

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.

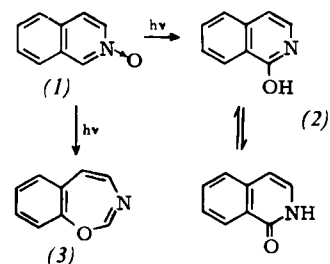
Die Photochemie von Oxiden aromatischer Amine

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