

(80 °C, 4 h) ergab das Chlorid (8) (45% Ausbeute). Die Reaktion von (8) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF (50 °C, 3 d) führte zu einem 85:15-Gemisch (60% Ausbeute) von (2) und (9). Durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan wurde (2) als farblose Kristalle isoliert, die beim Erhitzen unter Argon polymerisierten. Die Struktur von (2) ist aufgrund seiner spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und der Reaktivität gegenüber Tetracyanethylen (TCNE) gesichert.

Das UV-Absorptionsspektrum von (2) (Abb. 1) zeigt eine intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18500$), jedoch ohne Franck-Condon-Feinstruktur, die gewöhnlich bei starren 2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.n]alkanen^[9] und den Tetraenen (1)^[1a] vorhanden ist. Dies könnte die Folge einer Überlagerung zweier erlaubter Übergänge sehr ähnlicher Energie (Schwingungskopplung?) sein. Die Schulter bei $\lambda = 268 \text{ nm}$ mag auf einer Franck-Condon-Kontur des energieärmsten angeregten Zustandes oder einem wenig intensiven Übergang (wahrscheinlich symmetrieverboten) beruhen^[10].

Mit überschüssigem TCNE reagierte (2) schon bei 20 °C zu den Mono-, Bis- und Trisaddukten. Für die schrittweise verlaufende Reaktion ergaben vorläufige kinetische Messungen bei 27 °C in Toluol die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \approx 0.15$, $k_2 \approx 0.05$ und $k_3 \approx 0.0017 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Zur unterschiedlichen Diels-Alder-Reaktivität vgl. [11].)

Eingegangen am 16. Juni 1980 [Z 621]

[1] a) P. Vogel, Chimia 31, 53 (1977); R. Gabiou, P. Vogel, Tetrahedron 36, 149 (1980), zit. Lit.; b) M. Mohraz, C. Batich, E. Heilbronner, P. Vogel, P.-A. Carrupt, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 361 (1979).

- [4] H. E. Zimmerman, R. M. Pausler, J. Am. Chem. Soc. 82, 1514 (1960); C. W. Jefford, T. W. Wallace, M. Acar, J. Org. Chem. 42, 1654 (1977).
 [5] P. D. Bartlett, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 72, 1005 (1950); C. F. Wilcox, Jr., A. C. Craig, J. Org. Chem. 26, 2491 (1961).
 [6] O. Diels, K. Alder, Justus Liebigs Ann. Chem. 490, 257 (1931).
 [7] F. Jordache, F. Chiraleu, M. Avram, Rev. Roum. Chim. 20, 233 (1975); Chem. Abstr. 83, 57812j (1975).
 [8] T. Spoormaker, M. J. A. de Bie, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 380, 59 (1979).
 [9] P. Asmus, M. Klessinger, Tetrahedron 30, 2477 (1974).
 [10] PE-Spektrum von (2) siehe: M. Mohraz, W. Jian-qi, E. Heilbronner, P. Vogel, O. Pilet, Helv. Chim. Acta 63, 568 (1980).
 [11] M. Hardy, P.-A. Carrupt, P. Vogel, Helv. Chim. Acta 59, 1685 (1976); H.-U. Pfeffer, M. Klessinger, Chem. Ber. 112, 890 (1979); H.-D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer, W. Schleker, ibid. 112, 862 (1979); R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, ibid. 112, 833 (1979); C. Rückert, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, ibid. 113, 1663 (1980).

Sauerstoffatome durch Mikrowellenentladung: Reaktion mit Arenen^[**]

Von Elazar Zadok, Bonita Sialom und
Yehuda Mazur^[*]

Wir berichteten kürzlich über die Verwendung von Sauerstoffatomen im Grundzustand, die durch Mikrowellenentladung erzeugt worden waren; mit ihnen können im präparativen Maßstab ungesättigte Verbindungen in kondensierter Phase oxidiert werden^[1].

Man setzt Sauerstoff oder eine Mischung aus Distickstoff-oxid und Stickstoff jeweils mit Helium verdünnt bei 4 Torr

Tabelle 1. Produktverteilung bei der Reaktion von Arenen mit Sauerstoffatomen im Grundzustand, generiert durch Mikrowellenentladung von O₂/He.

Substrat	Relative Reaktionsgeschwindigkeit [e]	Relative Ausbeute der Produkte [%], erhalten durch				
		Oxidation einer aromatischen C—H-Bindung	Substituenten-Ersatz	Methylverschiebung	Methyloxidation	
	[a]	1.0		ortho 71 meta 7 para 16		1
	[b]	1.3		ortho 59 meta 15 para 21		5
	[b]	3.7		ortho 65 meta 1 para 19		15
	[b,c]	28.5		92		3
	[c,d]	3.5		15		0.5
	[b,c]	5.0		30		4.5
				8		1
				40		36
				3		13
				4.5		19

[a] Bei -78 °C. [b] Bei -30 °C. [c] Die Oxidation wurde auch mit Sauerstoffatomen durchgeführt, die durch Entladung von N₂O/N₂ erhalten wurden. [d] Bei -25 °C.
 [e] Für die Oxidation der aromatischen C—H-Bindung.

[2] P.-A. Carrupt, P. Vogel, Tetrahedron Lett. 1979, 4533; Y. Bessière, P. Vogel, Helv. Chim. Acta 63, 232 (1980).

[3] Nach dem lateinischen Namen *hericeus* für Igel schlagen wir die Bezeichnung Hericene für Bicycloalkane vor, bei denen alle Methylengruppen des Gerüstes methylensubstituiert sind.

[*] Prof. Dr. Y. Mazur, E. Zadok, M. Sc., B. Sialom, M. Sc.
 Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
 Rehovot (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der USA-Israel Binational Science Foundation, Jerusalem, unterstützt.

in einem Durchflußreaktor einer Mikrowellenentladung aus und läßt die Gasmischung dann auf die Oberfläche eines flüssigen, reinen Substrats oder einer Lösung strömen^[1].

Mit dieser Methode haben wir je drei mono- und polystituierter Benzol-Derivate oxidiert (Tabelle 1). Die Reaktionen wurden mit 1–2 g reiner, flüssiger Substanzen innerhalb von 1–2 h mit O₂-Entladung durchgeführt, wobei der Umsatz ca. 30% betrug. Die Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie (GC) isoliert und ihre relativen Ausbeuten durch analytische GC bestimmt. Durch Umsetzung von Substratmischungen mit Sauerstoffatomen wurden über die Produktzusammensetzung die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Dabei fanden wir, daß die Mengenverhältnisse der Produkte unabhängig von der Reaktionszeit waren.

Die Oxidationsprodukte sind im wesentlichen Phenole, die durch direkte Hydroxylierung des Arens oder durch Austausch des Substituenten durch die OH-Gruppe entstehen. Bei den polymethylierten Arenen werden durch 1,2-Methylwanderung auch Spuren (weniger als 1%) umgelagerter Phenole gebildet. Daneben entstanden Produkte mit oxidiertem Methylgruppe, z. B. Benzylalkohol und Benzaldehyd. Die selben Produkte wurden in ähnlichen relativen Ausbeuten erhalten, wenn die Substrate mit Sauerstoffatomen aus Mischungen von N₂O und N₂ reagierten.

Substituierte Arene werden unabhängig von der Größe des vorhandenen Substituenten bevorzugt in *ortho*-Position hydroxyliert (Tabelle 1). Das Substitutionsmuster und die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Ringderivatisierung der Substrate deuten darauf hin, daß Sauerstoffatome im Grundzustand als Radikale mit mäßig elektrophilem Charakter reagieren^[2].

Die Ergebnisse der Oxidationen in kondensierter Phase ähneln denen, die Groves et al.^[3] bei der entsprechenden Gasphasenreaktion erhalten; dabei waren die Sauerstoffatome durch Photolyse von N₂O in Gegenwart von Quecksilberdampf erzeugt worden^[4]. Der wesentliche Unterschied ist die Abwesenheit von umgelagerten Phenolen und Seitenkettenoxidationsprodukten bei der Gasphasenoxidation^[5]. Die Oxidation von Naphthalin in Lösung ergab α - und β -Naphthol im Verhältnis 7:1; die entsprechenden Acetate wurden mit denselben relativen Ausbeuten bei Durchführung der Reaktion in Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure erhalten.

Arbeitsvorschrift

Naphthalinoxidation: Ein permanenter Strom von O₂ und He (0.7 l/min, 7:1) wurde bei 4 Torr durch ein U-Rohr aus Quarz geleitet, in dem eine Lösung von 1 g Naphthalin in 5 ml Hexansäure-methylester geführt wurde. Ein Arm des U-Rohrs war über eine Gasentladungsrohre, welche 5 cm oberhalb des Flüssigkeitspegels lag, mit dem Mikrowellengenerator (Kiva MPG-2, 2450 MHz, 100 Watt) verbunden. Nach 1 h bei 5 °C wurde das Produktgemisch an Silicagel chromatographiert; dabei wurden 600 mg Edukt, 280 mg α -Naphthol, 40 mg β -Naphthol und geringe Mengen anderer Oxidationsprodukte erhalten.

Eingegangen am 30. Juli 1980 [Z 622]

Cvetanović, Can. J. Chem. 39, 2436 (1961); G. R. H. Jones, R. J. Cvetanović, ibid. 39, 2444 (1961).

[5] Kürzlich teilten Takamuku, Sakurai et al. mit (A. Hori, H. Matsumoto, S. Takamuku, H. Sakurai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 16; Chem. Lett. 1978, 467; S. Takamuku, H. Matsumoto, A. Hori, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 102, 1441 (1980)), daß sie Arene mit Sauerstoffatomen im Grundzustand oxidiert haben. Sie erzeugten die O-Atome durch γ -Radiolyse von flüssigem CO₂, erhielten aber vergleichsweise geringe Mengen an *ortho*-Phenolen und keine Produkte, die durch Abspaltung des Substituenten entstehen.

Neue Aren(dicarbonyl)chrom-Chelate: Verwendung zur asymmetrischen Synthese von Aminen

Von Arlette Solladié-Cavallo, Jean Suffert und
Jean-Luc Haesslein^[*]

Die Aren(dicarbonyl)chrom-Chelate (1a–d) lassen sich durch Bestrahlung der entsprechenden Aren(tricarbonyl)chrom-Komplexe (3a–d) (siehe Schema 1) synthetisieren; wir berichten hier über ihre Umsetzung mit Alkylolithiumverbindungen. Die Reaktionsfolge wird durch nucleophilen Angriff am Azomethin-Kohlenstoff in (1) eingeleitet; die Hydrolyse der Zwischenprodukte führt dann mit guten Ausbeuten zu den chiralen Aminen (2) (Tabelle 1).

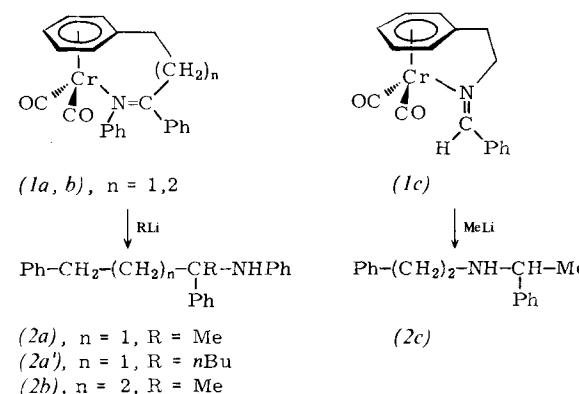


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den Umsetzungen von (1) mit Alkylolithiumverbindungen.

Edukt (Chelat)	R in RLi	Reaktions- bedingungen T [°C]	t [h]	Ausb. [%][c]	Produkt (Amin)
(1a)	Me	0	16	98	(2a)
(1a)	nBu	-30	15	40	(2a')
(1a)	1,3-Dithian-2-yl	0	15	0	—
		50	10	0	—
(1b)	Me	0	16	60	(2b)
(1c)	Me	0	16	88	(2c)
(1S)-(1d) [1]	Me	0	16	98	(2d) [a]
(1S)-(1d) [1]	Me	-20	24	72	(2d) [b]

[a] $[\alpha]_D^{20} = -8.6$ ($c = 0.4$; CHCl₃); optische Reinheit 77%, berechnet mit $[\alpha]_D^{20}$ (max) = ± 11.2 . [b] $[\alpha]_D^{20} = -10.5$ ($c = 0.4$; CHCl₃); optische Reinheit 94%, berechnet wie in [a]. [c] Bezogen auf (3a-d).

Eine Lösung des Chelats (1) in Benzol wird unter Argon zu einer Diethyletherlösung der Alkylolithiumverbindung getropft (siehe Tabelle 1). Die racemischen Amine (2a–d) werden mit H₂O/NH₄Cl freigesetzt, durch Chromatographie gereinigt und durch Elementaranalyse sowie Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 2).

[*] Dr. A. Solladié-Cavallo, J. Suffert, J.-L. Haesslein
Laboratoire de Chimie Organique
de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie
ERA du C.N.R.S., n° 687
Université Louis Pasteur
B.P. 296/R 8, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

- [1] E. Zadok, D. Amar, Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc. 102, 6369 (1980).
[2] R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, Tetrahedron 21, 955 (1965).
[3] E. Groves, A. Mosher, J. Am. Chem. Soc. 92, 3810 (1970).
[4] Andere Gasphasen-Oxidationen von Arenen mit Sauerstoffatomen im Grundzustand siehe: R. A. Bonanno, P. Kim, J. Lee, S. R. Timmons, J. Chem. Phys. 57, 1377 (1972); T. M. Sloane, ibid. 67, 2267 (1977); J. S. Gaffney, R. Atkinson, J. N. Pitts, J. Am. Chem. Soc. 98, 1828 (1976); G. Boocock, R. J.