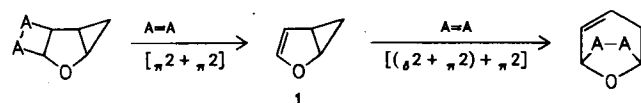


# **[ $\pi 2 + \pi 2$ ]-Cycloadditionen von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion Singulett-Sauerstoff an Homofuran\*\***

Von Waldemar Adam\*, Axel Griesbeck,  
Frank-Gerrit Klärner und Dietmar Schröer

Für die Reaktion von Homofuran 1 mit Cyclophilen stehen zwei prinzipiell verschiedene Wege zur Verfügung: die [ $\pi 2 + \pi 2$ ]- und die [ $(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2$ ]-Cycloaddition<sup>[1]</sup>. Die letztgenannte Reaktion führt unter Öffnung der zentralen Cyclopropanbindung zu 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-2-enen. Im weiteren Sinne entspricht diese Cycloaddition der bekannten En-Reaktion<sup>[2]</sup>. Beispielsweise bildet 1 mit typischen Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanethylen (TCNE) rasch und in ausgezeichneten Ausbeuten 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene.



Es war daher unser Ziel, durch Umsetzung mit etablierten Enophilen wie 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion (PTAD) bzw. Singulett-Sauerstoff zu den Diaza- bzw. Dioxabicyclen zu gelangen. PTAD reagierte bereits bei  $-25^{\circ}\text{C}$  mit 1 in Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform oder Freon 11 quantitativ zum [ $\pi 2 + \pi 2$ ]-Cycloaddukt 2<sup>[3]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Tabelle 1) deuten auf eine *anti*-Anordnung von Cyclopropan- und Triazolring hin. Die fehlende Kopplung zwischen 6-H und 7-H legt einen Diederwinkel von annähernd  $90^{\circ}$  nahe, wie auch aus Dreiding-Modellen hervorgeht.

Singulett-Sauerstoff, erzeugt durch Photosensibilisierung mit Tetraphenylporphyrin (TPP) oder Rose Bengal (RB), bildet mit 1 ebenfalls das [ $\pi 2 + \pi 2$ ]-Addukt, das Dioxetan 3. Es konnte in mehreren Lösungsmitteln, unabhängig von ihrer Polarität,  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch beobachtet werden (Chloroform, Trichlorfluormethan, Acetonitril). In den meisten Fällen wurde nur das Zersetzungsprodukt *cis*-2-Formyloxycyclopropancarbaldehyd 4<sup>[3,4]</sup> in hohen Ausbeuten (bis 92%) isoliert. Wurde jedoch die Photooxygenierung in Chloroform/Freon 11/Pyridin (2:1:0.1) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, das Lösungsmittel bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  Torr abdestilliert und der Rückstand bei  $10^{-4}$  Torr langsam aufgewärmt, so destillierte bei ca.  $-5^{\circ}\text{C}$  eine 73:27-Mischung aus 3 und 4 über. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 3 (Tabelle 1) zeigen im Vergleich mit denen von 2 deutlich die Bildung des *anti*-Produktes an. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 3 stimmen mit denen bekannter<sup>[5]</sup> Tetrahydrofuran-anellierter 1,2-Dioxetane überein; charakteristisch sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von C-3 und C-6 (Formel 2 und 3 sind unsystematisch beziffert, um Vergleiche zu erleichtern).

Lösungen von 3 in Toluol zeigen bereits bei Raumtemperatur deutliche Chemolumineszenz. Durch iodometri-

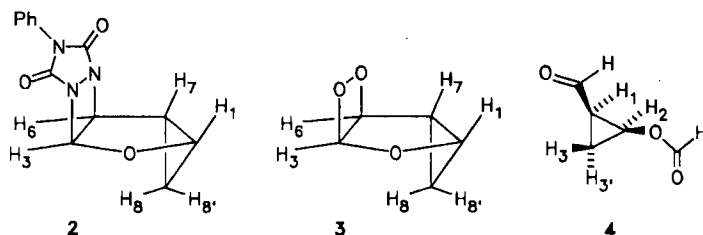


Tabelle 1. 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR- und 100 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des PTAD- und des  $^1\text{O}_2$ -Adduktes 2 bzw. 3. *J* in Hz.

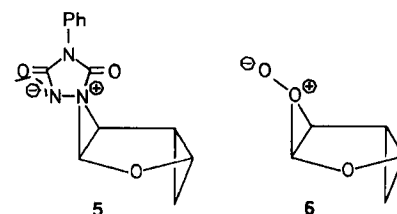
2, $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 1:1, $50^{\circ}\text{C}$ ): $\delta = 0.57$ (ddd, $^2J(8,8') = 7.2$ , $^3J(8,7) = 5.3$ , $^3J(8,1) = 1.7$ , H-8), 0.98 (dddd, $^3J(8',7) = 11.0$ , $^2J(8',8) = 7.2$ , $^2J(8',1) = 5.3$ , $^4J(8',6) = 0.6$ , H-8'), 2.20 (dt, $^3J(7,8) = 11.0$ , $^3J(7,8) = 5.3$ , $^3J(7,1) = 5.3$ , H-7), 4.55 (td, $^3J(1,7) = 5.3$ , $^3J(1,8) = 5.3$ , $^3J(1,8) = 1.7$ , H-1), 5.11 (dd, $^3J(6,3) = 4.5$ , $^4J(6,8) = 0.6$ , H-6), 5.83 (d, $^3J(3,6) = 4.5$ , H-3). - $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 1:1, $32^{\circ}\text{C}$ ): $\delta = 12.03$ (t, C-8), 17.13 (d, C-7), 61.37 (d, C-1), 64.25 (d, C-6), 110.69 (d, C-3), 126.66 (d), 128.82 (d), 129.68 (d), 132.80 (s) (alle Phenyl-C), 153.70 (s), 154.80 (s) (beide Carbonyl-C)
3, $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ 2:1, $-50^{\circ}\text{C}$ ): $\delta = 0.37$ (dd, $^2J(8,8') = 6.0$ , $^3J(8,7) = 5.2$ , H-8), 0.92 (ddd, $^3J(8',7) = 10.5$ , $^2J(8',8) = 6.0$ , $^3J(8',1) = 5.2$ , H-8'), 2.16 (dt, $^3J(7,8) = 10.5$ , $^3J(7,8) = 5.2$ , $^3J(7,1) = 5.2$ , H-7), 4.50 (br. m, H-1), 5.53 (d, $^3J(6,3) = 1.4$ , H-6), 6.12 (d, $^3J(3,6) = 1.4$ , H-3). - $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ 2:1, $-50^{\circ}\text{C}$ ): $\delta = 13.55$ (t, C-8), 20.82 (d, C-7), 60.32 (d, C-1), 88.83 (d, C-6), 109.02 (d, C-3)

[a] Durch Entkopplungsexperimente bestätigt.

sche Bestimmung des Dioxetangehaltes und unter Verwendung bekannter kinetischer Methoden<sup>[6]</sup> konnte eine Aktivierungsenergie für den Dioxetanzerfall von  $19 \pm 2$  kcal/mol bestimmt werden. Damit gehört 3 zu den äußerst instabilen Dioxetanen<sup>[7]</sup>.

Homofuran 1 erwies sich gegenüber Diethylazodicarboxylat, Dimethylacetylendicarboxylat und (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen<sup>[8]</sup> als reaktionsträge. Selbst nach eintägigem Rühren dieser Dienophile mit 1 in Dichlormethan bei  $0^{\circ}\text{C}$  konnten nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden. Bei  $95^{\circ}\text{C}$  in Benzol (Ampulle) führt Diethylazodicarboxylat in geringer Ausbeute zum [2+2]-Addukt.

Wie diese Befunde nahelegen, eignen sich die besonders reaktionsfreudigen Reagentien PTAD und  $^1\text{O}_2$  nicht als Enophile für die neuartige [ $(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2$ ]-Cycloaddition. Während 1 mit Maleinsäureanhydrid oder TCNE nach einem klassischen, pericyclischen Mechanismus<sup>[1]</sup> reagieren soll, scheinen die [ $\pi 2 + \pi 2$ ]-Cycloadditionen mit PTAD oder  $^1\text{O}_2$  über dipolare Intermediate 5 bzw. 6 abzulaufen. Diese



Zwitterionen scheinen stabil genug zu sein, um ausschließlich zu [ $\pi 2 + \pi 2$ ]-Addukten zu führen. Im Gegensatz zur Reaktion von 1 mit TCNE, bei der die Erhöhung der Lösungsmittelpolarität den [ $\pi 2 + \pi 2$ ]-Weg auf Kosten des [ $(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2$ ]-Weges begünstigt<sup>[1]</sup>, spielt die Lösungsmittelpolarität für die Reaktionen von 1 mit PTAD und  $^1\text{O}_2$  keine Rolle.

Eingegangen am 24. April,  
veränderte Fassung am 28. Juli 1986 [Z 1742]

[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. A. Griesbeck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. D. Schröer  
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum I

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 172, „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“), der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

