

(1) reagierte glatt mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid. Bereits nach der Umsetzung mit geringen Mengen Diazomethan waren mehrere Produkte entstanden, bei denen es sich nach ihrer relativen Molekülmasse (GC-MS-Kombination) um mono-, di- und trimethylenierte Derivate von (1) handeln mußte. Bei weiterer Umsetzung veränderte sich die Produktverteilung stetig zugunsten der di-, tri- und höher methylenierten Produkte, obwohl (1) stets im Überschuß vorhanden war. Demnach wird das Monoaddukt leichter methyleniert als das Ausgangsmaterial. Dieser Befund ist nur so zu erklären, daß primär ein Benzolring und nicht eine olefinische Doppelbindung angegriffen wird; wegen der damit verbundenen Aufhebung der Aromatizität reagiert dieser Ring rascher weiter als der noch aromatische Ring.

Bisher konnte durch präparative Gaschromatographie nur ein Monoaddukt<sup>[5]</sup> rein isoliert werden. Nach seinen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) wurde ihm die Struktur (2)<sup>[6]</sup> zugeordnet. Strukturen mit einem überbrück-

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 369b]

- [1] R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 1969, 4453, und dort zit. Lit.; vgl. auch Angew. Chem. 86, 770 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 696 (1974).
- [2] R. Gleiter, persönliche Mitteilung.
- [3] K. C. Dewhurst u. D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 80, 3115 (1958).
- [4] Siehe z. B.: D. Wendisch in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/3.
- [5] Bei einem Versuch wurden im Reaktionsgemisch gaschromatographisch zwei Monoaddukte nachgewiesen; eins davon war nach dreitägigem Stehen der Reaktionslösung im Kühlschrank fast vollständig verschwunden. Es kann nur vermutet werden, daß es sich dabei um das Norcaradien-Tautomer von (2) handelte.
- [6] Die Summenformel der Verbindung wurde durch ein Hochauflösungs-Massenspektrum bestätigt.
- [7] Vgl. G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 402 (1967).
- [8] Die 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. E. Grell, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen.
- [9] D. J. Cram u. J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971).

Tabelle 1. 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten [8] der Monomethylenierungsprodukte von (1) und (3).

Verbindung	Proton	$\delta$ [ppm]	(2)	$J$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	(4)	$J$ [Hz]	$\delta$ [ppm]	(5)	$J$ [Hz]	(6)	$\delta$ [ppm]
	H <sup>a</sup>	1.40	H <sup>a</sup> -H <sup>b</sup> :	13.1	1.34	H <sup>a</sup> -H <sup>b</sup> :	13.1	1.20	H <sup>a</sup> -H <sup>b</sup> :	12.3	0.40	
	H <sup>b</sup>	2.63	H <sup>b</sup> -H <sup>c</sup> :	7.1	2.58	H <sup>b</sup> -H <sup>c</sup> :	7.7	2.21	H <sup>b</sup> -H <sup>c</sup> :	8.1	1.00	
	H <sup>c</sup>	4.97	H <sup>a</sup> -H <sup>c</sup> :	6.1	4.89	H <sup>a</sup> -H <sup>c</sup> :	6.0	4.13	H <sup>a</sup> -H <sup>c</sup> :	6.5	0.92	
	H <sup>d</sup>	5.33			5.56			6.06	H <sup>d</sup> -H <sup>e</sup> :	10.9	5.74	
	H <sup>e</sup>	—			—			6.16	H <sup>c</sup> -H <sup>f</sup> :	5.3	5.27	
	H <sup>f</sup>	—			—			5.70	H <sup>f</sup> -H <sup>b</sup> :	1.7	5.82	
	H <sup>g</sup>	6.52	H <sup>g</sup> -H <sup>i</sup> :	≈ 1.5	6.55	H <sup>g</sup> -H <sup>i</sup> :	1.1	6.38	H <sup>g</sup> -H <sup>b</sup> :	7.6	5.99	
	H <sup>h</sup>	—			—			6.54	H <sup>h</sup> -H <sup>i</sup> :	1.6	5.88	
	H <sup>i</sup>	6.92			6.92	H <sup>l</sup> -H <sup>i</sup> :	1.1	6.98	H <sup>g</sup> -H <sup>i</sup> :	1.8	7.54	
	H <sup>j</sup>	—			—			6.82	H <sup>l</sup> -H <sup>i</sup> :	8.0	7.72	
	H <sup>k</sup>	6.55							2.96-1.73			2.96-1.73
	H <sup>l</sup>	7.13										2.96-1.73

ten Norcaradiensystem kommen nicht in Betracht, wie ein Vergleich mit den Daten bekannter Norcaradien-Derivate<sup>[7]</sup> zeigt: Die zu (2) isomere Struktur mit einem 1,4-überbrückten Cycloheptatrienring scheidet aufgrund von Doppelresonanzexperimenten aus.

[2.2] Paracyclophan (3) reagierte analog (1) mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid zu einem Gemisch von mono-, di-, tri- und höher methylenierten Produkten, wie Bestimmungen der relativen Molekülmasse (GC-MS-Kombination) ergaben. (3) setzt sich langsamer als (1) um, was offenbar auf die stärkere Deformation der Benzolringe in (1) zurückzuführen ist<sup>[9]</sup>.

Das gaschromatographisch isolierte und auf mehreren analytischen GC-Säulen einheitlich erscheinende Monoaddukt<sup>[6]</sup> bestand nach Ausweis seines 270-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Tabelle 1) aus den drei Isomeren (4), (5) und (6). Die Strukturzuordnung von (4) und (5) ist in Analogie zu denjenigen von (2) und durch Vergleich mit den <sup>1</sup>H-NMR-Daten des Cycloheptatriens<sup>[7]</sup> sichergestellt. Für die Struktur (6) mit einem überbrückten Norcaradiensystem sprechen vor allem die intensitätsschwachen NMR-Signale von H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup> und H<sup>c</sup> sowie einige weitere, die weder zu (4) noch zu (5) gehören können [Anteil von (6) < 10 %].

Die Zusammensetzung des Gemisches isomerer Monoaddukte von (3) hängt von der Säulentemperatur bei der gaschromatographischen Trennung ab. Eine bei 140°C isolierte Probe enthielt 64 % (4) und 36 % (5), eine bei 180°C aufgesogene Probe dagegen 44 % (4), 47 % (5) und 9 % (6). Während (4) und möglicherweise auch (6) Primärprodukte sind, kann (5) nur durch [1.5]-Wasserstoffverschiebung aus (4) entstanden sein.

## Synthese von

### 3-Aryl-2,5-di-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadienonen durch basenkatalysierte Oxygenierung von 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butyl-phenolen

Von Akira Nishinaga, Toshio Itahara, Teruo Matsuura, Anton Rieker und Dieter Koch<sup>[\*]</sup>

Sterisch gehinderte Phenole werden als Antioxidantien verwendet. Daher ist die Untersuchung ihrer Autoxidation und ihres oxidativen Abbaus von Interesse.

Die mit Kalium-*tert*-butanolat (tBuOK) katalysierte Oxygenierung *tert*-butylierter Phenole hängt stark vom Lösungsmittel ab: in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder Dimethylformamid (DMF) greift molekularer Sauerstoff nur in der *p*-Stellung, in *tert*-Butanol (tBuOH) dagegen nur in der *o*-Stellung an, wobei jeweils ausschließlich Epoxy-*p*-chinole bzw. Epoxy-*o*-chinole gebildet werden<sup>[1, 2]</sup>.

Wir fanden, daß 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butyl-phenole (1) in Gegenwart von tBuOK in DMF, HMPA oder Methanol nicht, in tBuOH bei 75°C jedoch sehr leicht oxygeniert werden. Dabei entstehen in einer neuen, bequem durchführbaren Reaktion 3-Aryl-2,5-di-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadienone (3). Die analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1) belegen ihre Struktur.

[\*] Prof. Dr. A. Nishinaga [ ], T. Itahara und Prof. Dr. T. Matsuura Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering Kyoto University, Kyoto (Japan)

Prof. Dr. A. Rieker [ ] und D. Koch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen 1

[+] Korrespondenzautor.

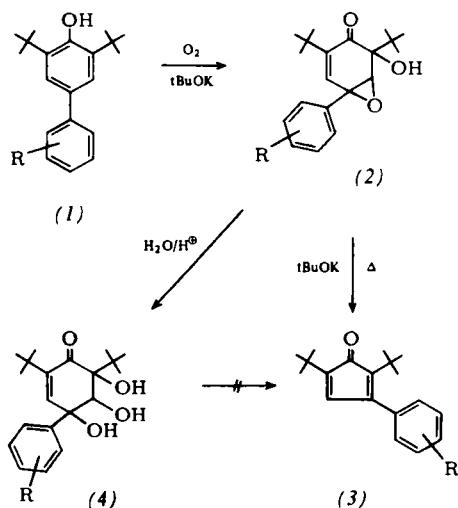


Tabelle 1. Cyclopentadienone (3) durch Oxygenierung der 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butylphenole (1) bei 75°C. Die Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Produkte (orangerote Nadeln oder Prismen aus Methanol).

(1)	R	Ausb. [%]		Fp [°C]	IR(CCl <sub>4</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ [ppm]			UV/VIS (Cyclohexan) λ <sub>max</sub> [nm] (ε)
		1 h	6 h			tBu	Me	4-H	
a [b]	4-OMe	97 [c]		80-81	1709	1.10, 1.17	3.83	6.30	6.8-7.4 417 (744)
b [d]	3-OMe	20	44	89-90	1709	1.09, 1.17	3.82	6.29	6.7-7.5 413 (565)
c	2-OMe	29	40	61-62	1712	1.07, 1.17	3.84	6.27	6.7-7.5 410 (562)
d	4-Me	53	59	97-98	1712	1.09, 1.16	2.37	6.27	7.14 414 (656)
e	3-Me	27	48	98-99	1709	1.10, 1.17	2.40	6.34	6.9-7.5 413 (565)
f	2-Me	9	20	87-88	1711	1.04, 1.17	2.30	6.23	7.0-7.4 410 (516)
g	H	22	50	97-98	1714	1.07, 1.16	—	6.29	7.2-7.4 414 (523)
h	4-Cl	27		100-101	1713	1.08, 1.17	—	6.29	7.1-7.5 414 (586)

[a] Fehlergrenze  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

[b] Ausb. 99 % ausgehend von (2a) (30 min).

[c] Nach 30 min.

[d] Ausb. 70 % ausgehend von (2b) (14 h).

Als weitere Reaktionsprodukte werden die Epoxy-*o*-chinole (2) isoliert. Ihre Struktur ergibt sich aus analytischen und spektroskopischen Daten und dem Vergleich mit analogen Verbindungen<sup>[2]</sup>. Will man die Epoxy-*o*-chinole (2) in größerer Ausbeute gewinnen, so arbeitet man besser bei 0°C.

Erhitzt man (2a) unter N<sub>2</sub> in tBuOH, das tBuOK enthält, dann entsteht (3a) mit praktisch quantitativer Ausbeute, während (4a) unter denselben Bedingungen nicht reagiert. Analog verhält sich (2b). Diese Ergebnisse zeigen, daß (3) bei der basenkatalysierten Oxygenierung von (1) über (2) gebildet wird.

Elektronenschiebende Substituenten beschleunigen die Reaktion, elektronenziehende und sterisch hindernde verzögern sie (Tabelle 1). Die Öffnung des Epoxyringes in (2) scheint von den Substituenten des Arytringes in gleicher Weise bestimmt zu werden. Dafür spricht, daß die Ausbeuten auf Kosten der Epoxy-*o*-chinole (2) zunehmen, wenn die Oxygenierungszeit verlängert wird.

Der durch Basen geförderte Reaktionsweg (2) → (3) ist charakteristisch für *aromatisch* substituierte Epoxy-*o*-chinole (2); das aliphatisch substituierte 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-4,5-epoxy-6-hydroxy-2-cyclohexenon<sup>[2]</sup> ergibt 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-3-hydroxy-2-cyclopentenon<sup>[3]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften:

(3a) aus (1a): Durch die Lösung von 2 mmol (1a) in 10 ml tBuOH, das 5 mmol tBuOK enthält, läßt man O<sub>2</sub> bei 75°C perlen. Das Reaktionsgemisch wird sofort orange-rot; nach 30 min ist die Reaktion beendet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Behandeln mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung

erhält man (3a) in praktisch quantitativer Ausbeute; orangefarbene Prismen (aus Methanol).

(3b)–(3h): Analog zu (3a): Reaktionszeit 1 h. Das Reaktionsgemisch wird in überschüssige wäßrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen, mit Petrolether extrahiert und an Silicagel mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) von den gleichfalls entstandenen Epoxy-*o*-chinolen (2) abgetrennt.

(2a) aus (1a): Durch die Lösung von 16 mmol (1a) und 67 mmol tBuOK in 100 ml tBuOH/Petrolether (1:1) läßt man O<sub>2</sub> bei 0°C perlen (3 h) und neutralisiert anschließend mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung: 55 % (2a), schwach gelbe Prismen (aus Petrolether) vom Fp=95–97°C, neben 25 % (3a).

(3a) und (3b) aus (2a) bzw. (2b): Durch die Lösung von 0.2 mmol (2a) bzw. (2b) und 0.5 mmol tBuOK in 1 ml tBuOH leitet man bei 75°C N<sub>2</sub>. Die Ausbeuten an (3a) bzw. (3b) werden nach 30 min (99 %) bzw. 14 h (70 %) NMR-spektroskopisch bestimmt.

eingegangen am 16. Dezember 1975 [Z 366]

[1] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsuura, Chem. Lett. 1974, 667.

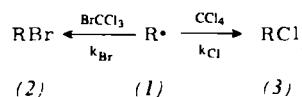
[2] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsuura, Tetrahedron Lett. 1974, 4481.

[3] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsuura, unveröffentlichte Ergebnisse.

#### Zur Temperaturabhängigkeit der Selektivität von $\pi$ - und $\sigma$ -Radikalen<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese<sup>[\*]</sup>

Eine Standardmethode zum Nachweis<sup>[1]</sup> und zur Reaktivitätsbestimmung<sup>[2]</sup> von kurzlebigen Zwischenstufen ist die Messung ihrer kinetischen Selektivitäten in einem geeigneten Konkurrenzsystem. Als solches hat sich bei der Untersuchung von Alkyl- und Aryl-Radikalen (1) eine Mischung aus BrCCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> bewährt<sup>[3]</sup>.



Setzt man das reaktivere BrCCl<sub>3</sub> in mindestens 10 M Überschuß bezogen auf die Gesamtmenge des Radikals (1) ein, so beschreibt Gl. (a) die Selektivität  $\kappa$ .

[\*] Dr. B. Giese  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.