

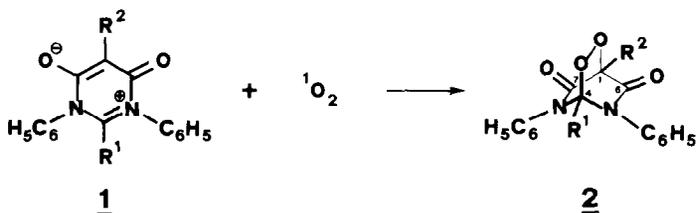
NEUE, STABILE PEROXIDE
 AUS PYRIMIDINIUM-4-OLATEN UND SINGULETT-SAUERSTOFF

Hans Gotthardt* und Karl-Heinz Schenk

Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal,
 Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1, Federal Republic of Germany

Abstract: The pyrimidinium-4-olates of type 1 and 5 undergo 1,4-dipolar cycloaddition reactions with photochemically generated 1O_2 to form the stable peroxides 2 and 6 in high yields. Chemically generated 1O_2 also converts 1b-d into 2b-d.

Obwohl Pyrimidinium-4-olate vom Typ 1 gegenüber einigen 2π -Elektronensystemen 1,4-dipolare Reaktivität entfalten¹, sind Cycloadditionen an Singulett-Sauerstoff noch nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über neue 1,4-Dipolare Cycloadditionen von 1 und 5 an photochemisch und thermisch erzeugten Singulett-Sauerstoff.



Bestrahlt man 1a² unter Sauerstoff-Begasung in Benzol in Gegenwart von Rose bengale (polymergebunden) bei 5°C mit einer Natrium-Niederdrucklampe ($\lambda=589\text{nm}$), so liefert die Aufarbeitung überraschend 92% farblose Kristalle des stabilen Peroxids 2a, dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten in Einklang ist (IR (KBr) 1743, 1710 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.25 (s, 3 H), 3.68 (s, 2 H), 7.12-7.65 (m, 15 H); $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 165.03 (C-6, C-7), 100.83 (C-4), 84.80 (C-1), 31.44 (CH_2), 18.91 (CH_3) sowie arom. C).

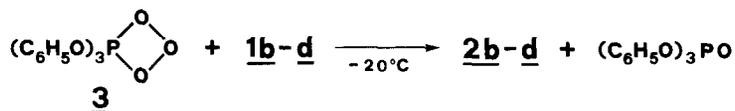
Tabelle. Peroxide 2 aus Betainen 1 und 1O_2

<u>1,2</u>	R ¹	R ²	% Ausbeute ^a	<u>2</u>	Schmp. °C
<u>a</u>	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	92		149-150
<u>b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	90 (70)		178-180 ^b
<u>c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	92 (31)		165-166 ^b
<u>d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	84 (72)		180-181 ^b

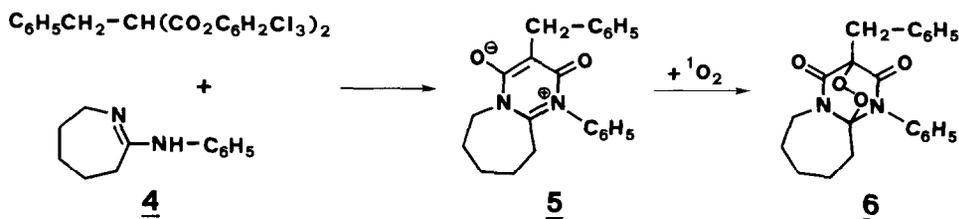
a) Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Reaktion von 1 mit 3.

b) Zers.

In gleicher Weise reagieren die Pyrimidinium-4-olate $\underline{1b-d}^2$ mit photochemisch generiertem Singulett-Sauerstoff (1O_2) zu den Peroxiden $\underline{2b-d}$ der Tabelle. Da in Abwesenheit des Triplett-Sensibilisators Rose bengale die Betaine $\underline{1}$ mit Sauerstoff keine Reaktion eingehen, ist offensichtlich 1O_2 für die $\underline{2}$ -Bildung verantwortlich.



Tatsächlich erzielt man auch mit auf chemischem Wege erzeugtem 1O_2 analoge Umsetzungen. So liefert der Zerfall des Phosphitozonid-Addukts $\underline{3}$ in Gegenwart von $\underline{1b-d}^2$ bei -20°C die gleichen Peroxide $\underline{2b-d}$ (Tabelle) wie bei der beschriebenen photosensibilisierten Reaktion. Auch bei Einsatz des Systems $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^\ominus/\text{Br}_2^4$ als chemische Quelle für 1O_2 wird $\underline{1d}$ in 75proz. Ausbeute in $\underline{2d}$ übergeführt.



Weiterhin ist das bicyclische Betain $\underline{5}$ durch Umsetzung des Amidins $\underline{4}^5$ mit Benzylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) nach bekannter Methode² in 85proz. Ausbeute mit Zers.-P. 247-248°C bequem zugänglich (IR (KBr) 1650 cm^{-1} (C=O)). Mit photochemisch erzeugtem 1O_2 reagiert $\underline{5}$ glatt zum Peroxid $\underline{6}$ (94%; Schmp. 142-143°C; IR (KBr) 1730, 1690 cm^{-1} (C=O)).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und Molekülmassen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Übersicht: W. Friedrichsen, Th. Kappe und A. Böttcher, *Heterocycles* 19, 1083 (1982).
2. Th. Kappe und W. Lube, *Monatsh.Chem.* 102, 781 (1971).
3. R.W. Murray und M.L. Kaplan, *J.Am.Chem.Soc.* 91, 5358 (1969).
4. E. McKeown und W.A. Waters, *J.Chem.Soc. B*, 1966, 1040.
5. P. Oxley, D.A. Peak und W.F. Short, *J.Chem.Soc.* 1948, 1618.

(Received in Germany 22 July 1983)