

- [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<sup>[\*\*]</sup>

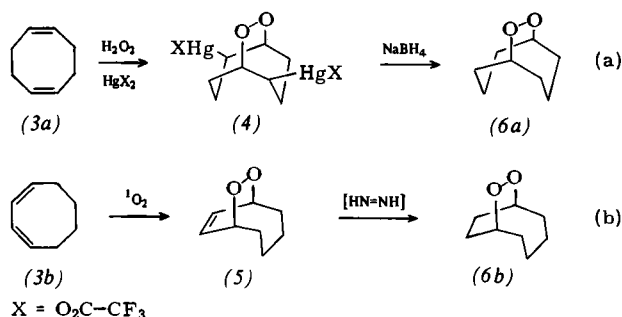
Von Waldemar Adam, A. John Bloodworth, Henny J. Eggelte und Mark E. Loveitt<sup>[\*]</sup>

Monocyclische Peroxide (1) sind nützliche Vorstufen für ungewöhnliche organische Moleküle<sup>[1]</sup> und für Diradikale<sup>[2]</sup>. 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 NaBH<sub>4</sub><sup>[3]</sup> sowie b) Photooxygenierung konjugierter cyclischer Diene und anschließende Reduktion mit Azodicarboxylat<sup>[4]</sup>.

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 Diens (3a) bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus Wasserstoffperoxid (85–95 %) und Hg-Bis(trifluoracetat) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstanden gleiche Mengen des bicyclischen Peroxids (4) und des entsprechenden Ethers [Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>[3]</sup> liefert in diesem Fall ausschließlich den Ether]. Die Produkte wurden durch Lösen der Mischung in Benzol ge-

[\*] Prof. Dr. W. Adam<sup>[+]</sup>, Dr. H. J. Eggelte  
 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)

[\*\*] Cyclische 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<sup>[5]</sup>. Die Reduktion von (4), in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit NaBH<sub>4</sub> in wäßriger NaOH ergab das bisher unbekannte cyclische Peroxid (6a)<sup>[6]</sup> neben etwa gleichen Mengen 4-Cycloocten-1-ol. Bei katalytischer Hydrierung (Pd/C) ging (6a) quantitativ in das bekannte cis-1,5-Cyclooctandiol<sup>[7]</sup> über, Fp = 73–75°C.

Die Photooxygenierung des Diens (3b) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator ergab das bekannte<sup>[8]</sup> ungesättigte Peroxid (5), das mit Azodicarboxylat<sup>[4]</sup> in Methanol zum bisher unbekannten Peroxid (6b)<sup>[9]</sup> reduziert wurde. Durch katalytische Hydrierung (Pd/C) ließ sich (6a) quantitativ in das bekannte cis-1,4-Cyclooctandiol<sup>[10]</sup> 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. Sanabia, 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. Eggelte, 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. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 128.6 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 85.3, 48.4, 34.1, 29.1.  
 [6] (6a), Fp = 116–118°C, wurde in 25 % Ausb. durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> isoliert und durch fraktionierende Sublimation (45°C/15 Torr) gereinigt; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 1.50–2.30 (m, 12 H), 4.35–4.65 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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 SiO<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> isoliert und durch fraktionierende Sublimation (45°C/10 Torr) gereinigt; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 1.25–2.45 (m, 12 H), 4.20–4.60 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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-Willcott-Umlagerung des 11,11-Dimethyltricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraens und seines Radikal-Anions<sup>[\*\*]</sup>

Von Fabian Gerson, Walter Huber und Klaus Müllen<sup>[\*]</sup>

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