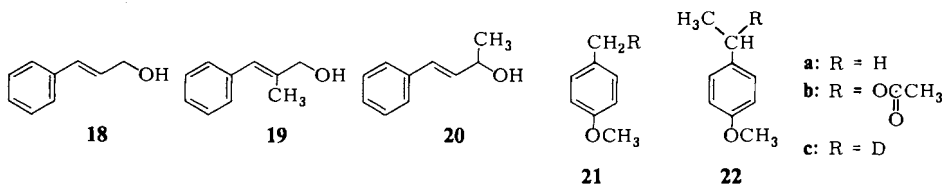
Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhält man aus den Allylacetaten **4**, **6** und **8** mit sehr hohen Ausbeuten unter gleichzeitiger Reduktion der C=C-Doppelbindung die entsprechenden Alkane **5**, **7** und **9**. Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf die Aktivierung der C=C-Doppelbindung durch den Arylring und auf die geringere sterische Hinderung zurückzuführen³⁾. Daß auch hier zuerst olefinische Produkte gebildet werden, läßt sich durch die Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen und durch die Änderung des Lösungsmittels zeigen. Aus **6** erhält man bei -25°C in Methanol neben **7** auch das entsprechende (2-Methyl-1-propenyl)benzol im Verhältnis

Tab. 1. Ergebnisse der Reduktion von Allylacetaten mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

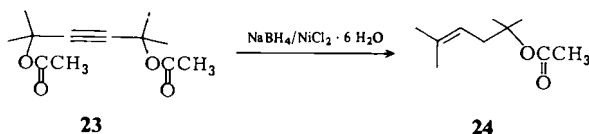
Substrat	Produkt	% Ausb.
		93
		>95
		87
	 	>95
	 	90
	 	92
		(38 : 19 : 43)

2:1. Selbst bei diesen Temperaturen führt die Umsetzung von **4** mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol mit über 93proz. Ausbeute zu Propylbenzol (**5**). Hier läßt sich aber durch Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel bei -10°C die Reaktion soweit verlangsamen, daß nach 30 Minuten neben 87% **4** und 3% **5** zu 10% 1-Propenylbenzol nachgewiesen werden konnte. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, erhält man aus (-)-*O*-Acetylmyrtenol (**10**), Nerolacetat (**13**) und Linanylacetat (**16**) neben den entsprechenden Olefinen **11**, **14** und **17** teilweise auch die weiterhydrierten Produkte **12** und **15**.

Um den Einfluß der Acetatgruppe bei diesen Reaktionen zu untersuchen, reduzierten wir die Allylalkohole **18** – **20** mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Unter den Bedingungen, bei denen die Allylacetate eine reduktive Substitution der Acetatgruppe durch Hydrid eingehen, erhält man hier – im Verhältnis von ca. 1:1 – neben den Alkanen **5**, **7** und **9** auch die entsprechenden an der C=C-Doppelbindung hydrierten Alkohole.



Als ein Beispiel für Alkynylacetate wurde die Reaktion von Hexindiol-diacetat **23** untersucht. Hier erhält man neben mehreren nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoffen mit 35proz. Ausbeute das 4-Hexen-2-ol-acetat **24**.



Benzylacetate können ebenfalls mit Hilfe von $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ reduziert werden. Während 4-Methoxybenzylacetat (**21b**) noch glatt zu 4-Methoxytoluol (**21a**) umgesetzt wird, reagiert das sek. Benzylacetat **22b** unter den gleichen Bedingungen nur mit 50proz. Ausbeute zu **22a**.

Wie eingangs erwähnt, kann über den Reaktionsmechanismus bei diesen Reduktionen und über das Reagenz, das als „Hydrid“-Donor auftritt, nur spekuliert werden. Interessanterweise erhält man bei der Umsetzung von **21b** in CH_3OD mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ laut massenspektroskopischer Analyse neben 65% nicht deuteriertem **21a** auch zu 35% das monodeuterierte **21c**. Mehrfach deuterierte Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, ebenso Frau *M. Kronenberger* für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter normaler Atmosphäre und in destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Versuche sind nicht optimiert, und somit sind die tatsächlich erforderlichen Mengen an NaBH_4 und $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nicht ermittelt worden. Die Identifizierung der Produkte erfolgte vorwiegend auf Grund der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch gaschromatographische Vergleiche mit den authentischen Proben. Alle Destillationen erfolgten in einem Kugelrohrapparat, und die angegebenen Temperaturen sind Ofentemperaturen.

Umsetzung von α -Jonolacetat (1) mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 708 mg (3.00 mmol) **1** und 950 mg (4.00 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml Methanol unter Eiskühlung 30 min mit 1.51 g (40 mmol) NaBH_4 umgesetzt. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr bei $150^\circ\text{C}/200$ Torr ergab 400 mg (75%) eines Olefingemisches, das laut GC-Analyse und Vergleich mit den authentischen Proben^{9,10} **2** und **3** im Verhältnis 70:30 enthielt.

Propylbenzol (5) aus 4: 528 mg (3.00 mmol) **4** und 713 mg (3.00 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml Methanol bei -20°C 30 min mit 1.1 g (30 mmol) NaBH_4 umgesetzt. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr bei $100^\circ\text{C}/200$ Torr ergab 335 mg (93%) **5**.

(2-Methylpropyl)benzol (7) aus 6: 570 mg (3.00 mmol) **6** und 713 mg (3.00 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml Methanol 10 min mit 1.1 g (30 mmol) NaBH_4 umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ - sowie GC-Analyse des Rohproduktes zeigten eine vollständige Umwandlung in **7** an.

Umsetzung von Nerolacetat (13) mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: 1.57 g (8.00 mmol) **13** und 475 mg (2.00 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml Methanol unter Eiskühlung 25 min mit 378 mg (10 mmol) NaBH_4 umgesetzt. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr bei $150^\circ\text{C}/200$ Torr ergab 1.0 g (90%) Kohlenwasserstoffgemisch. GC-Analyse und Vergleich mit den authentischen Proben⁹ zeigte (2Z,6Z)-2,6-Dimethyl-2,6-octadien (**14**) und (2Z)-2,6-Dimethyl-2-octen (**15**) im Verhältnis 60:40.

O-Acetyl-2,5-dimethyl-4-hexen-2-ol (24) aus 23: 1.35 g (6.00 mmol) **23**¹¹) und 1.42 g (6.00 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml Methanol 30 min unter Eiskühlung mit 1.13 g (30 mmol) NaBH_4 umgesetzt. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr ergab bei $150-170^\circ\text{C}$ 700 mg Kohlenwasserstoffgemisch und bei $240-250^\circ\text{C}$ 360 mg (35%) **24**. – IR (Film): 1735 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta = 5.0$ (m, 1H); 2.4 (d, 2H); 1.9 (s, 3H); 1.7 (m, 3H); 1.6 (m, 3H) und 1.4 (s, 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.3$ (s); 134.2 (s); 119.3 (d); 82.7 (s); 39.0 (t); 26.01 (q); 25.8 (q); 22.4 (q); 17.9 (q).

Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Allylalkohole 18–20: 670 mg (5.00 mmol) Zimt-alkohol (**18**) und 2.3 g (10 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml Methanol 15 min mit 3.7 g (0.10 mmol) NaBH_4 umgesetzt. GC-Analyse des Rohproduktes zeigte 3-Phenyl-1-propanol und Propylbenzol (**5**) im Verhältnis 1:1 an.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-ol (**19**) 2-Methyl-3-phenyl-1-propanol und **7** im Verhältnis 64:36 und aus 4-Phenyl-3-buten-2-ol (**20**) 4-Phenyl-2-butanol und **9** im Verhältnis 70:30.

4-Methoxytoluol aus 21b: 540 mg (3.00 mmol) **21b** und 475 mg (2.00 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml Methanol unter Eiskühlung 30 min mit 1.1 g (30 mmol) NaBH_4 umgesetzt. Destillation im Kugelrohr ergab 345 mg (96%) **21a**. Die Reaktion wurde in 10 ml CH_3OD wiederholt. MS-Analyse des Reaktionsproduktes ergab neben 65% **21a** 35% **21c**.

¹) P. Caubère, *Angew. Chem.* **95**, 597 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 599 (1983).

²) M. Sato und K. Oshima, *Chem. Lett.* **1982**, 157; T. K. Ho, *Synthesis* **1979**, 1; E. C. Ashby und J. J. Lin, *J. Org. Chem.* **43**, 1263, 2567 (1978).

³) J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **117**, 856 (1984).

⁴) B. Steinberger, M. Michman, H. Schwarz und G. Höhne, *J. Organomet. Chem.* **244**, 283 (1983); J. Thiem, M. Gerken und K. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 462; M. Nishiki, H. Miyataka, Y. Niino, N. Mitsuo und T. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **23**, 193 (1982); S. W. Heinzman und B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6801 (1982); P. A. Grieco, J. Inanaga, N. H. Lin und T. Yanami, ebenda **104**, 5781 (1982).

⁵) R. C. Wade in W. R. Moser (edit.), *Catalysis of Organic Reactions*, Chemical Industries, Vol. 5, 165, Marcel Dekker, Inc., New York 1981; R. C. Wade, D. G. Holah, A. N. Hughes und B. C. Hui, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **14**, 211 (1976).

- 6) *H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Galbreath, H. R. Hoekstra und E. K. Hyde*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 215 (1953).
- 7) *P. C. Maybury, R. W. Mitchell und M. F. Hawthorne*, *Chem. Commun.* **1974**, 534.
- 8) *J. A. Schreifels, P. C. Maybury und W. E. Swartz jr.*, *J. Org. Chem.* **46**, 1263 (1981).
- 9) Für die entsprechende Pd[(C₆H₅)₃P]₄-katalysierte reduktive Substitution der Allylacetate siehe *R. O. Hutchins und K. Learn*, *J. Org. Chem.* **47**, 4380 (1982); *R. O. Hutchins, K. Learn und R. P. Fulton*, *Tetrahedron Lett.* **21**, 27 (1980); *J. Tsuji und T. Yamakawa*, ebenda **1979**, 613.
- 10) *V. Rautenstrauch*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2492 (1973); *R. O. Hutchins und N. R. Natale*, *J. Org. Chem.* **43**, 2299 (1978); *R. O. Hutchins, M. Kacher und L. Rua*, ebenda **40**, 923 (1975).
- 11) *D. R. Paulson, L. S. Gilliam, V. O. Terry, S. M. Farr, E. J. Parker, F. Y. N. Tang, R. Ullmann und G. Ribar*, *J. Org. Chem.* **43**, 1783 (1978).

[43/84]