

- [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^[**]

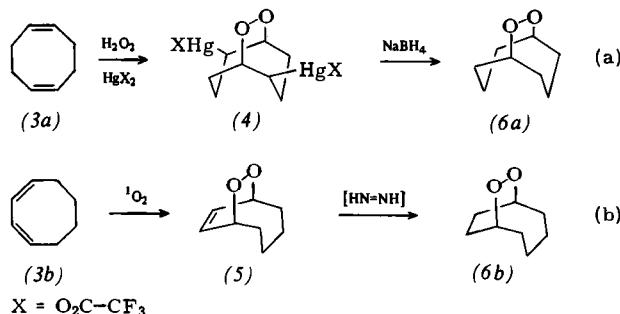
Von Waldemar Adam, A. John Bloodworth, Henny J. Egglete und Mark E. Loveitt^[*]

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 OAJ (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.