

(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 Metalloporphyrine^[8] als Katalysatoren der Cyclohexanoxidation verglichen.

Die untersuchten Metalloporphyrine 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 [%] C ₆ H ₁₁ OH	t _{1/2} der Reaktion [min] 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 Metalloporphyrins. 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[†]

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: Benzoësäure (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-ethanoanthracen-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): $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20600$), 278 (2200); IR: 3665 (COOH), 1780 (C=O, α -Bromketon), 1725 cm ⁻¹ (C=O)
(9)	Fp = 171–172 °C; UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7500$), 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): $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5100$), 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 ⁺)

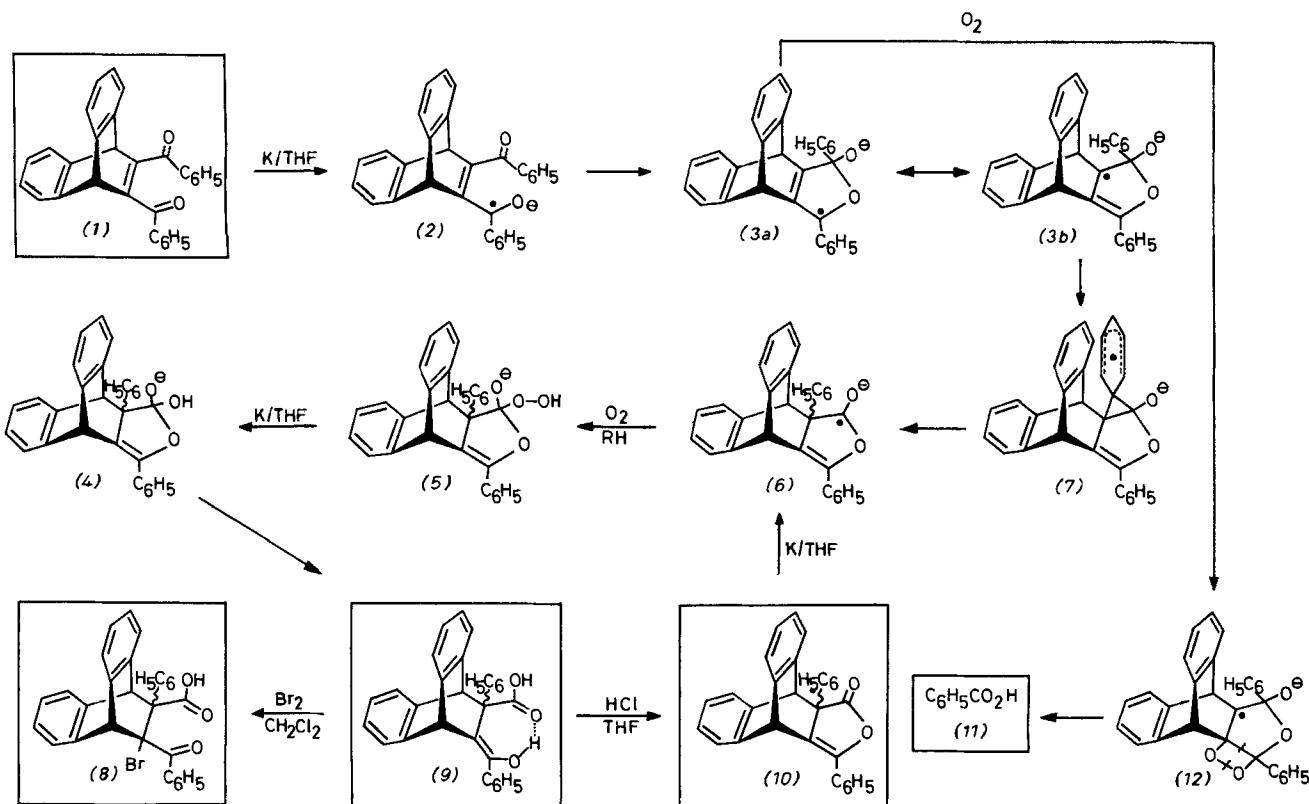
[a] D₂O – austauschbar. [b] Brückenkopf-Proton.

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 Benzoësäure (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



Scheme 1

klären, das aus (3a) und Sauerstoff entsteht; die Bildung von Anthracen könnte durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus einem der Radikalionen möglich sein. Nach vorläufigen Untersuchungen reagieren *cis*-1,2-Dibenzoylstyrol, 2,3-Dibenzoylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 2,3-Dibenzoylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien mit Kalium ähnlich wie (1).

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 594]

- [1] Vollständige Übersicht über die Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Systeme: V. Kalyanaraman, M. V. George, J. Organomet. Chem. 47, 225 (1973).
- [2] A. G. Brook, H. L. Cohen, G. F. Wright, J. Org. Chem. 18, 447 (1953); J. W. B. Reesor, J. G. Smith, G. F. Wright, ibid. 19, 940 (1954); B. J. Herold, Rev. Fac. Cien. Univ. Lisboa, B 7, 155 (1959–60); Chem. Abstr. 55, 19877 (1961); Rev. Port. Quim. 3, 101 (1961); Chem. Abstr. 60, 13204 (1964).
- [3] B. J. Herold, Tetrahedron Lett. 1962, 75; J. A. Campbell, R. W. Koch, J. V. Hay, M. A. Ogliauso, J. F. Wolfe, J. Org. Chem. 39, 146 (1974).
- [4] B. J. Herold, A. F. N. Correia, J. S. Veiga, J. Am. Chem. Soc. 87, 2661 (1965); B. J. Herold, M. Celina, R. L. R. Lazana, H. M. Novais, Tetrahedron 33, 517 (1977).

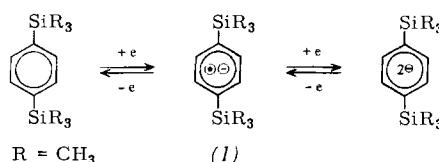
Isoelektronische Radikalionen und Redoxsysteme^{**}

Von Wolfgang Kaim[†]

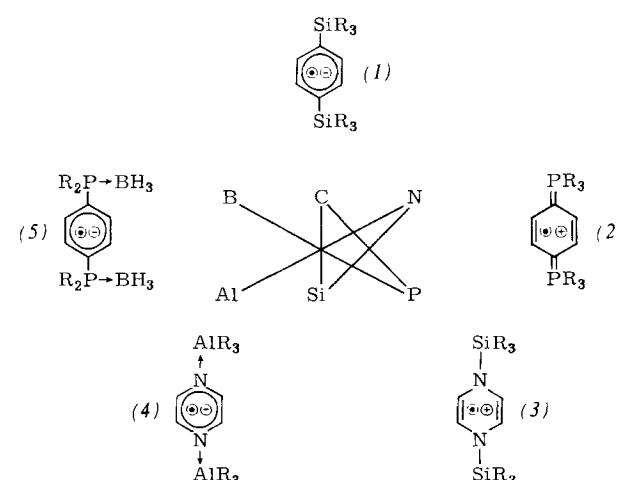
Zur Frage nach der Stabilität und Beständigkeit freier Radikale und Radikalionen sind mehrere systematische Konzepte entwickelt worden^[1]. Im folgenden wird ein zusätzlicher Weg zu beständigen open-shell-Systemen vorgestellt: Die Konstruktion isoelektronischer Radikalionen^[2] und Redoxsysteme.

Ausgangsverbindung für die vorliegende isoelektronische Reihe ist 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol, welches trotz seines geringen Reduktionspotentials von $-2.35 \text{ V}^{[3]}$ ein beständi-

ges Anion (1)^[3] und – mit Kalium bei tiefer Temperatur – auch ein Dianion^[4] bildet.



Durch Kombination von Elementen aus der ersten (B, C, N) und zweiten (Al, Si, P) Periode wurden vier weitere, zu (1) isoelektronische^[5] Redoxsysteme konzipiert; Schema 1 zeigt die jeweiligen paramagnetischen Zwischenstufen.



Scheme 1. Konstruktionsprinzip für fünf isoelektronische Radikalionen ($\text{R} = \text{CH}_3$). Die Radikalionen wurden wie folgt erzeugt: (1) aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)benzol mit K in DME, (2) durch kathodische Reduktion von 1,4-Phenylenbis(trimethylphosphonium)-diodid in DMF, (3) aus 1,4-Dihydro-1,4-bis(trimethylsilyl)pyrazin mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 [4], (4) aus Pyrazin und $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit K in Benzol und (5) durch Alkalimetallreduktion von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol in BH_3/THF .

[†] Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt.