

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

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 O<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> 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<sup>[2]</sup>.

Die Ergebnisse der Oxidationen in kondensierter Phase ähneln denen, die Groves et al.<sup>[3]</sup> bei der entsprechenden Gasphasenreaktion erhalten; dabei waren die Sauerstoffatome durch Photolyse von N<sub>2</sub>O in Gegenwart von Quecksilberdampf erzeugt worden<sup>[4]</sup>. Der wesentliche Unterschied ist die Abwesenheit von umgelagerten Phenolen und Seitenkettenoxidationsprodukten bei der Gasphasenoxidation<sup>[5]</sup>. Die Oxidation von Naphthalin in Lösung ergab  $\alpha$ - und  $\beta$ -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 O<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -Naphthol, 40 mg  $\beta$ -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  $\gamma$ -Radiolyse von flüssigem CO<sub>2</sub>, 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<sup>[\*]</sup>

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).

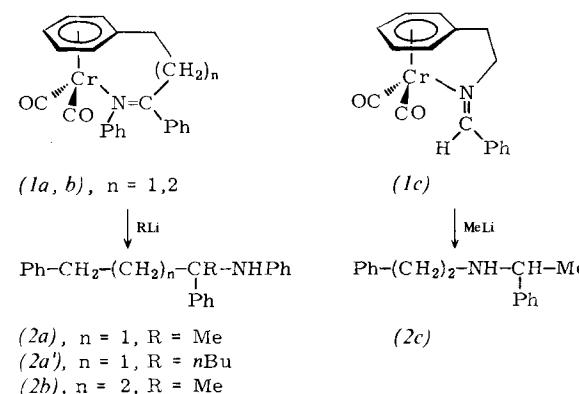


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den Umsetzungen von (1) mit Alkylolithiumverbindungen.

Edikt (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]  $[\alpha]_D^{20} = -8.6$  ( $c = 0.4$ ; CHCl<sub>3</sub>); optische Reinheit 77%, berechnet mit  $[\alpha]_D^{20}$  (max) =  $\pm 11.2$ . [b]  $[\alpha]_D^{20} = -10.5$  ( $c = 0.4$ ; CHCl<sub>3</sub>); 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 H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl freigesetzt, durch Chromatographie gereinigt und durch Elementaranalyse sowie Massen-, IR- und <sup>1</sup>H-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.

Tabelle 2. Einige physikalische und spektroskopische Daten der chiralen Amine (2a-d). IR in  $\text{CHCl}_3$ ,  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .

(2a):  $\text{Fp} = 89^\circ\text{C}$ ; IR: 3420 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2930–2850  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.65$  (s, CH<sub>3</sub>), 1.80–2.80 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15 H, arom.)

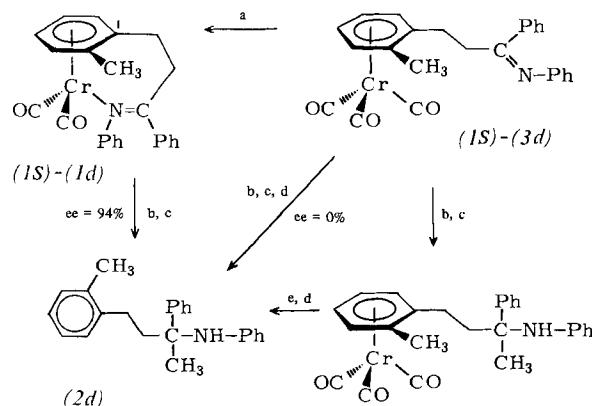
(2a'): IR: 3420 (NH), 3060–3010 (CH arom.), 2930–2860  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.5$ –2.70 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.93 (s, NH), 6.10–7.70 (m, 15 H, arom.)

(2b): IR: 3420 (NH), 3060–3020 (CH arom.), 2930, 2860  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.57$  (s, CH<sub>3</sub>), 1.4–3.0 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3.97 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15 H, arom.)

(2c): IR: 3400 (NH), 3060–3040 (CH arom.), 2960–2900  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.35$  (d, CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, NH), 2.70 (br. (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3.70 (q, CH—N), 6.90–7.30 (m, 10 H, arom.)

(2d): IR: 3415 (NH), 3050–3000 (CH arom.), 2935–2870  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.66$  (s, CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, CH<sub>3</sub>), 1.90–2.80 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3.95 (s, NH), 6.10–7.60 (m, 15 H, 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)  $\text{h}\nu/\text{Benzol}$ ; b)  $\text{RLi}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ; c)  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ; d)  $\text{h}\nu/\text{O}_2$ ; e) Chromatographie. ee = Enantiomerenüberschuß.

Das optisch reine Chelat (1*S*)-(1*d*)<sup>[1]</sup> (Schema 1) reagiert mit Methylolithium zum Amin (2*d*), das dabei mit 94% optischer Reinheit erhalten wird. Die nucleophile Addition von Alkyllithiumverbindungen an den optisch reinen Aren(tricarbonyl)chrom-Komplex (1*S*)-(3*d*) 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Jean-Noël Denis und Alain Krief<sup>[\*]</sup>

Nach unseren früheren Untersuchungen zur Reaktivität von Phosphortriiodid ( $\text{PI}_3$ ) und Diphosphortetraiodid ( $\text{P}_2\text{I}_4$ )

[\*] 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 Desoxygengierungsmittel<sup>[1]</sup>. Wir fanden jetzt, daß  $\text{PI}_3$  und  $\text{P}_2\text{I}_4$  sich auch zur Umwandlung von Acetalen und Ketalen in Aldehyde bzw. Ketone eignen<sup>[2]</sup>. Bisher waren für diese Schutzgruppenabspaltung nur wenige Beispiele nichtwäßriger Verfahren bekannt<sup>[3]</sup>.

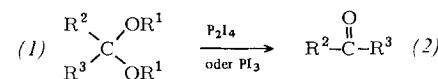


Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit  $P_2I_4$  (Variante A) oder  $PI_3$  (Variante B).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%] [a]	Vari- ante	T [°C]	t [h]
CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>3</sub>	91	A	20	0.2
			85	B	20	0.2
CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	63	A	20	0.2
			60	B	20	0.2
CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	64	A	20	0.2 [b]
			57	B	20	0.2 [b]
CH <sub>3</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH( <i>t</i> Bu)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	78	A	20	0.25
			81	B	20	0.25
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	67	A	20	0.25 [c]
			75	B	20	0.25 [c]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>3</sub>	65	A	20	0.3 [d]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>3</sub>	85	A	60	4
			79	B	60	4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH( <i>t</i> Bu)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	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  $\text{P}_2\text{I}_4$  (0.55 mol) oder  $\text{PI}_3$  (1.1 mol) pro mol Ketal durchführt. Das Keton wird dann in 79 bzw. 77% Ausbeute erhalten ( $20^\circ\text{C}$ , 25 min). [d] Pro mol werden 0.92 mol Ethyliodid gebildet.

Besonders schonend verläuft die Umsetzung mit den Dimethoxyalkanen (1),  $R^1 = CH_3$ , aus denen die Carbonylverbindungen (2) schon bei Raumtemperatur nach  $\approx 15$  min Rühren in Dichlormethan mit 0.275 Äquivalenten  $P_2I_4$  (Variante A) oder 0.370 Äquivalenten  $PI_3$  (Variante B) entstehen (siehe Tabelle 1). Die Diethoxykane (1),  $R^1 = C_2H_5$ , sind weniger reaktiv; um ähnliche Ausbeuten an Carbonylverbindungen (2) zu erzielen, muß das Reaktionsgemisch erhitzt werden ( $60^\circ C$ , 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  $\text{PI}_3$  oder  $\text{P}_2\text{I}_4$  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).

Eingegeben 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).*