

# Reaktionen von 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-4-olat und 3,5-Diphenyl-1,2-dithiolylium-4-olat mit Singulett-Sauerstoff

Hans Gotthardt\* und Karl-Heinz Schenk

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

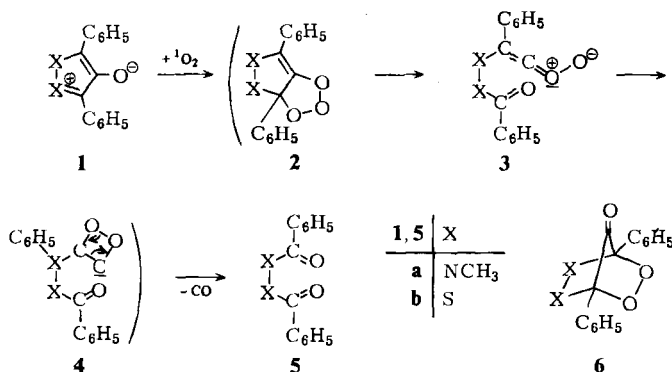
Eingegangen am 14. August 1985

## Reactions of 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-4-olate and 3,5-Diphenyl-1,2-dithiolylium-4-olate with Singlet Oxygen

The pyrazolium-4-olate **1a** and 1,2-dithiolylium-4-olate **1b** react with singlet oxygen to produce carbon monoxide and 1,2-dibenzoyl-1,2-dimethylhydrazine (**5a**) or dibenzoyl disulfide (**5b**), respectively.

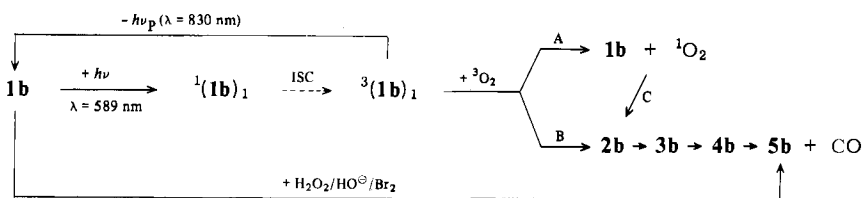
Der molekulare Singulett-Sauerstoff entfaltet gegenüber einigen untersuchten mesoionischen  $6\pi$ -Heteroarenen vom Typ A<sup>1)</sup> hohe Reaktivität<sup>2-6)</sup>. Dagegen sind nach unserem Wissen noch keine mesoionischen Typ-B-Verbindungen<sup>1)</sup> gezielt mit Singulett-Sauerstoff umgesetzt worden. Nachstehend berichten wir über die Reaktionen der mesoionischen Typ-B-Titelverbindungen mit dem umweltfreundlichen Reagenz Singulett-Sauerstoff.

Bestrahlt man das gelbe 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-4-olat (**1a**) in Gegenwart von Rose bengale als Triplett-Photosensibilisator in Toluol/Methanol unter Sauerstoff-Begasung bei 5°C bis zur vollständigen Umsetzung von **1a** mit Natrium-Licht ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ), so liefert die Aufarbeitung 89% 1,2-Dibenzoyl-1,2-dimethylhydrazin (**5a**), das mit einer auf anderem Wege bereiteten Probe übereinstimmt. Dabei enthält das während der Belichtung angefallene Abgas laut IR-Spektrum Kohlenmonoxid. Da ohne Zusatz von Rose bengale unter gleichen Belichtungsbedingungen keine Umsetzung erfolgt, ist für die **5a**-Bildung offensichtlich Singulett-Sauerstoff verantwortlich.



Auch die analoge Lichtreaktion des mesoionischen 1,2-Dithiol-4-ons **1b** führt bei Sauerstoff-Begasung in Gegenwart von Rose bengale in 58proz. Ausbeute zu Dibenzoyldisulfid (**5b**) und Kohlenmonoxid, während im Dunkeln keine Reaktion stattfindet. Aber im Gegensatz zum Verhalten von **1a** erfolgt auch in Abwesenheit von Rose bengale bei Belichtung ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ) von **1b** in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von **5b** (72%). In diesem Fall wird nämlich das Natrium-Licht vom violettfarbenen mesoionischen **1b** absorbiert, das in Abwesenheit von Sauerstoff in fester Lösung bei 77 K eine Emission bei  $\lambda_{\text{max}} = 830 \text{ nm}$  aufweist. Aus dieser erstmals beobachteten Emission, die wir als Phosphoreszenz deuten, leitet sich für **1b** eine Triplett-Energie von  $E_{T_1} = 144 \text{ kJ/mol}$  ab.

Eine plausible Erklärung für die Produktbildung bei direkter Bestrahlung von **1b** bietet deshalb folgende Reaktionssequenz:



Nach Lichtabsorption geht der erste elektronisch angeregte Singulett-Zustand von **1b** durch Multiplizitätswechsel (ISC = Intersystem crossing) in den ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustand über, der in einem spinerlaubten exothermen Prozeß entsprechend Weg A seine Triplett-Energie auf den molekularen Triplett-Sauerstoff ( $^3\Sigma_g^-$ ) unter Bildung von Singulett-Sauerstoff  $^1\Delta_g$  (96 kJ/mol) überträgt. Anschließend vereinigt sich  $^1\Delta_g$ -Sauerstoff mit **1b**-Grundzustand vermutlich zum Ozonid **2b** (Weg C), das über **3b** und **4b** in **5b** und Kohlenmonoxid fragmentieren könnte. Denkbar wäre auch die direkte Reaktion von Triplett-**1b** mit Triplett-Sauerstoff zu **2b** (Weg B), jedoch ist die exotherme Triplett-Triplett-Energieübertragung (Weg A) wohl wahrscheinlicher.

Eine Unterscheidung zwischen den Reaktionswegen A und B wäre möglich, wenn es gelänge, den durch Belichtung von **1b** generierten Singulett-Sauerstoff durch Umsetzung mit **1a** zu **5a** abzufangen. Die Bestrahlung von **1b** in Gegenwart des gelben **1a** mit Natrium-Licht unter Sauerstoff-Begasung erbringt jedoch nur 62% **5b** neben unverändertem **1a**; **5a** ist auch dünn-schichtchromatographisch nicht nachweisbar. Dieses Ergebnis spräche zwar für Weg B, jedoch ist wahrscheinlicher, daß im Zuge der Triplett-Triplett-Energieübertragung der gebildete Singulett-Sauerstoff wegen der räumlichen Nähe zum Triplett-Sensibilisator **1b** mit letzterem rascher reagiert als mit **1a**.

Daß tatsächlich Singulett-Sauerstoff für die **5b**-Bildung verantwortlich ist, belegt die erfolgreiche Umsetzung von **1b** mit chemisch aus Wasserstoffperoxid und Brom in alkalischem Medium erzeugtem Singulett-Sauerstoff<sup>7)</sup>, die 21% **5b** liefert.

Auf die Problematik des Primärschritts der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit mesoionischen Verbindungen vom Typ B sei hier kurz eingegangen. Nimmt man im Primärschritt der **5**-Bildung eine konzertierte [3 + 2]-Cycloaddition der mesoionischen Verbindungen **1a, b** an den Singulett-Sauerstoff an, so kann man grundsätzlich zwei verschiedene Primäraddukte vom Typ **2** oder **6** formulieren. Aus den mit Hilfe des MNDO-Verfahrens<sup>8)</sup> errechneten Eigenwerten für die Grenzorbitale von **1b** ( $E_{\text{HO}} = -7.821$ ,  $E_{\text{LU}} = -2.690 \text{ eV}$ ) und  $^1\Delta_g$ -Sauerstoff ( $E_{\pi}^* = -11.487$ ,  $E_{\pi}^* = -1.724 \text{ eV}$ ) leitet sich aufgrund der kleineren HO-LU-Energieseparation eine bevorzugte HO (**1b**)-LU ( $^1\Delta_g\text{-O}_2$ )-Grenzorbitalkontrolle ab, die infolge des Vorzeichenwechsels der Koeffizienten zwischen 3-Stellung und exocyclischem

Sauerstoff im HOMO von **1b** einen erlaubten [ $\pi 4_s + \pi 2_s$ ]-Prozeß zum Primärozonid **2b** impliziert. Demgegenüber weisen die Koeffizienten in 3,5-Position des HOMO von **1b** gleiche Vorzeichen auf, so daß die ebenfalls mögliche Bildung des Primäraddukts **6** formal einem erlaubten [ $\pi 2_s + \pi 2_a$ ]-Prozeß entspricht, wobei dem Singulett-Sauerstoff wegen der Beteiligung des antibindenden  $\pi^*$ -Orbitals die antarafaciale Reaktionsweise zukäme. Da jedoch im Falle des 2,3-Diphenyltetrazolium-5-thiolats — einer anderen mesoionischen Verbindung vom Typ B — [3 + 2]-Cycloadditionen an  $2\pi$ -Systeme über äquivalente Positionen erfolgen (1-Stellung und exocyclischer Schwefel)<sup>9,10</sup>, die auch der Primärozonid-Bildung **2** zugrunde liegen, bevorzugen wir für die **5**-Bildung den im Formelschema skizzierten Weg über **2**.

Für die Förderung dieses Forschungsprogramms danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Unser Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit zur Benutzung des MNDO-Rechenprogramms.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 (KBr) und 580 B (Gasphase). — Emissionsspektrum: Perkin-Elmer-Fluoreszenz-Spektrophotometer MPF-44A mit Phosphoreszenz-Zusatz bei 77 K in Ethanol. — Schmelzpunkte: unkorrigiert. — Strahlungsquelle für Natrium-Licht ( $\lambda = 589$  nm): 55 W-4 Na-Niederdrucklampe der Fa. Osram. — Platten für die präparative Dünnschichtchromatographie (DC): 2 mm Kieselgel 60 PF<sub>254+360</sub> der Fa. Merck; Fließmittel Benzol.

3,5-Diphenyl-1,2-dithiolylium-4-olat<sup>11</sup> (**1b**): UV-VIS (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 516 nm (4.14). — Phosphoreszenz (Anregungswellenlänge  $\lambda = 515$  nm):  $\lambda_{\max} = 830$  nm.

### 1,2-Dibenzoyl-1,2-dimethylhydrazin (**5a**)

a) Die Lösung aus 0.688 g (2.61 mmol) 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-4-olat<sup>12</sup> (**1a**), 52 mg Rose bengale, 1040 ml absol. Toluol und 260 ml absol. Methanol bestrahlt man intern bei 5°C unter Sauerstoff-Begasung 16 h, engt i. Vak. ein, löst in wenig Dichlormethan und trennt Rose bengale an einer ca. 1 cm hohen Kieselgelschicht durch SC ab. Der ölige Eindampfrückstand liefert nach Anreiben mit 5 ml Ether 0.555 g farblose Kristalle mit Schmp. 85–86°C (Lit.<sup>13</sup> 84–87°C). DC des Mutterlaugenrückstands erbringt weitere 63 mg; Gesamtausbe. 0.618 g (89%). **5a** stimmt mit unabhängig bereitetem Material<sup>13</sup> überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Das während der Belichtung aufgefangene Abgas enthält laut IR-Spektrum Kohlenmonoxid (2200–2060 cm<sup>-1</sup>).

b) *Kontrollversuch*: Ein analoger Belichtungsansatz (0.200 g **1a**) ohne Zusatz von Rose bengale zeigt nach 12 h Bestrahlung keine Umsetzung (DC).

IR (KBr): 1660 (C=O), 1600, 1578 (C=C), 701, 733 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

### Dibenzoyldisulfid (**5b**)

a) 0.966 g (3.58 mmol) **1b**<sup>11</sup> und 0.192 g Rose bengale werden unter Sauerstoff-Begasung 3 h wie oben beschrieben belichtet und nach Einengen i. Vak. vom Sensibilisator befreit. Kristallisation des Eindampfrückstands aus Methanol und DC-Reinigung des Mutterlaugenrückstands erbringt nach erneuter Umkristallisation insgesamt 0.564 g (58%) farblose Schuppen mit Schmp. 127–128°C (Lit.<sup>14</sup> 129–130°C), identisch mit authent. Material<sup>14</sup> (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Laut IR-Spektrum enthält das Abgas Kohlenmonoxid.

b) *Versuch ohne Sensibilisator*: 1.00 g (3.70 mmol) **1b**<sup>11</sup> wird in 1300 ml absol. Toluol unter Sauerstoff-Begasung 10 h bestrahlt, wobei die Farbe von Violett nach Gelb umschlägt.

Die übliche Aufarbeitung liefert insgesamt 0.733 g (72%) **5b** mit Schmp. 123–124°C (aus Ether), identisch mit obigem Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Das Abgas enthält Kohlenmonoxid (IR).

c) 0.500 g (1.89 mmol) **1a**<sup>12)</sup> und 0.513 g (1.90 mmol) **1b**<sup>11)</sup> werden in 1300 ml Toluol/Methanol (4:1) unter Sauerstoff-Begasung bis zum Verschwinden der violetten Farbe bestrahlt. Die Aufarbeitung (DC) ergibt neben unverändertem **1a** nur 0.324 g (62%) **5b**. **5a** ist nicht nachweisbar (DC).

d) *Dunkelversuch*: Nach 12 h Sauerstoff-Begasung im Dunkeln von **1b**<sup>11)</sup> in absol. Toluol zeigt die DC-Analyse keine Umsetzung.

e) *Umsetzung von 1b mit chemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff*: Die eisgekühlte Lösung aus 6.0 g Kaliumhydroxid in 20 ml 36proz. Hydrogenperoxid wird mit einer Lösung aus 72 mg (0.27 mmol) **1b**<sup>11)</sup> in 50 ml Chlorbenzol überschichtet, dann läßt man unter langsamem Rühren durch ein Einleitungsrohr 1.25 g (7.82 mmol) Brom in 2 ml Chloroform während 2 h in die untere Phase tropfen, wobei die violette Farbe von **1b** verschwindet. Die organische Phase wird mit Thiosulfat-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeengt und der Rückstand durch DC in 15.2 mg (21%) **5b**, Schmp. 127–128°C, getrennt, das durch Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Material<sup>14)</sup> identifiziert wird.

<sup>1)</sup> Übersicht: *W. D. Ollis und C. A. Ramsden*, Adv. Heterocycl. Chem. **19**, 1 (1976); *C. G. Newton und C. A. Ramsden*, Tetrahedron **38**, 2965 (1982).

<sup>2)</sup> *B. Hansen, N. Harrit, A. Holm, N. H. Toubro und K. T. Potts*, Tetrahedron **35**, 229 (1979).

<sup>3)</sup> *V. Bhat, V. M. Dixit, B. G. Ugarker, A. M. Trozzolo und M. V. George*, J. Org. Chem. **44**, 2957 (1979).

<sup>4)</sup> *H. Kato, K. Tani, H. Kurumisawa und Y. Tamura*, Chem. Lett. **1980**, 717.

<sup>5)</sup> *H. Gotthardt, O. M. Huss und S. Schoy-Tribbensee*, Chem. Ber. **114**, 285 (1981).

<sup>6)</sup> *H. Gotthardt und K.-H. Schenk*, Chem. Ber. **118**, 403 (1985).

<sup>7)</sup> *E. McKeown und W. A. Waters*, J. Chem. Soc. B **1966**, 1040.

<sup>8)</sup> *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).

<sup>9)</sup> *G. V. Boyd, T. Norris und P. F. Lindley*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 1673.

<sup>10)</sup> *G. V. Boyd, T. Norris, P. F. Lindley und M. M. Mahmoud*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1612.

<sup>11)</sup> *A. Schönberg und E. Frese*, Chem. Ber. **103**, 3885 (1970).

<sup>12)</sup> *M. J. Nye und W. P. Tang*, Tetrahedron **28**, 455 (1972).

<sup>13)</sup> *H. H. Hatt*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 208 (1948).

<sup>14)</sup> *R. L. Frank und J. R. Blegen*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 116 (1955).

[190/85]