

- [5] D. Mackay, W. A. Waters, J. Chem. Soc. C 1966, 813; W. H. Bruning, C. J. Michejda, D. Romans, Chem. Commun. 1967, 11.
[6] G. Koga, J. P. Anselme, Chem. Commun. 1969, 894; J. Org. Chem. 35, 960 (1970); vgl. die Bildung von 3,3-Dialkyl-1-tosyltriazenen aus 1,1-Dialkylhydrazin-Anionen und Tosylazid.
[7] E. von Meyer, J. Prakt. Chem. 63, 173 (1901).
[8] Die dargestellten Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

Regioselektive Synthese isomerer bicyclischer Peroxide^{**}

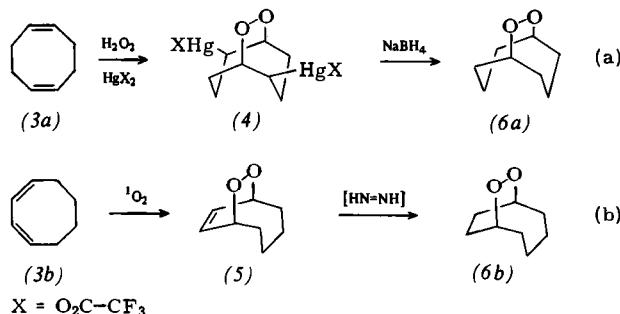
Von Waldemar Adam, A. John Bloodworth, Henny J. Egglete und Mark E. Loveitt^{*}

Monocyclische Peroxide (1) sind nützliche Vorstufen für ungewöhnliche organische Moleküle^[1] und für Diradikale^[2]. Bei bicyclischen Peroxiden (2) sollten die geometrischen Verhältnisse andersartige synthetische und mechanistische Eigenschaften erzwingen, doch unglücklicherweise sind noch keine allgemeinen und bequemen Methoden zur Synthese gesättigter bicyclischer Peroxide verfügbar.



Wir beschreiben hier den Zugang zu isomeren bicyclischen Peroxiden durch a) Umsetzung nicht-konjugierter cyclischer Diene mit Wasserstoffperoxid und Hg-Bis(trifluoracetat) („Peroxymercurierung“) und anschließende Reduktion mit NaBH₄^[3] sowie b) Photooxygenierung konjugierter cyclischer Diene und anschließende Reduktion mit Azodicarboxylat^[4].

Diese komplementären und regioselektiven Peroxybicyclisierungen werden hier am Beispiel der gesättigten Verbindungen 9,10-Dioxabicyclo[3.3.2]decan (1,5-Epidioxycyclooctan) (6a) und 7,8-Dioxabicyclo[4.2.2]decan (1,4-Epidioxycyclooctan) (6b) besprochen.



Bei Zugabe des Dien (3a) bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus Wasserstoffperoxid (85–95 %) und Hg-Bis(trifluoracetat) in CH₂Cl₂ entstanden gleiche Mengen des bicyclischen Peroxids (4) und des entsprechenden Ethers [Hg(NO₃)₂ · H₂O]^[3] liefert in diesem Fall ausschließlich den Ether]. Die Produkte wurden durch Lösen der Mischung in Benzol ge-

[*] Prof. Dr. W. Adam [+], Dr. H. J. Egglete
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

Prof. Dr. A. J. Bloodworth, Dr. M. E. Loveitt
Christopher Ingold Laboratories
University College, London WC1H 0AJ (England)

[**] Cycliche Peroxide, 63. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch Stipendien der National Institutes of Health (an W. A.) und des Science Research Council (an M. E. L.) sowie durch ein Fulbright-Hays-Reisestipendium (an A. J. B.) unterstützt.

[+] Korrespondenzautor.

trennt, wobei Kristalle des reinen (solvatisierten) Peroxids ausfielen^[5]. Die Reduktion von (4), in CH₂Cl₂ gelöst, mit NaBH₄ in wässriger NaOH ergab das bisher unbekannte cyclische Peroxid (6a)^[6] neben etwa gleichen Mengen 4-Cycloocten-1-ol. Bei katalytischer Hydrierung (Pd/C) ging (6a) quantitativ in das bekannte *cis*-1,5-Cyclooctandiol^[7] über, Fp = 73–75 °C.

Die Photooxygenierung des Dien (3b) in CH₂Cl₂ mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator ergab das bekannte^[8] ungesättigte Peroxid (5), das mit Azodicarboxylat^[4] in Methanol zum bisher unbekannten Peroxid (6b)^[9] reduziert wurde. Durch katalytische Hydrierung (Pd/C) ließ sich (6a) quantitativ in das bekannte *cis*-1,4-Cyclooctandiol^[10] überführen, Fp = 81–83 °C.

Auf diesen Wegen sind gesättigte bicyclische Peroxide mit mittelgroßen Ringen erstmals gut zugänglich geworden. (6a) ist das erste bicyclische Peroxid, das keinen 1,2-Dioxanring enthält.

Eingegangen am 27. Dezember 1977 [Z 911]

- [1] W. Adam, Angew. Chem. 86, 683 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 619 (1974).
[2] W. Adam, J. Sanabria, Angew. Chem. 85, 914 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 843 (1973); L. Salem, C. Rowland, ibid. 84, 86 (1972) bzw. 11, 92 (1972).
[3] A. J. Bloodworth, M. E. Loveitt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 94; J. Chem. Soc. Perkin I 1978, im Druck.
[4] W. Adam, H. J. Egglete, Angew. Chem. 89, 762 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 713 (1977).
[5] Solvatisiertes (4), Fp = 118–119 °C (Zers.), 42 % Ausb., enthält laut Elementaranalyse 0.81 Äquivalente Benzol. ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 128.6 (C₆H₆), 85.3, 48.4, 34.1, 29.1.
[6] (6a), Fp = 116–118 °C, wurde in 25 % Ausb. durch Chromatographie an SiO₂/CH₂Cl₂ isoliert und durch fraktionierende Sublimation (45 °C/15 Torr) gereinigt; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.50–2.30 (m, 12 H), 4.35–4.65 (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 83.96, 31.38, 23.82; MS: m/e = 142 (7 %), 55 (100).
[7] Fp = 73.8–74.8 °C: A. C. Cope, A. H. Keough, P. E. Peterson, H. E. Simmons, G. W. Wood, J. Am. Chem. Soc. 79, 3900 (1957).
[8] Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, Chem. Lett. 1974, 345.
[9] (6b), Fp = 96–98 °C, wurde in 20 % Ausb. durch Chromatographie an SiO₂/CHCl₃ isoliert und durch fraktionierende Sublimation (45 °C/10 Torr) gereinigt; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.25–2.45 (m, 12 H), 4.20–4.60 (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 76.02, 34.60, 24.46, 20.68; MS: m/e = 142 (9 %), 55 (100); das Multiplett der 12 Methylenprotonen ist weniger symmetrisch als bei (6a).
[10] Fp = 83.2–84 °C: A. C. Cope, J. M. Grisar, P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 81, 1640 (1959).

Die Berson-Wilcott-Umlagerung des 11,11-Dimethyltricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraens und seines Radikal-Anions^{**}

Von Fabian Gerson, Walter Huber und Klaus Müllen^{*}

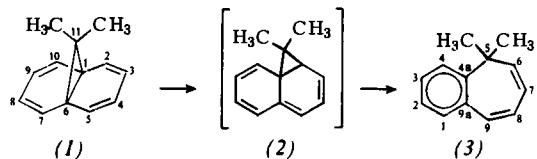
Die Art der Frontorbitale eines Moleküls ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Beschreibung seiner Valenzisomerisierungen^[1]. Es liegt daher nahe zu prüfen, wie sich die Bildung des entsprechenden Radikal-Anions auf eine solche Umlwandlung auswirkt. Während mechanistische Untersuchungen bisher auf pericyclische Reaktionen des Typs $n\pi + \sigma \rightarrow (n+1)\pi$ beschränkt geblieben sind^[2], stellen wir am

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dipl.-Chem. W. Huber
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. K. Müllen
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.523.76) unterstützt.

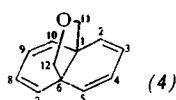
Beispiel von 11,11-Dimethyltricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen (**1**)^[3] erstmals die Berson-Willcott-Umlagerung^[4] eines Norcaradien-Derivats und die gleichsinnig verlaufende Valenzisomerisierung seines Radikal-Anions einander gegenüber.

Wie von Vogel et al.^[5] beobachtet wurde, führt die Thermolyse von (**1**) zum 5,5-Dimethylbenzocyclohepten (**3**). Diese Reaktion – über das nicht faßbare Valenzisomer (**2**) zu formulieren – entspricht der von Berson und Willcott für das Cycloheptatrien-Norcaradien-Stammsystem beschriebenen Umlagerung.



Wir untersuchten die Kinetik der Thermolyse von (**1**) durch Messung der ¹H-NMR-Signalintensitäten von (**1**) und (**3**) im Bereich zwischen 150 und 190°C; die resultierenden Aktivierungsparameter sind in Tabelle 1 angegeben^[6].

Bei Reduktion von (**1**) mit Kalium in 2-Methyltetrahydrofuran unterhalb –110°C konnte das ESR-Spektrum des primären Radikal-Anions (**1**)^{•⊖} aufgenommen werden^[7]. Die Ähnlichkeit seiner Hyperfein-Daten (Tabelle 2) mit denen des Radikal-Anions der Vergleichsverbindung (**4**)^{•⊖} weist darauf hin, daß in (**1**)^{•⊖} wie in (**4**)^{•⊖} zwei separierte Butadien-π-Systeme vorliegen^[9].



Beim Erwärmen der Lösung von (**1**)^{•⊖} über –110°C wurde dessen Spektrum allmählich durch das einer sekundären paramagnetischen Spezies verdrängt. Dieses Spektrum, das auch bei direkter Reduktion von (**3**) erscheint, ließ sich anhand einer ENDOR-Aufnahme analysieren^[7]; seine Hyperfein-Daten (Tabelle 2) sind völlig mit der Struktur des Radikal-Anions (**3**)^{•⊖} vereinbar^[10].

Tabelle 1. Aktivierungsparameter für die Valenzisomerisierungen (**1**) → (**3**) und (**1**)^{•⊖} → (**3**)^{•⊖}

	k(25°C) [s ⁻¹]	log A	E _a [kJ/mol]	ΔH [‡] (25°C) [kJ/mol]	ΔS [‡] (25°C) [J/(mol·K)]
(1) → (3)	≈ 10 ⁻¹²	13.4 ± 0.3	150 ± 2	147 ± 2	4 ± 4
(1) ^{•⊖} → (3) ^{•⊖}	≈ 10 ³	13 ± 2 [a]	46 ± 8 [a]	43 ± 8 [a]	20 ± 20 [a]

[a] Große Fehlerbreite wegen des sehr raschen Ablaufs der Reaktion.

Tabelle 2. ¹H- und ³⁹K-Kopplungskonstanten [G], a_{Hμ} bzw. a_K, für die Radikal-Anionen (**1**)^{•⊖}, (**4**)^{•⊖} und (**3**)^{•⊖}.

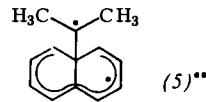
μ =	a _{Hμ}								a _K
	2, 5, 7, 10	3, 4, 8, 9	11 (12)						
(1) ^{•⊖}	4.16	1.75	0.25 [a]	0.22					
(4) ^{•⊖}	3.80	1.51	0.45 [b]	0.20					
μ =	6	7	8	9	4	3	2	1	5
(3) ^{•⊖}	7.34	2.68	4.93	4.55	0.21	4.05	1.40	3.16	0.86 [a]
									0.17

[a] Sechs Methylprotonen. [b] Vier Methylenprotonen.

Ausgehend von (**1**) konnten wir im Bereich von –100 bis –70°C die ESR-Signale beider Radikal-Anionen beobach-

ten und somit die Kinetik der Valenzisomerisierung (**1**)^{•⊖} → (**3**)^{•⊖} den Änderungen der Signalintensitäten entnehmen. Die zugehörigen Aktivierungsparameter (vgl. Tabelle 1) unterscheiden sich drastisch von den entsprechenden Werten für die Umlagerung (**1**) → (**3**): im Falle des Radikal-Anions ist die Geschwindigkeitskonstante k(25°C) um den Faktor 10¹⁵ höher und die Aktivierungsenthalpie ΔH[‡](25°C) um ca. 100 kJ/mol geringer als für die neutrale Verbindung.

Aus der Stereospezifität der Thermolyse von strukturell verwandten Verbindungen niedrigerer Symmetrie wurde geschlossen, daß die Isomerisierung (**1**) → (**3**) synchron abläuft^[11]. Andererseits läßt sich die beträchtliche Beschleunigung der Reaktion für das Radikal-Anion leicht erklären, wenn man das Diradikal (**5**)^{••} und seine reduzierte Form (**5**)^{•⊖} als Zwischenstufen in (**1**) → (**3**) bzw. (**1**)^{•⊖} → (**3**)^{•⊖} annimmt^[12].



Über die mechanistischen Aspekte hinaus könnte die Bedeutung einer solchen Beschleunigung in präparativer Anwendung liegen: Durch Reduktion und nachfolgende Reoxidation würde man auf schonende Weise zu einem Valenzisomer des neutralen Moleküls gelangen.

Eingegangen am 27. Dezember 1977,
in veränderter Form am 20. Januar 1978 [Z 908]

- [1] Vgl. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [2] S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, J. Org. Chem. 38, 3592 (1973); J. Am. Chem. Soc. 95, 2940 (1973); N. L. Bauld, J. Cessac, C. S. Chang, F. R. Farr, R. Holloway, ibid. 98, 4561 (1976).
- [3] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 20, 237 (1969); E. de Cleur, Dissertation, Universität Köln 1969.
- [4] J. A. Berson, M. R. Willcott, III, J. Am. Chem. Soc. 87, 2752 (1965); 88, 2494 (1966).
- [5] a) E. Vogel, persönliche Mitteilung; b) G. Jabs, Dissertation, Universität Köln 1971.

- [6] Diese Parameter stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den entsprechenden Werten in [5b] überein.
- [7] Über experimentelle Details, insbesondere zu den ESR- und ENDOR-Spektren, soll später berichtet werden.
- [8] F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll, E. Vogel, Helv. Chim. Acta 48, 1494 (1965).
- [9] Dieser Befund ermöglicht auch, die Kopplungskonstanten den beiden Sätzen von je vier äquivalenten Ringprotonen in (**1**)^{•⊖} zuzuordnen.
- [10] Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den acht einzelnen Ringprotonen in (**3**)^{•⊖} beruht weitgehend auf Korrelation mit π-Spinpopulationn, die nach dem McLachlan-Verfahren berechnet wurden [A. D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960)].
- [11] F. G. Klärner, unveröffentlicht, zitiert in [5b].
- [12] Im Gegensatz zu (**1**)^{•⊖}, bei dem das zusätzliche Elektron das tiefste antibindende Orbital eines Butadien-π-Fragments besetzt, wird in (**5**)^{•⊖} ein solches Elektron vom nichtbindenden Orbital des Nonatetraenyl-π-Systems aufgenommen. Die Differenz in den π-Energien (0.62 β im HMO-Modell) würde die Öffnung des Dreiringes im Radikal-Anion [**1**)^{•⊖} → (**5**)^{•⊖}] relativ zur neutralen Verbindung [(**1**) → (**5**)^{••}] erleichtern und damit die Aktivierungsenergie erniedrigen.