

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 polysubstituierte 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. Dieselben 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 Grovenstein et al.^[3] bei der entsprechenden Gasphasenreaktion erhielten; 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 Seitenkettenoxidaionsprodukten 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 gerührt wurde. Ein Arm des U-Rohrs war über eine Gasentladungsröhre, 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]

[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. Grovenstein, 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.

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 flüsigem 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).

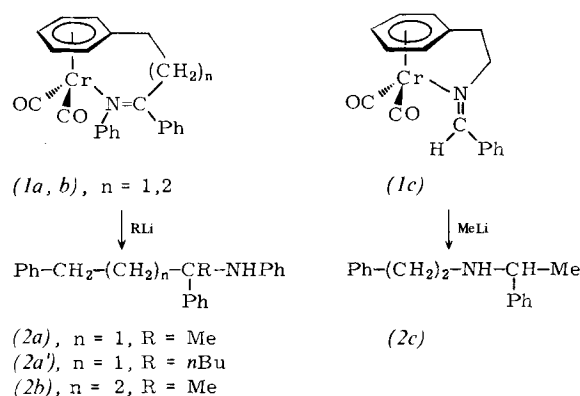


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den Umsetzungen von (1) mit Alkylolithiumverbindungen.

Edukt (Chelat)	R in RLi	Reaktions- bedingungen T [°C]	Reaktions- zeit 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).

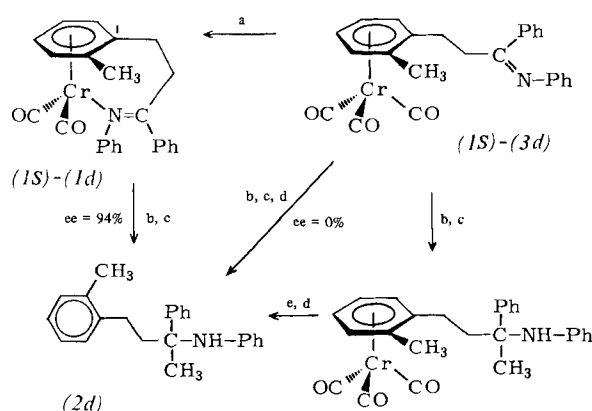
Eine Lösung des Chelats (1) in Benzol wird unter Argon zu einer Diethyletherlösung der Alkylolithiumverbindung getropft (siehe Tabelle 1). Die racemischen Amine (2a-d) werden mit H₂O/NH₄Cl freigesetzt, durch Chromatographie gereinigt und durch Elementaranalyse sowie Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert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

Tabelle 2. Einige physikalische und spektroskopische Daten der chiralen Amine (2a-d). IR in CHCl₃, ¹H-NMR in CDCl₃/TMS.

(2a):	F _p = 89 °C; IR: 3420 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2930–2850 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.65 (s, CH ₃), 1.80–2.80 (m, (CH ₂) ₂), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15H, arom.)
(2a'):	IR: 3420 (NH), 3060–3010 (CH arom.), 2930–2860 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 0.5–2.70 (m, (CH ₂) ₂ und C ₄ H ₉), 3.93 (s, NH), 6.10–7.70 (m, 15H, arom.)
(2b):	IR: 3420 (NH), 3060–3020 (CH arom.), 2930, 2860 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.57 (s, CH ₃), 1.4–3.0 (m, (CH ₂) ₃), 3.97 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15H, arom.)
(2c):	IR: 3400 (NH), 3060–3040 (CH arom.), 2960–2900 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.35 (d, CH ₃), 2.12 (s, NH), 2.70 (br. (CH ₂) ₂), 3.70 (q, CH–N), 6.90–7.30 (m, 10H, arom.)
(2d):	IR: 3415 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2935–2870 cm ⁻¹ (CH ₂); ¹ H-NMR: δ = 1.66 (s, CH ₃), 1.98 (s, CH ₃), 1.90–2.80 (m, (CH ₂) ₂), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15H, arom.)

Die Ausbeuten sind temperaturabhängig. Das völlige Ausbleiben der Reaktion mit 2-Lithio-1,3-dithian ist wahrscheinlich vor allem eine Folge der sterischen Hinderung.



Schema 1. a) hv/Benzol; b) RLi, –20 °C; c) H₂O/NH₄Cl; d) hv/O₂; e) Chromatographie. ee = Enantiomerenüberschuß.

Das optisch reine Chelat (1S)-(1d)^[1] (Schema 1) reagiert mit Methylolithium zum Amin (2d), das dabei mit 94% optischer Reinheit erhalten wird. Die nucleophile Addition von Alkylolithiumverbindungen an den optisch reinen Aren(tricarbonyl)chrom-Komplex (1S)-(3d) verläuft dagegen ohne asymmetrische Induktion.

Der neue Chelat-Typ (1) ist ein guter Vorläufer für die chiralen Amine (2); der Ersatz der Phenylgruppen an der Azomethinfunktion durch Alkylgruppen oder Wasserstoff sollte den Zugang zu einer großen Zahl chiraler Amine ermöglichen.

Eingegangen am 14. November 1979 [Z 623]

[1] (1S)-(1d) wurde aus (1S)-(+)-Tricarbonyl(o-methylbenzaldehyd)chrom synthetisiert: A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo, J. Org. Chem. 44, 4189 (1979).

Phosphortriiodid und Diphosphortetraiodid, neue Reagentien zur Deblockierung von Acetalen und Ketalen^[**]

Von Jean-Noël Denis und Alain Krief^[*]

Nach unseren früheren Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphortriiodid (PI₃) und Diphosphortetraiodid (P₂I₄)

[*] Prof. Dr. A. Krief, Dipl.-Chem. J.-N. Denis
Département de Chimie, Facultés Universitaires N. D. de la Paix
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom FNRS unterstützt. J.-N. D. dankt der Roussel Uclaf (Frankreich) für ein Stipendium.

gegenüber organischen Verbindungen sind diese Reagentien vor allem hervorragende Desoxygenierungsmittel^[1]. Wir fanden jetzt, daß PI₃ und P₂I₄ sich auch zur Umwandlung von Acetalen und Ketalen in Aldehyde bzw. Ketone eignen^[2]. Bisher waren für diese Schutzgruppenabspaltung nur wenige Beispiele nichtwäßriger Verfahren bekannt^[3].

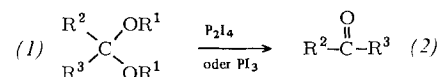


Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit P₂I₄ (Variante A) oder PI₃ (Variante B).

R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]	Variante	T [°C]	t [h]
CH ₃	C ₉ H ₁₉	CH ₃	91	A	20	0.2
			85	B	20	0.2
CH ₃	C ₈ H ₁₇	H	63	A	20	0.2
			60	B	20	0.2
CH ₃	C ₈ H ₁₇	H	64	A	20	0.2 [b]
			57	B	20	0.2 [b]
CH ₃	—(CH ₂) ₂ CH(tBu)(CH ₂) ₂ —		78	A	20	0.25
			81	B	20	0.25
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	67	A	20	0.25 [c]
			75	B	20	0.25 [c]
C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₉	CH ₃	65	A	20	0.3 [d]
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₉	CH ₃	85	A	60	4
			79	B	60	4
C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₂ CH(tBu)(CH ₂) ₂ —		65	A	60	6
			58	B	60	4

[a] Ausbeuten an gereinigten Produkten. [b] In Gegenwart von Propen stieg die Ausbeute um 10%. [c] Das Keton ist mit 5% eines nicht identifizierten Produkts verunreinigt; es tritt nicht auf, wenn man die Reaktion mit einem Überschuß an P₂I₄ (0.55 mol) oder PI₃ (1.1 mol) pro mol Ketal durchführt. Das Keton wird dann in 79 bzw. 77% Ausbeute erhalten (20 °C, 25 min). [d] Pro mol werden 0.92 mol Ethyliodid gebildet.

Besonders schonend verläuft die Umsetzung mit den Dimethoxyalkanen (1), R¹ = CH₃, aus denen die Carbonylverbindungen (2) schon bei Raumtemperatur nach ≈ 15 min Rühren in Dichlormethan mit 0.275 Äquivalenten P₂I₄ (Variante A) oder 0.370 Äquivalenten PI₃ (Variante B) entstehen (siehe Tabelle 1). Die Diethoxyalkane (1), R¹ = C₂H₅, sind weniger reaktiv; um ähnliche Ausbeuten an Carbonylverbindungen (2) zu erzielen, muß das Reaktionsgemisch erhitzt werden (60 °C, 2–4 h), da bei Raumtemperatur selbst bei Ketonen beträchtliche Mengen an Zwischenprodukten entstehen, die erst beim Erhitzen zerfallen.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsmischung gewöhnlich Wasser zugesetzt, um die phosphorhaltigen Nebenprodukte aufzulösen; die abgetrennte organische Phase wird noch zusätzlich mit Wasser gewaschen.

Ketale verhalten sich bei der Reaktion mit PI₃ oder P₂I₄ anders als Acetale: Während sich die Ketone schon vor der Hydrolyse der Reaktionsmischung gebildet haben, sind die Aldehyde im entsprechenden Reaktionsstadium der Acetal-spaltung noch als phosphorhaltige Zwischenprodukte vorhanden.

Je nach Edukt beobachteten wir auch die gleichzeitige Bildung von Methyl- bzw. Ethyliodid (0.8 mol pro mol geschützte Carbonylverbindung).

Eingegangen am 4. Juli 1980 [Z 624]

[1] J.-N. Denis, A. Krief, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 544; Tetrahedron Lett. 1979, 3995; A. Krief, Aldrichimica Acta, im Druck.

[2] H. Meerwein in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. VI/3. Thieme, Stuttgart 1965, S. 199.

[3] M. E. Jung, W. A. Andrus, P. L. Orstein, Tetrahedron Lett. 1977, 4175; A. Bowers, L. C. Ibanez, H. J. Ringold, Tetrahedron 7, 138 (1959).