

Cer(IV)oxidationen von β -Aminoketonen, 6. Mitt.¹⁾: Untersuchungen zum Reaktionsverlauf

Ulrike Holzgrave

Pharmazeutisches Institut der Universität Kiel, Gutenbergstr. 76-78, 2300 Kiel

Eingegangen am 14. Juni 1988

Die Cer(IV)sulfat-Oxidationen von N-Benzyl-4-piperidonen sind durch einen radikalischen Reaktionsverlauf gekennzeichnet: die Cyclisierungsprodukte, die Methanobenzazocine **2**, werden über ein Radikal an C-3 gebildet, für die Dehydrierungsreaktion zu **3** und **4** sind intermediär gebildete Peroxyradikale verantwortlich.

Cerium(IV) Oxidations of β -Aminoketones, VI¹⁾: Investigations on the Reaction Mechanism

Cerium(IV)sulfate oxidations of N-benzyl-4-piperidones are characterized by a radical mechanism: the cyclisation product, the methanobenzazocine **2**, is formed via a C-3 intermediate, the dehydrogenation products **3** and **4** are obtained from peroxyradicals.

Die Cer(IV)sulfat-Oxidation verschieden substituierter N-Benzyl- β -aminoketone führt über einen intramolekularen Ringschluß zum 4-Acyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolingrundgerüst; die C-C-Verknüpfung erfolgt vom α -Kohlenstoffatom des Ketons zum o -C des Benzylrestes. Diese Cyclisierungsreaktion ist in hohem Maße variierbar: bisher konnten aus N-Benzyl- β -aminoketonen verschiedenartig substituierte 1,2,3,4-Tetrahydroisochinoline^{2,3)} und Phenanthridinone⁴⁾ synthetisiert werden. N-Benzyl-4-piperidone⁵⁾ sowie deren 3-Carbonsäureester^{6,7)} lassen sich zu den entspr. Dihydro-2,6-methano-2-benzazocinen cyclisieren. Letztere Oxidation scheint zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes aufgrund der Tatsache geeignet zu sein, daß hier definierte Nebenprodukte wie 1,4-Dihydro- und 1,4,5,6-Tetrahydro-4-oxopyridin-3-carbonsäureester isoliert werden⁶⁾, die Hinweise auf den Mechanismus geben können.

Bei der Reaktionsdurchführung, d.h. dem Eintropfen der Piperidonlösung in die schwefelsaure Cerlösung, fällt eine kurzzeitige Braunfärbung an der Eintropfstelle auf, die UV/VIS-spektroskopisch nicht meßbar ist. Sie kann mit großer Wahrscheinlichkeit einem Ce(acac)₄-analogen Komplex mit Komplexierung des Cers über die Enol- und C=O-Gruppe des vollständig enolisierten β -Dicarbonylstrukturelements im Piperidon zugeordnet werden. Die Farbe wird - in Analogie zu Ce(acac)₄⁸⁾ - durch einen Elektronenübergang von einem Ligandenmolekülorbital in das 4f-Orbital des Cers hervorgerufen, der im UV/VIS-Spektrum durch eine breite Bande (370-500 nm, gemessen in CH₃CN) von geringer Extinktion charakterisiert ist und deren Intensität in Schwefelsäure - wie Messungen an Ce(acac)₄ ergeben haben (Exp.Teil) - durch Hydrolyse weiter abnimmt. Im gleichen Bereich zeigt Cer(IV)sulfat, das gegenüber dem obigen Komplex stets im Überschuß vorliegt, eine Absorption (λ max=319 nm) mit großer Extinktion. Aufgrund dieser Tatsache wird verständlich, daß die Braunfärbung UV/VIS-spektroskopisch nur schwer nachweisbar ist. Die Postulierung eines solchen Komplexes steht im Einklang mit der Beobachtung von Prasad⁹⁾, der bei Oxidation von Acetylaceton mit Cer(IV)sulfat in Schwefelsäure Hinweise für einen Cer-acetylacetonat-Komplex auf kinetischem Wege fand.

Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Braunfärbung von einem Radikal mit folgendem Strukturelement R-CH₂-CO- \dot{C} -CO-OCH₃ ableitet: Schulte-Frohlinde et al.¹⁰⁾ haben für ein in wäßrig-saurer Lösung durch Pulsradiolyse hergestelltes Acetylacetonradikal ein Absorptionsmaximum λ max = 430 nm gemessen.

Zum Nachweis eines radikalischen C-3 wurde die Reaktion ESR-spektroskopisch in einer Durchflußzelle nach Norman¹¹⁾ verfolgt. Der 2,6-dipyridylsubstituierte und der unsubstituierte N-Benzyl-4-piperidon-3-carbonsäureester **1a** und **1b** zeigen jeweils zwei Signale, und zwar mißt man in beiden Fällen ein Singulett mit einem g-Wert von 2.017, dessen Intensität durch Spülen der Lösung mit N₂ deutlich verkleinert, aber nicht zum Verschwinden gebracht werden kann, und für **1a** ein Dublett bei 2.0064 mit einer Kopplungskonstante a_H von 25 G sowie für **1b** an fast gleicher Stelle (2.0054) ein doppeltes Dublett mit Kopplungskonstanten von a_H=24 und 36 G.

Das Singulett kann aufgrund seines g-Wertes, der fehlenden Hyperfeinstruktur und der Intensitätsabnahme beim N₂-Spülen der Lösung als Peroxyradikal gedeutet werden (vergl.¹²⁾). Der Zerfall des Peroxyradikals in wäßrig-saurem Milieu ist ein sehr komplexes Reaktionsgeschehen - vergl. Lit.¹³⁾ -, das durch Bildung von Alkoholen, Peroxiden und Sauerstoff, der wiederum die Peroxidradikalbildung unterhält, über ein eventuell intermediär auftretendes Hydroperoxid charakterisiert ist. Entsprechende Alkohole, d.h. 3-Hydroxy-N-benzyl-4-piperidone, konnten nicht isoliert werden. Da die Reaktion aber in saurem Medium abläuft, ist mit der Dehydratisierung, die durch Konjugation der entstehenden Doppelbindung zum einen mit der Ketogruppe (C-4) und zum anderen mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs (N-1) begünstigt ist, zu rechnen. Die Bildung des sich daraus ergebenden 1,4,5,6-Tetrahydro-4-oxopyridin-3-carbonsäureesters **3a** und des in einem analogen zweiten Cyclus entstehenden 1,4-Dihydroderivates **4a** wird beobachtet⁶⁾ (Abb. 1). Ein Hydroxylierungsprodukt wird bei der

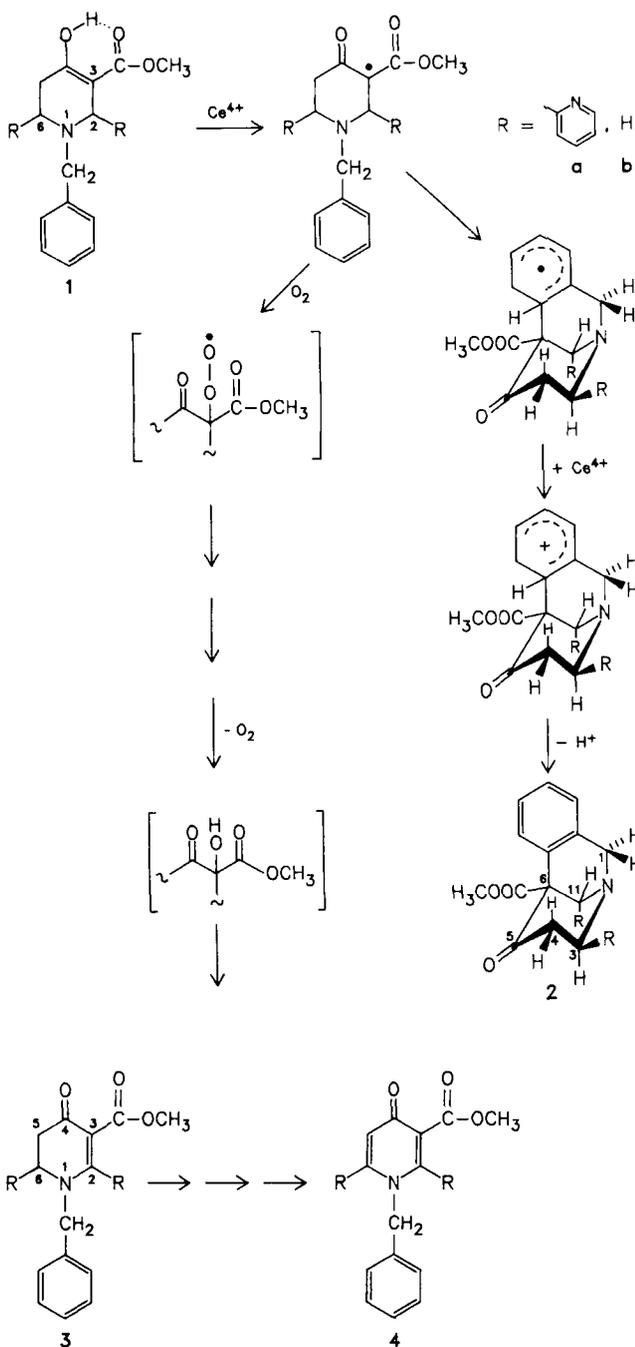


Abb. 1

oxidativen Cyclisierung von 1-(N-Benzyl-N-methylamino)butan-3-on (5) gebildet. Neben 4-Acetyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (7) isoliert man in etwa gleicher Ausbeute das 4-Hydroxyderivat 6 (Abb. 2); die Gesamtcyclisierungsausbeute beträgt über 80% (gemessen aus dem Rohöl). Eine Dehydratisierung von 6 konnte nur im Massenspektrum beobachtet werden (Exp. Teil).

Das Dublett für 1a und das Doppeldublett für 1b im ESR-Spektrum lassen sich als freies Elektron an C-3 aufgrund des g-Wertes, der dem des Acetylacetonradikals $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\cdot\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ - erzeugt durch $\text{Ce}(\text{IV})^{14}$ - sehr ähnlich ist, und der Kopplungskonstanten von $a_{\beta\text{-H}}=24$ bzw. 25 G für

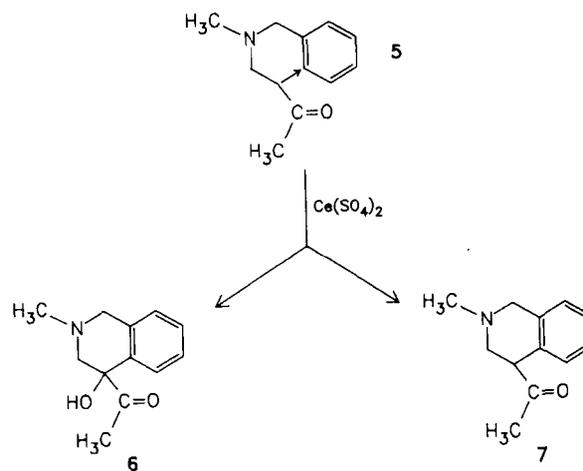


Abb. 2

eine Kopplung mit dem β -ständigen, equatorialen Proton und von $a_{\beta\text{-H}} = 36$ G für die Kopplung mit dem β -axialen Proton interpretieren. Wenn die Cyclisierung zum Methanobenzazocin aus dieser radikalischen Zwischenstufe erfolgt (Abb. 1), muß ein für radikalische Reaktionen typischer Substituenteneinfluß auf die Cyclisierungsreaktion beobachtbar sein: 1.) Einerseits begünstigen Estergruppen die Radikalbildung am α -Kohlenstoff (vergl.¹⁵), da sie das entstehende Radikal stabilisieren; damit stehen die Beobachtungen, daß der Ringschluß eines N-Benzyl-4-piperidons ohne Estergruppe an C-3 zum Methanobenzazocin nur bei erhöhter Reaktionstemp. und verlängerter Reaktionszeit gegenüber der Oxidation von 1a beobachtet wird⁵, und daß ESR-spektroskopisch unter den gegebenen Meßbedingungen kein Radikal nachgewiesen werden konnte, in Einklang mit dem vermuteten, radikalischen Mechanismus. 2.) Andererseits müssen die Cyclisierungen von im Benzylteil verschieden substituierten Piperidonen den Regeln der radikalischen Substitution folgen und zwar derart, daß eine Radikalbildung in *o*-Stellung zu einem Substituenten stark bevorzugt wird gegenüber einer Radikalbildung in *m*- und *p*-Stellungen zum Substitutionsort¹⁶, wobei mesomere Einflüsse des Substituenten eine entscheidende Rolle spielen. Tatsächlich isoliert man z.B. im Fall des N-(3-Methoxybenzyl)-4-piperidons nach oxidativer Cyclisierung nur in kleinen Ausbeuten das sterisch günstige 9-Methoxymethanobenzazocin und in großem Überschuß das sterisch sehr anspruchsvolle 7-Methoxyderivat, das auf eine Radikalbildung in *o*-Stellung zur Methoxygruppe zurückgeht¹. N-(4-Methoxybenzyl)- und N-(4-Chlorbenzyl)- sowie N-(2-Chlorbenzyl)-4-piperidone, deren radikalische Substitution aufgrund der Stellung der Substituenten zum Radikalzentrum nicht begünstigt wird, zeigen nur geringe bzw. keine Methanobenzazocinausbeuten¹. 3-(N-3-Nitrobenzyl-N-methylamino)-1-phenylpropan-1-on cyclisiert ausschließlich zum ebenfalls sterisch ungünstigen, aber von der Radikalbildung bevorzugten 5-Nitro-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-derivat².

Intramolekulare Konkurrenzreaktionen können den radikalischen Reaktionsverlauf weiter belegen: Die Oxidation

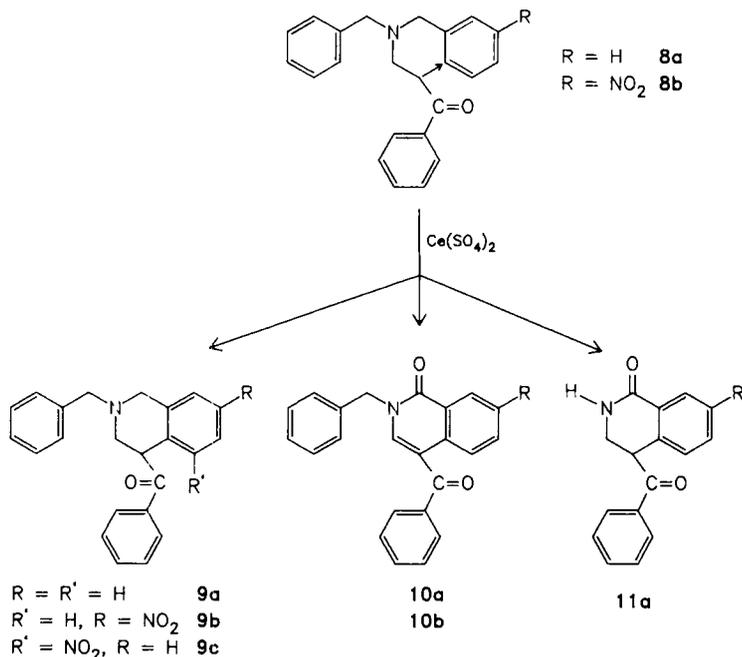


Abb. 3

von 3-(N,N-Dibenzylamino)-1-phenyl-propan-1-on (**8a**) führt neben dem erwarteten 4-Benzoyl-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**9a**) zu zwei weiter oxidierten Produkten, und zwar dem 4-Benzoyl-2-benzyl-1-oxo-1,2-dihydro- und dem 4-Benzoyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**10a**) und (**11a**) (Abb. 3). Substituiert man nun einen der beiden Benzylreste der Mannichbase **8a** mit einer Nitrogruppe zu **8b**, sollte bei der Oxidation mit Cer(IV)sulfat die Radikalbildung nach den Regeln der radikalischen, aromatischen Substitution in dem nitrosubstituierten Benzylrest bevorzugt sein. Tatsächlich beobachtet man neben Ausgangsverbindung ausschließlich Cyclisierungsprodukte, die die Nitrogruppe im Tetrahydroisochinolingerüst und nicht am Benzylrest an N-2 tragen (Abb. 3): Es werden die isomeren 7- und 5-Nitro-2-benzyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinoline **9b** und **9c** zu etwa gleichen Teilen gebildet. Zusätzlich erhält man das 7-nitrosubstituierte ungesättigte Lactam **10b**. El-MS sind alle Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß als Hauptfragment m/z 91 beobachtet wird, was auf eine Abspaltung eines unsubstituierten Benzylrestes von N-2 hinweist. Im ¹H-NMR-Spektrum gibt ein Singulett bei etwa 7.20 ppm für 5 H einen weiteren Hinweis dafür, daß der Benzylrest an N-2 unsubstituiert ist und damit die Nitrogruppe im Tetrahydroisochinolingerüst sitzt. Dieses Oxidationsergebnis belegt somit nachdrücklich den radikalischen Reaktionsverlauf der oxidativen Cyclisierung.

Neben Cer(IV)sulfat kann auch Mangan(III)sulfat als Oxidationsmittel zur Cyclisierung von 3-(N-Benzyl-N-methylamino)propionphenonen eingesetzt werden; die Ausbeuten sind hier allerdings um 30% geringer. Oxidationsmittel mit niedrigerem Oxidationspotential wie der Vanadium(V)sulfatkomplex oder FeCl₃ führen zu keiner Umsetzung: Die Ausgangsverbindungen werden zurückgewonnen. Mit allen

Vorbehalten läßt sich aus diesen Versuchen auf ein notwendiges Oxidationspotential schließen, das deutlich größer als 1.0 V liegt.

Herrn Prof. Dr. Schindler, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Kiel, sei für die Bereitstellung des ESR-Spektrometers, Herrn Prof. Dr. Voß, Organisch-chemisches Institut der Universität Hamburg, für die Hilfestellung bei der Interpretation der ESR-Spektren, Herrn Schneider, Organisch-chemisches Institut der Universität Kiel, für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Prof. Dr. E. Steckhan, Organisches Institut der Universität Bonn, für Diskussionen zum Reaktionsverlauf gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli (Büchi), unkorrt.- Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium I. Beetz (Kronach).- IR-Spektren: Beckman Acculab 10.- ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz).- Massenspektren: Finnigan MAT 8230.- ESR-Spektren: Varian E 112.- UV-Spektren: Hewlett Packard 8450 A.- SC: Kieselgel 69 (70-230 mesh, Merck 7734).

ESR-Messungen:

Eine Lösung von Ce(SO₄)₂ x 2H₂O in 2N H₂SO₄ (2 x 10⁻² M) wird in einer Durchflußzelle nach Norman¹¹⁾ mit einer Lösung von **1a,b,c** in 2N H₂SO₄ (5 x 10⁻³) gemischt. Die Durchflußrate beträgt 25 ml/min. G-Wert-Bestimmungen werden relativ zu DPPH (extern) durchgeführt.

1-Benzyl-2,6-di-2-pyridyl-4-piperidon-3-carbonsäuremethylester(**1a**):¹⁷⁾
1-(N-Benzyl-N-methylamino)-butan-3-on(**5**)

5.0 g (71 mmol) Butanon werden zu 6.06 g (50 mmol) Benzylmethylamin in 50 ml Toluol bei Raumtemp. getropft, anschließend wird 4 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, Ausb. 9.4 g **5** (98%) als Öl.- C₁₂H₁₇NO (191.3) Ber. C 75.4 H 8.96 N 7.3 Gef. C 75.7 H 8.85 N 7.1.- IR(NaCl): 1715 (C=O); 730; 695 cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)): 2.11 (s, 3H, N-CH₃), 2.17 (s, 3H, (C=O) CH₃), 2.66 (m, 4H, methylen), 3.50 (s, 2H, N-CH₂), 7.33 (s, 5H, arom.)

Cer(IV)oxidation von 5

1 g (5.2 mmol) **5**, gelöst in 50 ml N-H₂SO₄, wird zu einer Lösung von 4 g (10 mmol) Ce(SO₄)₂·2H₂O in 100 ml 2N-H₂SO₄ gegossen. Man rührt 5 h (bis zur Entfärbung) bei 30-35 °C, neutralisiert mit 3N-NaOH, saugt den Cersalzniederschlag ab und extrahiert Filtrat und Niederschlag mit CH₂Cl₂. Die org. Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, i. Vak. eingeengt und das erhaltene Öl sc getrennt (Ethylacetat:Pyridin=9:1).

6: Ausb. 180 mg (17%).- Fällung als HCl-Salz aus etherischer HCl-Lösung.- Schmp. 215 °C.- C₁₂H₁₆NO₂Cl (421.7) Ber. C 59.6 H 6.67 N 5.8 Gef. C 59.4 H 6.58 N 5.7.- Spektroskopische Daten der freien Base: IR(NaCl): 3450 (OH); 2790; 2743; 2710 (*Bohlmann-Banden*), 1715 (C=O); 770; 730 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 2.26 (s, 2H, (C=O)CH₃), 2.37 (s, 3H, N-CH₃), 2.60, 2.80 (AB, 2H, J_{gem}=12Hz, H-3), 3.40, 3.70 (AB, 2H, J_{gem}=14Hz, H-1), 4.70 (s, 1H, OH), 7.12-7.25 (m, 4H, arom.)- MS(CI): 206 ((M+)⁺, 100%), 187 (48).

7: Ausb. 340 mg (34%) Öl.- C₁₂H₁₅NO (189.1).- Ber. 189.1153 Gef. 189.1149 für M⁺.- IR(NaCl): 2790; 2735; 2695 (*Bohlmann-Banden*); 1705 (C=O); 735 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 2.03 (s, 3H, (C=O)CH₃), 2.32 (s, 3H, N-CH₃), 2.83, 3.01 (m, 2H, H-3), 3.73 (m, 1H, H-4), 3.85, 3.76 (AB, 2H, J_{gem}=15Hz, H-1), 7.00 (s, 4H, arom.)- MS(EI, 70eV): 189 (M⁺, 40%), 188 (22), 186 (100), 172 (28), 146 (71), 145 (67), 144 (67), 131 (26).- MS(CI): 190 ((M+)⁺, 100%).

Darstellung von Ce(acac)₃ nach¹⁸: UV(H₂SO₄, λ_{max} (ε))= 240(1730); 254(2000); breite Bande bis 450 nm.

Darstellung der 3-(N,N-Dibenzylamino)-1-phenyl-propan-1-one 8a und 8b

5.0 g (23 mmol) N,N-Dimethylaminopropiophenon-Hydrochlorid und 4.6 g (23 mmol) Dibenzylamin bzw. 5.0 g (23 mmol) N-m-Nitrobenzyl-N-benzylamin werden 24 h in 20 ml wäßrigem EtOH (50% H₂O) bei Raumtemp. gerührt. Nach Wasserzugabe extrahiert man 3 x mit 50 ml Diethylether, trocknet mit Na₂SO₄, dampft ein und erhält das reine Öl der *Mannich-Basen* **8a,b**.

8a: Ausb. 7.0 g (93%).- Schmp. 35 °C.- C₂₃H₂₃NO (329.4) Ber. C 83.9 H 7.04 N 4.25 Gef. C 83.7 H 7.32 N 4.2.- IR(NaCl): 2800; 2710 (*Bohlmann-Banden*); 1680 (C=O); 740, 700 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 2.90 (m, 4H, 2 x CH₂), 3.52 (s, 4H, 2 x N-CH₂), 7.10-7.75 (m, 15H, arom.).

8b: Ausb. 7.5 (87%) Öl.- C₂₃H₂₂N₂O₃ (374.4) Ber. C 73.8 H 5.92 N 7.5 Gef. C 73.5 H 5.76 N 7.1.- IR(NaCl): 1685 (C=O); 1532; 1355; 805; 745; 735; 700 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 2.97-3.10 (m, 4H, 2 x CH₂), 3.63 (s, 2H, N-CH₂), 3.66 (s, 2H, N-CH₂), 7.20 (s, 10H arom.), 7.23-8.13 (m, 4H, arom.).

Oxidation von 8a,b

3 mmol **8a** bzw. **8b** werden wie unter Oxidation von **5** beschrieben mit Cer(IV)sulfat oxidiert und aufgearbeitet. Das sich ergebende Öl wird sc getrennt (Cyclohexan:Ethylacetat: MeOH:NH₃=10:4:1:0.2).

9a: Ausb. 120 mg (12%).- Fällung als HCl-Salz aus etherischer HCl-Lösung.- Schmp.(HCl-Salz): 183 °C.- Freie Base: C₂₃H₂₁NO (327.2).- HR-MS Ber. 327.1623 gef. 327.1624 für M⁺.- IR(NaCl): 2798; 2750; 2710; 1690; 1675; 743; 720; 698 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 3.00 (d, 2H, J=6Hz, H-3), 3.53; 3.60 (AB, 2H, J_{gem}=13Hz, H-1), 3.70 (s, 2H, N-CH₂), 4.83 (t, 1H, J=6Hz, H-4), 6.85-8.00 (m, 14H, arom.)- MS(EI, 70eV): 327 (M⁺; 3%), 326 (2), 236 (82), 105 (38), 91 (100).

10a: Ausb. 250 mg (25%).- Schmp. 114 °C.- C₂₃H₁₇NO₂ (339.4) Ber. C 81.4 H 5.05 N 4.13 Gef. C 81.4 H 5.05 N 4.15.- IR(KBr): 1655; 1638; 1610; 765; 730; 720; 695 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 5.21 (s, 2H, N-CH₂), 7.31 (s, 5H, arom.), 7.39-7.82 (m, 7H, arom.), 8.41 (d, 1H), 8.51 (dt, 1H).- MS(EI, 70eV): 339 (M⁺; 27%), 233 (8), 105 (12), 91 (100).- UV(MeOH, λ (nm) (ε)): 310 (6.400), 323 (6.400).

11a: Ausb. 50 mg (5%).- Schmp. 185 °C.- C₁₆H₁₃NO₂ (251.3).- Ber. C 76.5 H 5.21 N 5.6 Gef. 75.9 H 5.20 N 5.8.- IR(KBr): 3230 (NH); 1680; 1620; 750; 695 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 3.81-3.99 (m, 2H, H-3), 5.00 (t, 1H, J=6.1Hz, H-4), 6.44 (s, breit, 1H, N-H), 7.01-8.20 (m, 9H, arom.)- MS(EI, 70 eV): 251 (M⁺; 8%), 146 (8), 105 (100).

9b: Ausb. 110 mg (10%).- Fällung als HCl-Salz aus etherischer HCl-Lösung.- Schmp.(HCl-Salz): 148 °C.- C₂₃H₂₁N₂O₃Cl (408.4) Ber. C 67.2 H 5.64 N 6.8 Gef. C 67.4 H 5.64 N 7.0.- Freie Base: IR(NaCl): 2800; 2750; 2710; 1680; 1525; 1345; 740; 700 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 3.00 (d, 2H, J=5Hz, H-3), 3.60 (s, 2H, N-CH₂), 3.73, 3.93 (AB, 2H, J_{gem}=14Hz, H-1), 5.40 (t, 1H, J=5Hz, H-4), 7.05-8.30 (m, 13H, arom.).- MS(CI): 373 ((M+)⁺, 100%), 255 (47), 243 (23), 91 (5).

9c: Ausb. 110 mg (10%).- Schmp.(HCl-Salz): 115 °C.- C₂₃H₂₁N₂O₃Cl (408.4) Ber. C 67.2 H 5.64 N 6.8 Gef. C 67.1 H 5.54 N 7.1.- IR(NaCl): 2795; 2745; 2710; 1675; 1520; 1340; 730; 690 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 2.96 (d, 2H, J=5Hz, H-3), 3.63 (s, 2H, N-CH₂), 3.63, 3.90 (AB, 2H, J_{gem}=14Hz, H-1), 4.80 (t, 1H, J=5Hz, H-4), 7.10-8.35 (m, 13H, arom.).

10b: Ausb. 90 mg (10%).- Schmp. 165 °C.- C₂₃H₁₆N₂O₄ (384.4) Ber. C 71.9 H 4.20 N 7.3 Gef. C 71.9 H 4.27 N 7.1.- IR(KBr): 1670; 1630; 1510; 1340; 845; 745; 700 cm⁻¹.- ¹H-NMR(CDCl₃, δ (ppm)): 5.20 (s, 2H, N-CH₂), 7.30 (s, 5H, arom.), 7.26-7.70 (m, 5H, arom.), 8.36 (dd, J=9.0, 2.5Hz, H-6), 8.55 (d, J=9.0Hz, H-5), 8.26 (d, J=2.5Hz, H-8).- UV(MeOH, λ (nm)(ε)): 215 (11.000); 286 (9000); 340 (9500).- MS(EI, 70eV): 384 (M⁺; 27%), 105 (5), 91 (100).

Darstellung von Mn₂(SO₄)₃ nach¹⁹; Oxidationsdurchführung analog Cer(IV)oxidation.

Darstellung von VO₂⁺ nach²⁰; Oxidationsdurchführung analog Cer(IV)oxidation.

Oxidationen mit FeCl₃ analog Cer(IV)oxidationen.

Literatur:

- 1 U.Holzgrave, B.Piening, R.Kohlmorgen und E.Stoll, Arch.Pharm. (Weinheim), 321, 917 (1988).
- 2 U.Holzgrave, Arch.Pharm. (Weinheim) 320, 647 (1987).
- 3 U.Holzgrave, Arch.Pharm. (Weinheim) 321, 181 (1988).
- 4 U.Holzgrave, Arch.Pharm. (Weinheim) 321, 307 (1988).
- 5 U.Ashauer-Holzgrave, Arch.Pharm.(Weinheim) 320, 481 (1987).
- 6 U.Ashauer-Holzgrave und R.Haller, Arch.Pharm. (Weinheim) 319, 1079 (1986).
- 7 R.Haller, R.Kohlmorgen und W.Hänsel, Tetrahedron Lett. 1973, 1205.
- 8 M.Ciampolini, F.Mani und N.Nardi, J.Chem.Soc.,Dalton 1977, 1325.
- 9 R.K.Prasad und S.N.Tripathy, Indian J.Chem. 19a, 340 (1980).
- 10 R.K.Broszkiewicz, T.Söylemez und D.Schulte-Frohlinde, Z.Naturforsch. 37b, 368 (1982).
- 11 W.T.Dixon und R.O.C.Norman, J.Chem.Soc. 1963, 3119.
- 12a M.Bersohn und J.R.Thomas, J.Am.Chem.Soc. 86, 959 (1964).
- 12b W.T.Dixon und R.O.C.Norman, Nature 196, 891 (1962).
- 13a R.Hiatt, T.Mill und F.R.Mayo, J.Org.Chem. 33, 1416 (1968).
- 13b W.H.Richardson, J.Org.Chem. 30, 2804 (1965).
- 14 G.A.Russell und J.Lokensgard, J.Am.Chem.Soc. 89, 5059 (1967).
- 15 E.I.Heiba und R.M.Dessau, J.Org.Chem. 39, 3457 (1974).
- 16a D.C.Nonhebel, J.M.Tedder und J.C.Walton, Radicals, S. 125 ff. Cambridge University Press, Cambridge 1979.
- 16b W.A.Pryor, W.H.Davis und J.H.Gleaton, J.Org.Chem. 40, 2099 (1975).
- 17 R.Haller, Arch.Pharm.(Weinheim) 298, 787 (1965).
- 18 T.Yoshimura, C.Miyake und S.Imoto, Bull.Chem.Soc.Jpn. 46, 2096 (1973).
- 19 A.R.J.P.Ubbelohde, J.Chem.Soc. 1935, 1605.
- 20 J.S.Littler und W.A.Waters, J.Chem.Soc. 1959, 3014.

[Ph535]