

ELEKTRONEN-TRANSFER-INDUZIERTE PHOTOOXYGENIERUNG VON 1-ARYL-SUBSTITUIERTEN TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPTANEN

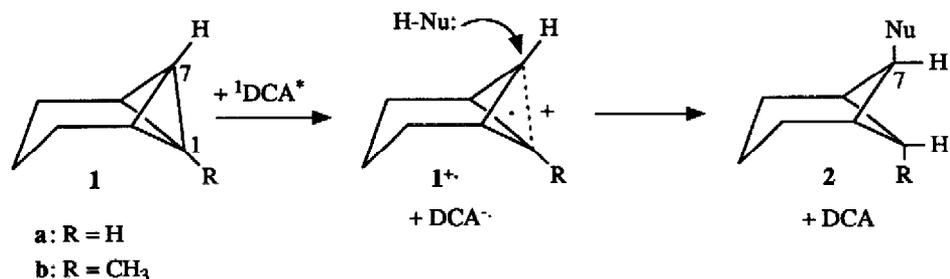
Klaus Gollnick* und Uwe Paulmann

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstrasse 23, D-8000 München 2, Bundesrepublik Deutschland

Abstract - Electron-transfer induced photooxygenations of highly strained 1-(2-thienyl)- and 1-(4-tolyl)-substituted tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes (**1c** and **1d**, respectively) yield very explosive peroxides, which rearrange in solution to 7:3-mixtures of epoxyketones (**4c** and **4d**, respectively) and epoxyaldehydes (**5c** and **5d**, respectively). Evidence for the structure of the peroxide as the monomeric endoperoxide **3** is presented.

Hochgespannte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1a**) löschen die Fluoreszenz von Sensibilisatoren wie 9,10-Dicyananthracen (DCA) unter Elektronen-Transfer.¹⁾ Das unter Entfernung eines Elektrons aus der C(1)-C(7)- σ -Bindung entstehende Radikalkation der Struktur **1a⁺** ist extrem reaktiv, gleichzeitig aber strukturell relativ stabil.^{2,3)} Die entsprechenden Radikalkationen aus den 1-Methyl- (**1b**) und 1,7-Dimethyl-Derivaten unterscheiden sich beträchtlich in ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen (z.B. Methanol⁴⁾ wie auch in ihrer Neigung zu Dimerisierungen und Umlagerungen, welche überdies abhängig vom Sensibilisator³⁾ und Lösungsmittel⁵⁾ sind. Die Addition von Nucleophilen und die Dimerisierungen erfolgen dabei stets so, daß das C(7)-Atom des Radikalkations **1a⁺** bzw. **1b⁺** von der *endo*-Seite her angegriffen wird.^{3,4)}

Soweit wir sehen, sind Elektronen-Transfer-induzierte Reaktionen hochgespannter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff bisher nicht untersucht worden. Wir beobachteten nun bei mehrstündiger Belichtung von **1a** in O₂-gesättigtem Acetonitril (MeCN) in Gegenwart von DCA praktisch keinen O₂-Verbrauch, bei entsprechender Belichtung von **1b** nur eine sehr langsame Aufnahme von Sauerstoff. Mit **1a** fanden wir keine Reaktionsprodukte, mit **1b** (nach Entfernen von MeCN und Lösen des

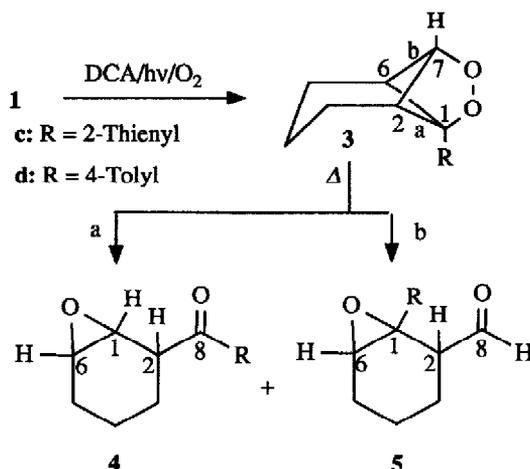


Rückstands in CDCl_3) ein, nach dem ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu urteilen, zur Trennung und weiteren Untersuchung zunächst nur wenig einladendes Gemisch aus mehreren (Oxidations?)-Produkten. Belichtungen von N_2 -gesättigten Benzol- bzw. MeCN-Lösungen von **1a** bzw. **1b** unter sonst gleichen Bedingungen erbrachten die von Gassman und Mitarbeitern^{1,4)} beobachteten Umlagerungs- und Dimerisierungsprodukte.

Elektronen-Transfer-induzierte Oxygenierungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Cyclopropanen erfolgen rasch und quantitativ (Aufnahme von einem Moläquivalent O_2) und führen gleichzeitig zu nur wenigen, eindeutigen Produkten (1,2-Dioxolanen), wenn die Kohlenwasserstoffe durch elektronenreiche Arylreste substituiert werden.^{6,7)} Wir setzten daher 1-(2-Thienyl)- (**1c**) und 1-(4-Tolyl)-tricycloheptan (**1d**)⁸⁾ als Substrate ein und belichteten sie bei 13°C in Gegenwart von DCA: 1. in N_2 -gesättigten Benzol- und MeCN-Lösungen, und 2. in O_2 -gesättigten Methanol-, MeCN-, CHCl_3 - und CCl_4 -Lösungen. Interessanterweise blieben die Lösungen unter N_2 selbst nach 10-stündiger Belichtung völlig unverändert. Hingegen reagierten die O_2 -gesättigten Lösungen unter gleichen Einstrahlbedingungen im allgemeinen rasch ab (Aufnahme von einem Moläquivalent O_2 durch sowohl **1c** als auch durch **1d** in Methanol und MeCN in ca. 30 min., in dem weniger polaren CHCl_3 in etwa 2 Stunden; im unpolaren CCl_4 dagegen weniger als 0.5 Moläquivalente O_2 in über 5 Stunden).

Während in Methanol und MeCN jeweils ein farbloser Festkörper ausfiel, blieben die Produkte in CHCl_3 und CCl_4 gelöst. Abfiltrieren des Festkörpers führte in kürzester Zeit nach Entfernen des Lösungsmittels zur Explosion des weißen Pulvers noch auf dem Filter. Wurde das Pulver unmittelbar nach Abtrennen vom Methanol bzw. MeCN mit CDCl_3 behandelt, so löste es sich sofort auf und lieferte dieselben ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wie die belichteten CHCl_3 -Lösungen von **1c** bzw. **1d**. Aufarbeitung der CHCl_3 -Lösungen erfolgte durch Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und anschließende Kurzwegdestillation im Hochvakuum. Das bei $130\text{--}140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr jeweils erhaltene schwach gelblich gefärbte viscose Öl war, nach ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren,⁹⁻¹¹⁾ fast reines Epoxyketon **4c** bzw. **4d** (Ausbeuten 50-60%). Im Rückstand reicherte sich jeweils der Epoxyaldehyd **5c** bzw. **5d** an. Versetzte man z.B. das **4d** enthaltende Destillat mit Methanol, so fiel bei ca. -25°C nach einigen Tagen das Epoxyketon kristallin aus.⁹⁾ Die Originalbelichtungslösung enthielt neben etwa 70% Epoxyketon **4d** nur noch eine Verbindung zu ca. 30%, welche die Struktur des Epoxyaldehyds **5d** besitzt.¹⁰⁾ Entsprechende spektroskopische Analysen sprechen eindeutig für das Epoxyketon **4c** (ca. 70%) und den Epoxyaldehyd **5c**

(ca. 30%) als einzige Produkte der Elektronen-Transfer-induzierten Photooxygenierung von **1c**.¹¹⁾



Leider gelingt es nicht, das Primärprodukt der Photooxygenierung durch Tieftemperaturbelichtung ($\leq 0^\circ\text{C}$) in CHCl_3 darzustellen, da bei diesen Temperaturen über Stunden hinweg keine O₂-Aufnahme erfolgt und die Tricycloheptane **1c** und **1d** unverändert bleiben. Der Versuch, das in MeCN bei Raumtemperatur aus **1d** erhaltene Präzipitat in kaltem CDCl_3 ($\leq 0^\circ\text{C}$) zu lösen und die Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch zu untersuchen, ist noch nicht befriedigend gelungen. Jedoch zeigte das Spektrum bei $\delta = 3.38$ ein Singulett, wie man es für ein *endo*-H(7) des monomeren Peroxids **3d** erwartet. Das entsprechende *exo*-H(7) liefert dagegen stets ein Triplett (z. B. bei $\delta = 3.45$ im Falle von **2b**, mit Nu = OCH_3).

Unserer Meinung nach handelt es sich bei dem explosiven Primärprodukt um das *monomere* transannulare Peroxid **3** und nicht um ein oligomeres oder gar polymeres Peroxid. Neben dem ¹H-NMR-spektroskopischen Hinweis auf die *exo*-Anordnung der C(7)-O-Bindung spricht vor allem die extreme Instabilität des Produkts gegen das Vorliegen eines praktisch ungespannten oligomeren oder polymeren Peroxids. Selbst ein dimeres Peroxid, welches ebenfalls *exo*-C(7)- und *exo*-C(1)-O-Bindungen besitzen müßte, sollte wenig gespannt und daher relativ stabil sein, wie wir aus dem Vergleich des thermischen Verhalten des monomeren Endoperoxids des 2,5-Dimethylfurans (Explosion unterhalb von -10°C) mit jenem des dimeren Peroxids dieses Furans (Schmp. 143°C) schließen.¹² Auch das Lösungsverhalten ist mit der Struktur **3** vereinbar: so fallen monomere Cycloperoxide wie z.B. 1,2-Dioxa-3,3,6,6-tetramethyl-4-cyclohexen¹³ oder 3,3,6,6-Tetraaryl-1,2-dioxane¹⁴ aus methanolischen Lösungen und MeCN aus, während sie in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich sind. Ferner sollte bei Vorliegen des monomeren Peroxids **3** die Thermolyse der O-O-Bindung gefolgt von der Spaltung der C(1)-C(2)-Bindung (Weg a) bzw. der C(6)-C(7)-Bindung (Weg b) ausschließlich zu den *cis*-Epoxyketonen **4** bzw. den *cis*-Epoxyaldehyden **5** führen. Tatsächlich liegt nach den ¹³C-NMR-Spektren der belichteten

Lösungen von **1c** und **1d** jeweils nur ein Satz C-Atome für das Epoxyketon und ein Satz C-Atome für den Epoxyaldehyd vor. Die Konfiguration der Epoxyketone (**4c,d**) und Epoxyaldehyde (**5c,d**) läßt sich jedoch aus unseren bisherigen Daten nicht entnehmen.

Die Untersuchungen zur Photooxygenierung hochgespannter Kohlenwasserstoffe werden fortgesetzt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

- P.G.Gassman, K.D.Olson, L.Walter, R.Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4977, und dort zitierte Literatur.
- P.G.Gassman, M.J.Mullins, S.Richtsmeier, D.A.Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5793.
- H.D.Roth, M.L.M.Schilling, P.Gassman, J.L.Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2711.
- P.G.Gassman, K.D.Olson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3740.
- Die Neigung zu Umlagerungen und die Art der Umlagerungen hängen ferner vom Ort der Substitution ab: P.G.Gassman, B.A.Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4075.
- a) K.Mizuno, N.Kamiyama, N.Ichinose, Y.Otsuji, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2207; b) T.Miyashi, M.Kamata, T.Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2780.
- K.Gollnick, A.Schnatterer, G.Utschick, U.Paulmann, S.Held, in R.H.Douglas, J.Moan, F.Dall'Acqua (Hrsg.): *Light in Biology and Medicine, Vol. 1*, Plenum Publ. Corp., New York, **1988**, S. 67.
- 1c** ($E_{ox} = 1.06$ V in MeCN, vs. SCE) und **1d** ($E_{ox} = 1.17$ V in MeCN, vs. SCE) wurden nach einer von G.Kottirsch, Dissertation, Universität München, 1988, entwickelten Synthese dargestellt: G.Kottirsch, G.Szeimies, unveröffentlicht. Wir danken Herrn Professor G.Szeimies, Institut für Organische Chemie, Universität München, für die Überlassung der Versuchsvorschrift vor der geplanten Veröffentlichung.
4.0 g (23 mMol) **1c** bzw. 4.0 g (22 mMol) **1d** und 9.1 mg DCA wurden in 200 ml $CHCl_3$ in einer Tauchlampenapparatur unter O_2 belichtet (Lampe: Philips HP 125 W, Wasserkühlung; Filterlösung, durchlässig ab 405 nm: 2.7 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 3.0 g $NaNO_2$ + 5 ml konz. NH_4OH , auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt). Der Reaktionsverlauf wurde 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.
- Eine weitere Hochvakuumdestillation von **4d** lieferte ein farbloses Öl (2.7 g, Ausbeute: 61%), welches in der Vorlage erstarrte und nach Umkristallisation aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 51-52°C ergab.
(4-Tolyl)-2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptyl)-keton (**4d**) zeigte eine befriedigende Elementaranalyse und folgende physikalische Daten: IR-Spektrum (KBr): 1676 cm^{-1} (stark, Aryl-subst. Keton); 1250 cm^{-1} (mittel, Epoxid-C-O); 1H -NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 1.2-2.2$ (m, 6H, 3 CH_2); 2.33 (s, 3 H, CH_3); 3.16-3.46 (m, H(1), H(6)); 3.77 (m, H(2), $^3J_{2,1} = 5.6$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.3$ Hz, $J_{2,3} = 0-1$ Hz); 7.24 und 7.87 (je 2 arom. H, $^3J_{ortho} = 8$ Hz); ^{13}C -NMR-Spektrum (20.1 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 21.6$ (q, CH_3); 17.1 (t), 24.3 (t) und 25.1 (t) (C(3)-C(5)); 43.3 (d, C(2)); 52.6 (d) und 52.9 (d) (C(1), C(6)); 200.9 (s, C(8)); 128.6(d), 129.5 (d), 137.4 (s) und 144.2 (s) (arom. C-Atome der Tolygruppe).
- 1-(4-Tolyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-2-yl-carbaldehyd (**5d**): 2,3 g, Ausbeute: 52%. IR: 1723 cm^{-1} (stark, ges. aliph. Aldehyd); 1H -NMR: $\delta = 1.2-2.2$ (m, 6 H, 3 CH_2); 2.40 (s, 3 H, CH_3); 3.40 (m, H(6)); 3.75 (m, H(2)); 7.00-7.25 (m, 4 arom. H); 9.68 (s, CHO); ^{13}C -NMR: $\delta = 17.7$ (t); 20.9 (t); 21.0 (q); 24.3 (t); 50.2 (d); 59.5 (s); 61.3 (d); 125.4 (d); 129.3 (d); 133.2 (s); 137.5 (s); 201.2 (d).
- (2-Thienyl)-2-(7-oxabicyclo[4.1.0]heptyl)-keton (**4c**): 1H -NMR: $\delta = 1.2-2.2$ (m, 6 H, 3 CH_2); 3.18-3.36 (m, H(1), H(6)); 3.67 (m, H(2), $^3J_{2,1} = 5.6$ Hz, $^3J_{2,3} = 9.3$ Hz); 6.95-7.28 und 7.58-7.86 (m, 3 arom. H); ^{13}C -NMR: $\delta = 17.0$ (t); 24.1 (t); 25.5 (t); 45.0 (d); 52.6 (d); 52.7 (d); 128.5 (d); 132.4 (d); 134.2 (d); 143.2 (s); 194.0 (s).
1-(2-Thienyl)-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-2-yl-carbaldehyd (**5c**): 1H -NMR: $\delta = 1.2-2.2$ (m, 6 H, 3 CH_2); 3.2-3.3 (m, H(6)); 3.4-3.7 (m, H(2)); 6.95-7.28 (m, 3 arom. H); 9.76 (d, CHO); ^{13}C -NMR: $\delta = 17.4$ (t); 20.9 (t); 24.5 (t); 50.4 (d); 57.7 (d); 63.6 (d); 124.9 (d); 125.2 (d); 127.4 (d); 145.4 (s); 200.9 (s).
- K.Gollnick, A.Griesbeck, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2057, und dort zitierte Literatur.
- K.Gollnick, A.Griesbeck, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3235.
- K.Gollnick, A.Schnatterer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2735.

(Received in Germany 29 May 1989)