

lenwasserstoff. Sobald Hydroperoxid entstanden ist, werden andere Mechanismen der Katalyse beobachtet:

1. Bei der Autoxidation von Phenylalkanen und Phenylcycloalkanen in Gegenwart der Pc-Komplexe von Cu, Zn, Pd, Pt, Ag, Hg reagiert der Metall-Pc—O₂-Komplex mit dimerem Hydroperoxid zu Alkylperoxy-Radikalen; bei höheren Temperaturen reagiert der Pc-Komplex selbst mit dimerem Hydroperoxid. Bei der Autoxidation von Diphenylcycloalkanen läßt sich der bimolekulare Stoß des dimeren Hydroperoxids an der Katalysatoroberfläche nachweisen. — Die relativen Reaktivitäten der Phenyl- und Diphenylcycloalkane können durch eine erweiterte I-strain-Theorie erklärt werden.

2. Die Pc-Komplexe von Fe, Co, Mn werden durch monomeres Hydroperoxid durch Bildung eines Pc-Hydroperoxid-Additionsproduktes deaktiviert. Nebenbei findet die bekannte Sekundärkatalyse statt.

3. Ni-Pc wird durch Produkte, die über eine spezielle Kettenabbruchreaktion entstehen, chemisorptiv vergiftet.

Demgegenüber katalysiert VO-Pc die Autoxidation durchweg durch Zerfall des dimeren Hydroperoxids an der Katalysatoroberfläche. In Gegenwart von Alkalimetall-Pc findet nach einem Metall-Wasserstoff-Austausch mit Hydroperoxid eine basenkatalysierte Autoxidation statt.

Bei der Zersetzung von Cumyl-hydroperoxid in Gegenwart von Pc-Komplexen lassen sich drei Gruppen von Pc-Komplexen unterscheiden:

1. Fe-, Co-, Mn-Pc: bei der rasch ablaufenden Reaktion werden die Pc-Komplexe angegriffen.
2. Ni-, Cu-, Zn-, Mg-, Al(OH)-Pc: die Reaktion verläuft wesentlich langsamer und die Pc-Komplexe bleiben unverändert.
3. VO-Pc: die Zersetzung verläuft autokatalytisch.

Schließlich erwiesen sich Pc-Komplexe (Ni > Fe > Co > Cu) als Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Hydrogenolyse-Katalysatoren im System Allylalkohol/n-Propanol/Propionaldehyd/Acrolein, wobei als Hydrogenolyseprodukte in Abhängigkeit vom Pc-Komplex Propan, Propen und Allen oder Propin entstehen. Bei Verwendung von Cu-Pc treten bei 280–290°C Aktivitätssprünge auf, die durch Phasenumwandlungen zu deuten sind.

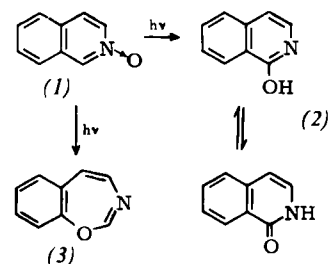
Die Photochemie von Oxiden aromatischer Amine

Von Christian Lohse^[*]

Die Photoisomerisierung von Isochinolin-*N*-oxiden wie (1)^[1] zu Isocarbostrylen (2) in polaren Lösungsmitteln und zu Benz[*f*]-[1,3]oxazepinen (3) in unpolaren Lösungsmitteln verläuft über angeregte Singulettzustände.

Früher wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Art des entstehenden Produktes durch ein Oxaziridin als mögliche Zwischenstufe bei diesen Umlagerungen erklärt. Diese Verbindung konnte aber nicht nachgewiesen werden. Durch Laser-Experimente ließ sich dagegen zeigen, daß sich das Isocarbostryl während der Dauer eines Laser-Impulses (20 ns) bildet^[2].

Bei den Isochinolin-*N*-oxiden wurde ein angeregter Triplettzustand beobachtet, der für die Desoxygenierung der



N-Oxide zu den Aminen verantwortlich ist. Der dabei freiwerdende Sauerstoff oxidiert angeregte organische Verbindungen, und zwar zu anderen Produkten, als sie bei der Oxidation der Verbindungen im Grundzustand entstehen.

[1] G. G. Spence, E. C. Taylor u. O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970).

[2] C. Lohse, J. Chem. Soc., im Druck.

Umlagerungen von Spirolactamen am Beispiel synthetischer *cis*- und *trans*-Erythrinane

Von Albert Mondon^[*]

Die Wolff-Kishner-Reduktion des Brom-keto-lactams (1) liefert außer Produkten mit Erythrinangerüst^[1] auch solche mit umgelagerten Ringsystemen wie (2) und (5). Die Struktur von (2) geht aus dem UV-Spektrum mit $\lambda_{\max} = 348 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.28$) hervor, das dem des 6-Phenyl- α -pyridons ähnlich ist und mit dem des synthetischen Strukturisomeren (3)^[2] übereinstimmt; eine unabhängige Synthese von (2) gelang kürzlich^[3], so daß die Struktur des Umlagerungsproduktes jetzt völlig gesichert ist.

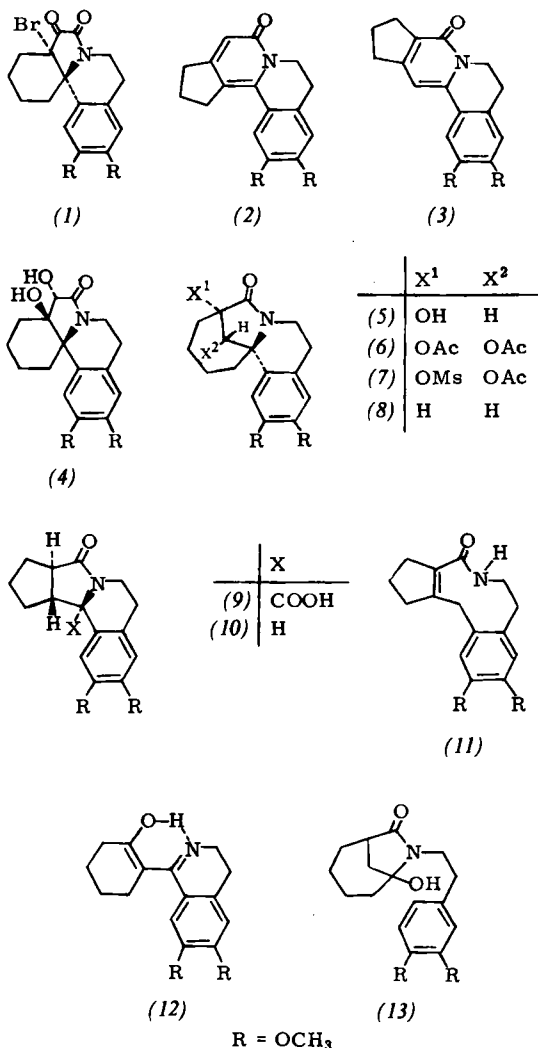
In engem Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von (5) stehen umfassende Arbeiten über ein Phänomen, das zuerst am Dihydroxylactam (4) und seinem Diacetat (6) beobachtet wurde^[4]. Obwohl die Acetylierung und Verseifung triviale Reaktionsschritte sind, schließen sie jeweils eine Gerüstumlagerung ein, die sich nur durch die NMR-Spektren zu erkennen gibt. Während (4) als typischer Vertreter der *trans*-Erythrinane zwei weit auseinanderliegende Singulets für die beiden aromatischen Protonen aufweist^[5], zeigt (6) nur ein Singulett für zwei Protonen bei relativ hoher Feldstärke.

Da das NMR-Spektrum von (5) sowie dessen Acetat mit dem von (6) im Bereich der aromatischen Protonen übereinstimmt, sollten beide das gleiche Grundgerüst haben. Die gegenseitige Umwandlung ist bisher nicht gelungen, doch wird das neue Ringsystem für (6) durch Abbaureaktionen und für (5) durch unabhängige Synthese der hydroxygruppen-freien Verbindung gesichert.

Über den Abbau des dem Diacetat (6) entsprechenden Mesylacetats (7) zur Carbonsäure (9) wurde schon kurz berichtet^[4]. Die thermische Decarboxylierung führt zum gesättigten Lactam (10) und zum ungesättigten Lactam (11), das sich durch Öffnung der C—N-Bindung und Wasserstoffverschiebung bildet. Interessanter ist die tiefgreifende Umlagerung von (9) durch verdünnte Schwefelsäure, die bei gelindem Erwärmen das vorzüglich kristallisierende gelbe Chelat (12) entstehen läßt. Das aus Homoveratrylamin und 2,2-Äthylendioxy-1-cyclohexan-

[*] Dr. C. Lohse
Odense Universitet
DK-5000 Odense (Dänemark)

[*] Prof. Dr. A. Mondon
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40/60



carbonsäure erhaltene Amid liefert beim Ringschluß nach *Bischler-Napieralski* ebenfalls (12), dessen Struktur damit gesichert ist.

Das Ringsystem von (5) läßt sich auch direkt aus 3-Oxo-1-cycloheptancarbonsäure und Homoveratrylamin über das Hydroxylactam (13) durch Ringschluß mit Fluorwasserstoffsäure aufbauen^[6]; das vorzüglich kristallisierende Cyclisierungsprodukt (8) erweist sich als identisch mit der aus (5) durch Reduktion des Tosylats erhaltenen hydroxygruppen-freien Verbindung^[3].

[1] A. Mondon, Chem. Ber. 104, 270 (1971).

[2] R. Schickfuß, Diplomarbeit, Universität Kiel 1965.

[3] A. Mondon u. E. Oelrich, unveröffentlicht.

[4] S. Mohr, A. Mondon, G. Vilhuber u. Chr. Fischer, Angew. Chem. 81, 933 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 914 (1969).

[5] A. Mondon u. P.-R. Seidel, Chem. Ber. 104, 2937 (1971).

[6] G. Aumann, Diplomarbeit, Universität Kiel 1970.

Umlagerung von Kohlenhydratestern mit wasserfreier Flußsäure

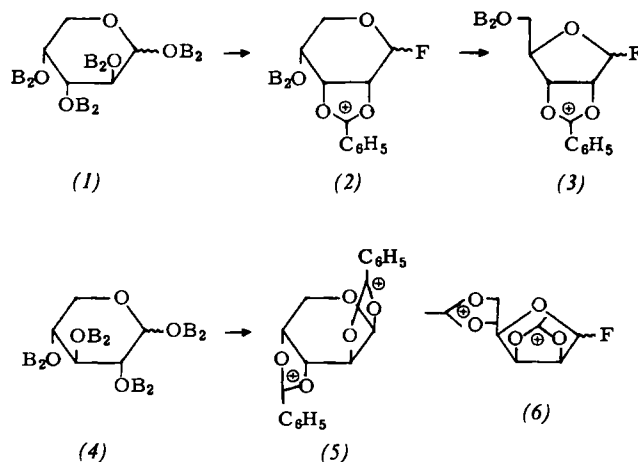
Von Christian Pedersen^[*]

Kohlehydratester bilden nach kurzer (ca. 15 min) Reaktion mit wasserfreier Flußsäure Glykosylfluoride; längere Ein-

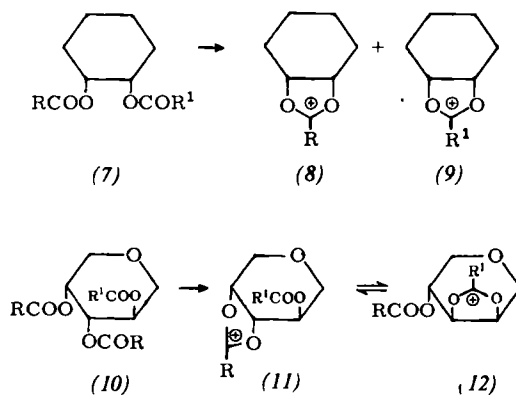
[*] Prof. Dr. C. Pedersen
Organisk-kemisk Laboratorium Danmarks tekniske Højskole
DK-2800 Lyngby (Dänemark)

wirkung führt zu weiteren Reaktionen. Diese Reaktionen wurden anhand der NMR-Spektren in Fluorwasserstoff als Lösungsmittel verfolgt.

Nach 24-stündiger Reaktion mit HF ergibt Tetrabenzoyl-arabinopyranose (1) das Benzoxonium-Ion (2), das nach weiterer 3- bis 4-tägiger Reaktion in (3) übergeht. Der Inversion an C-2 folgt demnach eine Ringverengung. Wird Tetrabenzoylxylopyranose (4) in HF gelöst, bildet sich im Laufe von 24 Stunden das sehr stabile Dibenzoxonium-Ion (5), und zwar unter Inversion an C-2 und C-3.



Viele andere Kohlenhydratester reagieren bei Behandlung mit wasserfreier Flußsäure ebenfalls unter Inversion und/oder Ringverengung. So liefern einige Glucofuranose-, Mannofuranose- und Glucopyranose-Derivate bei 24- bis 48-stündiger Behandlung mit HF dasselbe stabile Dioxolanylium-Ion (6).



Zum besseren Verständnis dieser Reaktionen wurde das Verhalten einiger Modellverbindungen gegenüber HF untersucht. Ester des *cis*-1,2-Cyclohexandiols ergeben mit HF Dioxolanylium-Ionen. Geht man von den gemischten Estern (7) aus, können sich die isomeren Ionen (8) und (9) bilden. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß diese Reaktion kinetisch kontrolliert ist und daß oft das instabilere Ion entsteht. So liefert z. B. das Acetat-nitrobenzoat (7), R = CH₃, R¹ = *p*-NO₂C₆H₄, ausschließlich das Nitrobenzoxonium-Ion (9), R¹ = *p*-NO₂C₆H₄, während das Acetat-methoxybenzoat (7), R = CH₃, R¹ = *p*-CH₃OC₆H₄, nur das Acetoxonium-Ion (8), R = CH₃, ergibt. *cis*-1,2-Cyclopentandiole verhalten sich analog.