

Aus dem Orbitalenergie-Korrelationsdiagramm (Abb. 2) wird deutlich, daß die anschauliche Bedingung der Delokalisierung des Radikal-Elektrons mit den energetischen Kriterien für eine optimale capto-dative Radikalstabilisierung übereinstimmt: Die Wechselwirkung zwischen dem durch die Acceptorgruppe $-\text{C}=\text{X}$ substituierten Radikalzentrum und der Donorgruppe $-\text{Y}$ ist als störungstheoretischer Effekt 2. Ordnung um so größer, je geringer der Unterschied der entsprechenden Orbitalenergien ist^[3], d. h. je enger benachbart das einfach besetzte π -MO ϕ_{AR} des Radikals $\text{X}=\text{C}=\text{C}$ und das doppelt besetzte Donor-MO ϕ_{D} sind. Ausgehend vom Allylradikal ergibt die Störungstheorie 1. Ordnung für die Energie ϵ_{AR} des einfach besetzten Radikal-MOs $\epsilon_{\text{AR}} = \frac{1}{2}h_X\beta$, während die Energie ϵ_{D} des Donororbitals durch $\epsilon_{\text{D}} = h_Y\beta$ gegeben ist; die optimale Stabilisierung wird also für $h_Y = \frac{1}{2}h_X$ erzielt. Ein Blick auf die üblichen Parameterwerte^[5] zeigt, daß dieser Fall mit den gängigen Heteroatomen (N, O, S etc.) nicht erreicht werden kann, aber um so besser angenähert wird, je größer h_X und je kleiner h_Y ist, je ausgeprägter also die Donor- und Acceptor-eigenschaften der Substituenten sind.

Abbildung 2 zeigt weiterhin, daß die Stabilisierung des capto-dativ substituierten Systems größer ist als die Summe der Substituenteneffekte: Bei Verwendung der angegebenen Parameterwerte resultiert die Wechselwirkung des Radikalzentrums mit der Acceptorgruppe $-\text{C}=\text{X}$ oder mit der Donorgruppe $-\text{Y}$ in einer Stabilisierung des π -Systems um 0.81 β bzw. um 0.68 β ; die capto-dative Gesamtstabilisierung beträgt 1.67 β , ist also um 0.18 β größer als die Summe der Einzeleffekte.

Eine quantitative Erfassung der optimalen Radikalstabilisierung aufgrund der Donor- und Acceptor-eigenschaften der Substituenten unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungseffekte ist mit dem LCFO-Modell^[6] möglich^[7].

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 597]

- [1] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91, 982 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 917 (1979). – Prof. Viehe danke ich für eine anregende Diskussion über das Prinzip der capto-dativen Substitution.
- [2] M. Klessinger, W. Luttko, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 315 (1963).
- [3] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York 1975.
- [4] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Bd. 1. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 179.

Metalloporphyrin-katalysierte Hydroxylierung von Cyclohexan durch Alkylhydroperoxide: Besondere Effizienz von Eisenporphyrinen^[**]

Von Daniel Mansuy, Jean-François Bartoli,
Jean-Claude Chottard und Marc Lange^[*]

Die Hydroxylierung nichtaktivierter Alkane durch O_2 in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder durch Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel wie Alkylhydroperoxide, Peroxysäuren oder Iodosylbenzol wird von Cytochrom P 450 katalysiert^[1]; möglicherweise fungiert dabei eine Eisen-Sauerstoff-Spezies mit hochvalentem Eisen als Sauerstoffüberträger^[1, 2]. Es sind nur sehr wenige andere Systeme bekannt, die unter solch milden Bedingungen die Hydroxylierung von Alkanen effektiv katalysieren^[1a]. Ein neues Beispiel sind Iodosylarene in Gegenwart von Eisenporphyrinen^[3, 4]. In Fortführung unserer Arbeiten über den Mechanismus der Reaktionen zwischen Hämoproteinen oder Metalloporphyrinen und Zwei-Elektronen-Oxidationsmitteln^[5] sowie über Katalysatoren zur Hydroxylierung von Alkanen haben wir die Fähigkeit mehrerer Metalloporphyrine verglichen, die Cyclohexanhydroxylierung durch Alkylhydroperoxide zu katalysieren^[6].

Cumolhydroperoxid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$) ist in einem 1:1-Gemisch von Benzol und Cyclohexan bei 20 °C tagelang stabil. Zugabe katalytischer Mengen *meso*-Tetraphenylporphyrin-eisen(III)-chlorid ($\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$) führt zur schnellen Zersetzung des Hydroperoxids ($t_{1/2} \approx 1$ min) unter Bildung nahezu stöchiometrischer Mengen Cumol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) (95%) und wenig Acetophenon (≈ 2 –4%). Durch Hochdruckflüssigkeits- und Gaschromatographie ließ sich die gleichzeitige Bildung von Cyclohexanol und Cyclohexanon beobachten, die durch Destillation oder Chromatographie über Silicagel isoliert werden konnten; ihre Endkonzentration, die schon nach 10 min erreicht war, betrug 40 bzw. 20% (bezogen auf eingesetztes Hydroperoxid)^[7]. $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ fungierte als echter Katalysator: UV/VIS-spektroskopisch war nach der Reaktion keine Veränderung an ihm nachzuweisen. Unter Argon wurden ähnliche Ausbeuten an Cyclohexanol und Cyclohexanon wie unter O_2 erhalten, doch verlief die Reaktion etwas schneller. Wenn man berücksichtigt, daß zur Bildung von Cyclohexanon zwei mol Oxidationsmittel pro mol Cyclohexan notwendig sind, dienten 80% des Hydroperoxids zu dessen Oxidation. Weder Eisen(II)- noch Eisen(III)-chlorid noch freies Porphyrin

Tabelle 1. Oxidation von Cyclohexan mit Cumolhydroperoxid [a] in Abhängigkeit vom Katalysator (Molverhältnis 120:1:0.05) [b].

| Katalysator | | Fe(TPP)Cl | TPPH ₂ oder FeCl_3 oder FeCl_2 | Co ^{II} (TPP) [d] | M ^{II} (TPP) M = Cu, Ni, Zn, Mg | M ^{IV} (TPP)O M = Ti, V | Mn ^{III} (TPP)Cl | Os(TPP)(CO)(py) [d] |
|---|--------------|-----------|---|----------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Ausb. [%] [c] | Cyclohexanol | 40 | 0 [e] | 45 | 0 [e] | 0 | 1 | 5 |
| nach 15 min | Cyclohexanon | 20 | 0 | 23 | 0 [e] | 0 | 25 nach 10 d 0.5 12 nach 10 d | 2.5 |
| $t_{1/2}$ von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ | 1–2 min | [e] | | 0.3 min | [f] | [f] | 3 d | 3.5 h |

[a] Es wurde käufliches Reagens (Fluka) mit 30% Cumol verwendet; die gleichen Ergebnisse wurden auch mit reinem Cumolhydroperoxid und $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ erhalten. [b] 50 nmol Hydroperoxid wurden zu 2.5 mmol Katalysator in 6 ml Benzol/Cyclohexan (1:1) gegeben; FeCl_2 und FeCl_3 wurden vorher in der gerade notwendigen Menge Acetonitril gelöst. [c] Bezogen auf eingesetztes Hydroperoxid. [d] Das UV/VIS-Spektrum des Porphyrins (in Benzol für Ost(TPP)(CO)(py), in Pyridin für Co(TPP)) ist nach der Reaktion stark verändert. [e] 5% Cyclohexanol nach 20 d. [f] Keine Zersetzung des Hydroperoxids nach 2 d.

- [5] A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York 1961.
- [6] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* 49, 77 (1978).
- [7] M. Klessinger, W. Merker, unveröffentlicht; vgl. W. Merker, Diplomarbeit, Universität Münster 1980.

[*] Dr. D. Mansuy, Prof. Dr. J. F. Bartoli, Dr. J. C. Chottard, Dr. M. Lange
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,
Associé au CNRS
24, rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. P. Battioni für Os(TPP)(CO)(py) und Ti(TPP)(O).

(TPPH₂) ermöglichen unter diesen Bedingungen die Oxidation von Cyclohexan (Tabelle 1); sowohl das Metall-Ion als auch sein Porphyrinligand sind also zur Katalyse notwendig.

In Tabelle 1 werden Metallocporphyrine^[8] als Katalysatoren der Cyclohexanoxidation verglichen.

Die untersuchten Metallocporphyrine können demnach in drei Klassen eingeteilt werden. Cu^{II}-, Ni^{II}-, Zn^{II}-, Mg^{II}-, V^{IV}- und Ti^{IV}-Porphyrine sind bei unseren Bedingungen völlig inaktiv. Co^{II}(TPP) und Os(TPP)(CO)(py) katalysieren zwar die Cyclohexanoxidation, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit bei Co(TPP) etwas größer als bei Fe(TPP)Cl ist, verändern sich aber bei der Reaktion und zeigen bei weiterer Hydroperoxidzugabe zum Reaktionsgemisch verminderte Aktivität. Einzig Fe(TPP)Cl und Mn(TPP)Cl sind echte Katalysatoren.

Tabelle 2. Oxidation von Cyclohexan mit Sauerstoffatom-Donoren in Gegenwart von Fe(TPP)Cl [a].

| Oxidationsmittel | Ausb. nach 15 min [%] | $t_{1/2}$ der Reaktion [min] |
|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| | C ₆ H ₁₁ OH | C ₆ H ₁₀ O |
| C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH | 40 | 20 |
| tBuOOH | 20 | 12 |
| C ₆ H ₅ IO [b] | 12 | 1 |
| | | 15 |

[a] Bedingungen siehe Fußnote [b] zu Tabelle 1. [b] Zu Beginn der Reaktion lag eine Suspension vor.

Cumol- und *tert*-Butylhydroperoxid führen in Fe(TPP)Cl-katalysierten Reaktionen zu ähnlichen Ergebnissen, doch sind beim ersten Reagens die Ausbeuten etwas besser. Iodosylbenzol gibt schlechtere Ausbeuten an Oxidationsprodukten, und zwar fast ausschließlich Cyclohexanol^[3] (Tabelle 2). Es kommt hinzu, daß dieses Reagens bei unseren Bedingungen das Porphyringerüst irreversibel oxidiert^[4].

Hydroperoxidreaktionen werden in biologischen Systemen meistens durch Eisenporphyrine katalysiert; es ist bemerkenswert, daß sich auch bei unseren Experimenten ein Eisenporphyrin als bester Katalysator erwies^[9].

eingegangen am 21. März 1980,
in geänderter Fassung am 15. September 1980 [Z 598]

- [1] a) V. Ullrich, Top. Curr. Chem. 83, 68 (1979); b) A. D. Rahimtula, P. J. O'Brien, E. G. Hrycay, J. A. Peterson, R. W. Estabrook, Biochem. Biophys. Res. Commun. 60, 695 (1974); c) F. Lichtenberger, W. Nastainczyk, V. Ullrich, ibid. 70, 939 (1976); d) G. D. Nordblom, R. E. White, M. J. Coon, Arch. Biochem. Biophys. 175, 524 (1976).
[2] J. T. Groves, G. A. McClusky, R. E. White, M. J. Coon, Biochem. Biophys. Res. Commun. 81, 154 (1978).
[3] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 101, 1032 (1979).
[4] C. K. Chang, M. S. Kuo, J. Am. Chem. Soc. 101, 3413 (1979).
[5] a) D. Mansuy, J. P. Battioni, J. C. Chottard, V. Ullrich, J. Am. Chem. Soc. 101, 3971 (1979); b) D. Mansuy, J. C. Chottard, M. Lange, J. P. Battioni, J. Mol. Catal. 7, 215 (1980).
[6] Vorläufige Ergebnisse zur Eisenporphyrin-katalysierten Hydroxylierung von Cyclohexan mit *tert*-Butylhydroperoxid siehe J. T. Groves, Symposium on Microsomes and Drug Oxidation, Ann Arbor 1979.
[7] Die Umsetzung von 50 mmol Cyclohexanol (in Benzol) mit 50 mmol Cumolhydroperoxid in Gegenwart von 2.5 mmol Fe(TPP)Cl bei 20 °C ergibt Cyclohexanon in 10–15% Ausbeute.
[8] a) J. H. Fuhrhop, K. M. Smith in K. M. Smith: Porphyrins and Metallocporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, S. 757; b) J. W. Buchler in D. Dolphin: The Porphyrins. Vol. 1. Academic Press, New York 1978, S. 390.
[9] Nach vorläufigen Ergebnissen ist auch Ru(TPP)(PEt₃)₂ ein guter Katalysator, der in wenigen min bei 20 °C unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen 35% Cyclohexanol und 12% Cyclohexanon ergibt, sich aber während der Reaktion etwas verändert.

Alkalimetall-induzierte Umwandlungen von *cis*-1,2-Dibenzoylalkenen: Umwandlung von 11,12-Dibenzoyl-9,10-dihydro-ethenoanthracen

Von Bipin Pandey, M. P. Mahajan und Manapurathu V. George^[1]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Addition von Alkalimetallen an 1,2-Dibenzoyl-alkene führt zu Radikal-anionen, die je nach Ausgangsmaterial und Bedingungen weiterreagieren^[1]. Beispielsweise ergibt *o*-Dibenzoylbenzol mit Kalium ein aus 1,3-Diphenylisobenzofuran, 10-Hydroxy-10-phenyl-9-anthon, 9-Phenyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol, Anthrachinon und einem Dimer bestehendes Produktgemisch^[2,3]. Wir haben die Reaktion von 11,12-Dibenzoyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (1) mit Kalium untersucht. Eine Lösung von (1) in Tetrahydrofuran (THF) wurde 10 h mit Kalium in einem Schlenck-Rohr behandelt; nach Luftzutritt und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ließen sich durch Chromatographie an Silicagel folgende Produkte isolieren: Benzoesäure (11) (3%), Anthracen (7%) und 12-(α -Hydroxybenzyliden)-11-phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11-carbonsäure (9) (35%) (siehe Tabelle 1). Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch eine Lösung von (9) in THF ergab mit 59% Ausbeute das Lacton (10) (Tabelle 1); in Dichlormethan setzte sich (9) mit Brom mit 42% Ausbeute zu 12-Benzoyl-12-brom-11-phenyl-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen-11-carbonsäure (8) um.

Die Bildung von (9) bei der Reaktion von (1) mit Kalium läßt sich mit dem in Schema 1 angegebenen Mechanismus erklären. Das Dibenzoylalken (1) übernimmt ein Elektron vom Kalium; das dabei gebildete Radikal-anion (2) reagiert weiter nach (3). Derartige Radikal-anionen wurden auch als Zwischenstufen bei der Umsetzung von *o*-Dibenzoylbenzol^[3] und *o*-Dimesitylbenzol^[4] mit Alkalimetallen in aprotischen Lösungsmitteln postuliert. 1,2-Phenylverschiebung in (3) führt zu einem neuen Radikal-anion (6), das mit Luftsauerstoff zum intermediären Hydroperoxid (5) reagiert. Reduktion von (5) mit weiterem Kalium zu (4) und dessen Hydrolyse ergeben das Endprodukt (9).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Produkte (8), (9) und (10).

| | |
|------|--|
| (8) | Fp = 153 °C; UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ($\epsilon = 20\,600$), 278 (2200); IR: 3665 (COOH), 1780 (C=O, α -Bromketon), 1725 cm ⁻¹ (C=O) |
| (9) | Fp = 171–172 °C; UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm ($\epsilon = 7500$), 278 (3750), 330 (7300); IR: 3554 (COOH), 3046, 3013, 1625 cm ⁻¹ (C=O); ¹ H-NMR: $\delta = 3.45$ (s, 1 H, COOH) [a], 4.3 (s, 1 H, [b]), 4.9 (s, 1 H, [b]), 6.45–7.70 (m, 18 H, arom.), 16.4 (s, 1 H, =CHOH) [a]; MS: $m/e = 430$ (10% M ⁺) |
| (10) | Fp = 135 °C; UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 225$ nm ($\epsilon = 5100$), 278 (2400); IR: 1795 cm ⁻¹ (C=O); ¹ H-NMR: $\delta = 5.42$ (s, 2 H [b], 6.82–7.4 (m, 18 H, arom.); MS: $m/e = 412$ (20%, M ⁺) |

[a] D₂O – austauschbar. [b] Brückenkopf-Proton.

Tritt ein Radikal-anion wie (6) tatsächlich als Zwischenstufe auf, dann sollte man es auch aus dem Lacton (10) erzeugen können. In der Tat ergab (10) mit Kalium in THF unter ähnlichen Bedingungen wie bei Umsetzung von (1) in 30% Ausbeute die Carbonsäure (9), was die Beteiligung von (6) wahrscheinlich macht.

Die Bildung von Benzoesäure (11) bei der Reaktion von (1) mit Kalium läßt sich über das instabile Dioxetan (12) er-

[*] Prof. Dr. M. V. George [**], B. Pandey, Dr. M. P. Mahajan
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology
Kanpur 208016 (Indien)

[**] Derzeitige Adresse: Institut für Strahlenchemie
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1