

ISOLIERBARE CYCLOBUTADIENE, IV.<sup>1)</sup> - REAKTIONEN VON SINGULETT- UND TRIPLETT-SAUERSTOFF MIT EINEM ISOLIERBAREN CYCLOBUTADIEN. EINE DIOXETAN-DIOXETAN-UMLAGERUNG.

Adolf KREBS\*, Hermann SCHMALSTIEG\*, Otto JARCHOW\*\* und Karl-Heinz KLASKA\*\*

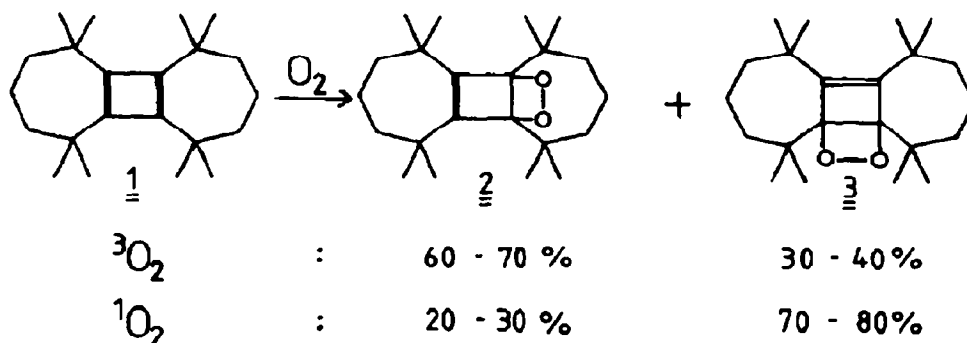
\*Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D - 2000 Hamburg 13 und

\*\*Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, Grindelallee 48, D - 2000 Hamburg 13

**Summary:** The reactions of the isolable cyclobutadiene 1 with  $^3\text{O}_2$  and  $^1\text{O}_2$  yield the 1,2-dioxetanes 2 and 3 in different ratios. The dioxetane 3 rearranges rapidly in polar solvents to the isomeric dioxetane 2.

Cyclobutadiene sind die einzigen Alkene, die mit  $^3\text{O}_2$  schnell zu 1,2-Dioxetanen oder deren Folgeprodukten reagieren<sup>1,2)</sup>. Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Mechanismus dieser Autoxidation erschien uns daher die Reaktion von  $^1\text{O}_2$  mit Cyclobutadienen von Interesse. Hier wurde zunächst die Reaktion von 1<sup>3)</sup> mit  $^3\text{O}_2$  und  $^1\text{O}_2$  untersucht, da bei der Autoxidation eines thiacyclischen Analogens intramolekulare Oxidation am Schwefel und Isomerisierungen eingetreten waren<sup>1)</sup>.

Bei der Reaktion von 1 mit  $^3\text{O}_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CFCl}_3$ , Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , Aceton) bildet sich quantitativ ein Gemisch der beiden 1,2-Dioxetane 2 (Schmp. 123-124°C, 60-70 %) und 3 (30-40 %). Die Struktur von 2 wurde durch die spektroskopischen Daten (s. Tabelle 1) und eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 1) bewiesen. Von den Bindungslängen des 1,2-Dioxetanrings in 2 unterscheidet sich nur die C-O-Bindungslänge signifikant von den am Bis(adamantyliden)-1,2-dioxetan<sup>4)</sup> ermittelten Werten: sie ist um 1.3 pm länger.



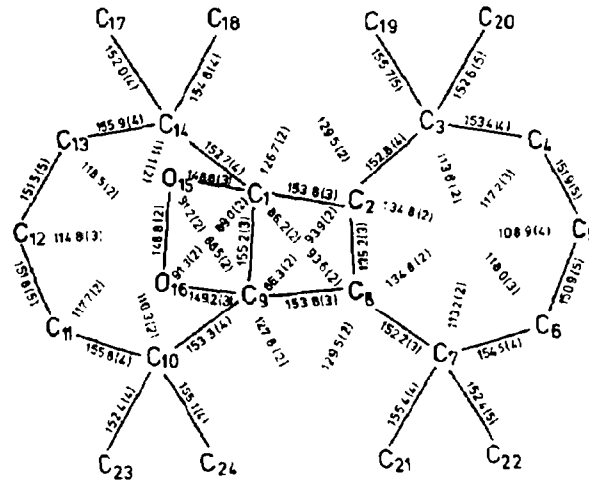


Abb. 1: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in 2

Die Struktur von 2 ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (s. Tabelle 1) und der leichten thermischen Isomerisierung von 2 zu 3.

Mit  $^1\text{O}_2$  erzeugt aus 1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-naphthalin-1,4-endoperoxid, wird dagegen ganz überwiegend 2 gebildet. Die Ausbeute von 70-80 % an 2 wurde berechnet unter der Annahme, daß bei der Zersetzung des Endoperoxids im NMR-Spektrometer bei 36°C 70 %  $^1\text{O}_2$  und 30 %  $^3\text{O}_2$  entstehen<sup>5)</sup> und unter diesen Bedingungen die Reaktion von  $^1\text{O}_2$  mit 1 wesentlich schneller als das "intersystem crossing" zu  $^3\text{O}_2$  abläuft. Daher stellt die für 2 angegebene Ausbeute die untere Grenze für die Ausbeute der Reaktion von 1 mit  $^1\text{O}_2$  dar.

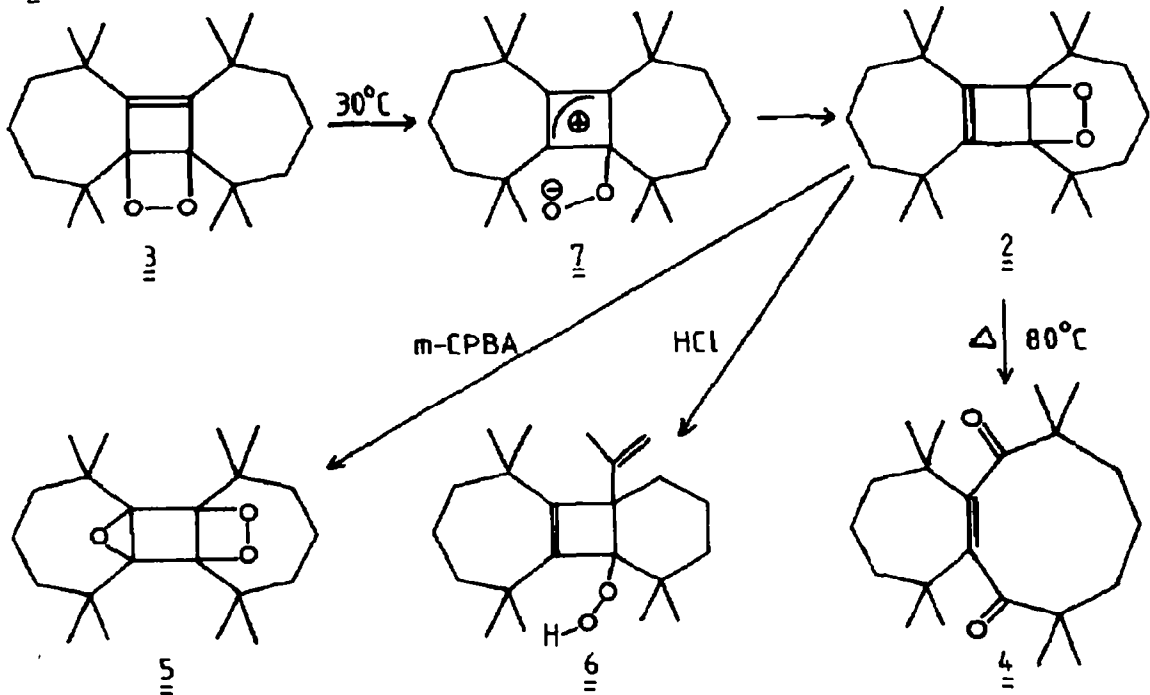


Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Verbindungen (2), (3), (4), (5) und (6)

	IR <sup>1)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte) <sup>2)</sup>	<sup>13</sup> C-NMR (δ-Werte) <sup>2)</sup>
( <u>2</u> )	1590 (C=C) 930 (O-O) 920 ( <sup>18</sup> O- <sup>18</sup> O)	1.02, 1.04, 1.21, 1.25 (4s, je 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.5-1.8 (m, 10H, CH <sub>2</sub> ), 2.24 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ).	20.6, 21.0, 22.7, 25.9 27.9, 31.4, 36.9, 37.7, 44.0, 46.6 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>q</sub> -CH <sub>3</sub> ), 103.6 (C-O), 157.8 (C=C).
( <u>3</u> )	1595 (C=C) 900 (O-O) 893 ( <sup>18</sup> O- <sup>18</sup> O)	1.06, 1.31, 1.32, 1.38 (4s, je 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.5-2.2 (m, 12H, CH <sub>2</sub> ).	20.9, 23.8, 29.3, 30.1 30.8, 36.6, 36.9, 38.4 43.2 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>q</sub> -CH <sub>3</sub> ), 104.7 (C-O), 157.2 (C=C) <sup>3)</sup> .
( <u>4</u> )	1670 (C=O) 1580 (C=C)	1.00, 1.08, 1.15, 1.36 (4s, je 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.3-1.85 (m, 10H, CH <sub>2</sub> ), 2.15 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ).	18.2, 21.2, 24.1, 29.2, 31.4, 32.6, 40.5, 40.9, 44.3, 47.9 (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>q</sub> -CH <sub>3</sub> ), 144.1 (C=C), 217.4 (C=O).
( <u>5</u> )	915 (O-O)	0.93, 1.11, 1.30, 1.32 (4s, je 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.2-1.8 (m, 10H, CH <sub>2</sub> ), 2.14 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ).	19.0, 20.2, 21.7, 24.3, 24.8, 30.1, 36.0, 37.8, 44.6, 47.2, (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , C <sub>q</sub> -CH <sub>3</sub> ), 77.2 (C-C), 104.8 (C-C).
( <u>6</u> )	3600 (scharf, OH)	1.07, 1.12, 1.15, 1.17, 1.31, 1.42 (5s, je 6H, CH <sub>3</sub> ), 1.72 (m, 3H, CH <sub>3</sub> allyl.), 1.4-1.85 (m, 10H, CH <sub>2</sub> ), 2.0-2.4 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.09 (s, 1H, OOH), 5.04 (m, 1H, H olef. trans zu CH <sub>3</sub> ), 5.10 (s, breit, 1H, H olef. cis zu CH <sub>3</sub> ).	

1) KBr

2) CDCl<sub>3</sub>; TMS int.; 27°C.3) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; TMS int.

Bemerkenswert ist die leichte thermische Isomerisierung von  $\underline{3} \rightarrow \underline{2}$ , die in aprotischen Medien bei  $30^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von etwa 10 h quantitativ, in protischen oder wasserhaltigen Lösungsmitteln aber innerhalb von wenigen Minuten abläuft. Dies ist die erste beobachtete Umlagerung eines 1,2-Dioxetans in ein isomeres 1,2-Dioxetan; der Lösungsmiteleinfluß legt nahe, daß sie über die zwitterionische Zwischenstufe  $\underline{7}$  verläuft.

Bei  $80^\circ\text{C}$  lagert sich  $\underline{2}$  mit einer Halbwertszeit von 80 min ( $\Delta H^\ddagger = 130.6 \pm 3.8$  kJ/mol) quantitativ in das Diketon  $\underline{4}$  (Schmp.  $139.5^\circ\text{C}$ ) um; hierbei wird die für den 1,2-Dioxetan-Zerfall typische Emission des elektronisch angeregten  $\underline{4}$  bei  $430\pm 5$  nm beobachtet.  $\underline{4}$  ist damit trotz des ankondensierten Cyclobutensystems das nach dem Bis(adamantyliden)-1,2-dioxetan <sup>6)</sup> thermisch beständigste 1,2-Dioxetan.

Mit m-Chlorperbenzoesäure (m-CPBA) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 3 h, 55 %) läßt sich  $\underline{2}$  ohne Zerstörung des Dioxetan-Systems zu  $\underline{5}$  (Schmp.  $141^\circ\text{C}$ ) epoxidieren, mit gasförmigem Chlorwasserstoff entsteht unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts das Hydroperoxid  $\underline{6}$  (Schmp.  $68\text{--}69^\circ\text{C}$ ; n-Hexan,  $25^\circ\text{C}$ , 3 min, 65 %).

Die unterschiedliche Produktverteilung bei den Reaktionen mit  $^3\text{O}_2$  und  $^1\text{O}_2$  legt verschiedene Reaktionsmechanismen nahe.

Für die Autoxidation lassen sich zwei Mechanismen diskutieren:

1.  $^3\text{O}_2$ -Addition zu einer biradikalischen Zwischenstufe, die dann in kinetisch kontrollierter Reaktion unter Spinumkehr den Dioxetan-Ring zu  $\underline{2}$  und  $\underline{3}$  schließt.
2. Elektronenübertragung von  $\underline{1}$  auf  $^3\text{O}_2$  unter Bildung von  $^3\text{O}_2^\ominus$  und des Radikalkations von  $\underline{1}$ , die sich zu  $\underline{7}$  vereinigen;  $\underline{7}$  geht dann ebenfalls in kinetisch kontrollierter Reaktion in  $\underline{2}$  und  $\underline{3}$  über.

Bei der Reaktion mit  $^1\text{O}_2$  findet die Addition offensichtlich bevorzugt zum thermodynamisch instabileren Produkt im Sinne einer konzertierten (4+2)-Cycloaddition statt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Jürgen-Rickertsen-Stiftung.

- 1) 3. Mitteilung: A. KREBS, R. KEMPER, H. KIHLING, K.H. KLASKA, R. KLASKA, Liebigs Ann.Chem. 1979, 473.
- 2) G. MAIER, Angew.Chem. 86, 491 (1974); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 425 (1974); H. IRNGARTINGER, N. FIEGLER, K.-D. MALSCH, K.-A. SCHNEIDER, G. MAIER, Angew.Chem. 92, 214 (1980); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 19, 211 (1980).
- 3) J. FOCKLINGTON, Dissertation Universität Hamburg, 1979.
- 4) H. NUMAN, J.H. WIERINGA, H. WYNBERG, J. HESS, A. VOS, J.C.S. Chem. Comm. 1977, 591.
- 5) N.J. TURRO, M.F. CHOW, J. Am. Chem. Soc. 101, 3701 (1979).
- 6) G.B. SCHUSTER, N.J. TURRO, H.-C. STEINMETZER, A.F. SCHAAP, G. FALER, W. ADAM, J.C. LIU, J. Am. Chem. Soc. 97, 7110 (1975).

(Received in Germany 2 June 1980)