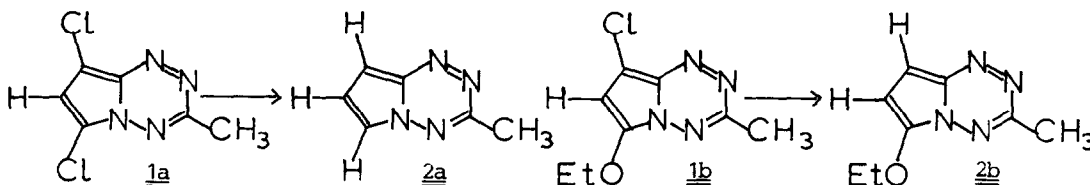


REDUKTIONEN MIT CALCIUM IN METHANOL

Hans Neunhoeffler[†] und Gernot Köhler

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt
D-6100 Darmstadt, Germany

In einer früheren Publikation¹⁾ hatten wir über die erfolgreiche Reduktion von Chlorpyrrolo[1,2-b]1,2,4,5-tetrazinen (1a, 1b) mit Calcium in Methanol berichtet. Während bekannte Verfahren versagten oder schlechte Ausbeuten lieferten, ergab die Reduktion von 1a und 1b mit Calcium in Methanol die enthalogenierten Verbindungen 2a und 2b in guten Ausbeuten.



In der Zwischenzeit haben wir untersucht, auf welche Verbindungen sich diese Methode übertragen läßt und welche Vor- und Nachteile dieses Verfahren hat. Am Beispiel von Fluor- (3a), Chlor- (3b) und Brombenzol (3c) ließ sich zeigen, daß Fluor mit dieser Methode nicht entfernt werden kann, während die beiden anderen Verbindungen reduziert werden konnten, wobei 3c bessere Ausbeuten an Benzol ergab als 3b. 4-Chlornitrobenzol (4) ergab als einziges Produkt 4,4'-Dichlorazobenzol (5) (82 %). 4-Bromanisol (6a) und 4-Brom-*NN*-dimethylanilin (6b) lieferten neben den Ausgangsverbindungen nur die enthalogenierten Verbindungen (7a, 7b). Cyclohexanon (8) wird zu Cyclohexanol (9) reduziert. 2-Chlornikotinsäure (10) wird zu Nikotinsäure (11) reduziert, während sich 6-Chlornicotinsäure (12) nicht enthalogenieren ließ. 2-Chlorchinolin (13) ergibt 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (14), 6-Chlor-2,4-dimethoxypyrimidin (15) lieferte 2,4-Dimethoxypyrimidin (16). 2-Chlorpyrazin (17) wurde zu Piperazin (18) reduziert. Von besonderem Interesse sind die Befunde bei Halogenthiophenen, die sich ohne Schwierigkeiten zu Thiophen (19) enthalogenieren lassen; untersucht wurden von uns 2-Chlor- (19a), 2-Brom- (19b) und 3-Bromthiophen (19c).

Die Reduktion ist einfach durchzuführen: Die Halogenverbindung wird in Methanol gelöst, überschüssiges Calcium (15 mol) wird zugegeben, die Suspension kurz erwärmt, bis eine stetige Gasentwicklung zu beobachten ist und bleibt dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Es wird filtriert oder zentrifugiert, der Rückstand mit Methanol gewaschen und die methanolischen Lösungen eingedampft. Probleme treten dann auf, wenn eine destillative Trennung von Methanol und der reduzierten Verbindung nicht oder nur schlecht möglich ist. In diesen Fällen haben wir das Ergebnis gaschromatographisch bestimmt.

Untersuchungen haben gezeigt, daß die Ausbeuten an reduzierter Verbindung mit der Reinheit des eingesetzten Calciums steigen, daß Methanol der günstigste Alkohol ist und daß selten Nebenprodukte auftreten.

Die Nachteile dieses Verfahrens sind: es ist ein relativ großer Überschuß an Calcium notwendig, die Reduktionen sind bei einer Reduktionszeit von 6 - 14 h nicht immer quantitativ, die Abtrennung des Calciummethanolats ist zuweilen schwierig, einige Verbindungen haften sehr gut am ausgefallenen Calciummethanolat, das Verfahren ist ungeeignet für Verbindungen, die bereits bei Raumtemperatur mit Methanol reagieren.

Optimierungsversuche wurden bisher noch nicht durchgeführt; Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion - Grignard-analoge Reaktion oder Elektronenübertragung - sind im Gange.

Ausgangsverbindung	reduzierte Verbindung	Verhältnis Ausgangsverb./red. Verbindung
<u>3a-3c</u> 		X = F 100:0; X = Cl 2:1; X = Br 1:3
<u>4</u> 		0:100
<u>6a, 6b</u> 	<u>7a, 7b</u> 	X = OCH ₃ 1:1; X = NMe ₂ 5:4
<u>8</u> 	<u>9</u> 	1:2
<u>10</u> 	<u>11</u> 	2:5
<u>12</u> 		100:0
<u>13</u> 	<u>14</u> 	0:100
<u>17</u> 	<u>18</u> 	2:1
<u>15</u> 	<u>16</u> 	4:1
<u>19a</u> 	<u>19</u> 	X = Cl 1:1; X = Br 2:11
<u>19b</u> 	<u>19</u> 	
<u>19c</u> 	<u>19</u> 	1:5

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

1. H. Neunhoeffer und H.-J. Degen, Chem. Ber. 108, 3509 (1975).

(Received in Germany 21 September 1978)