

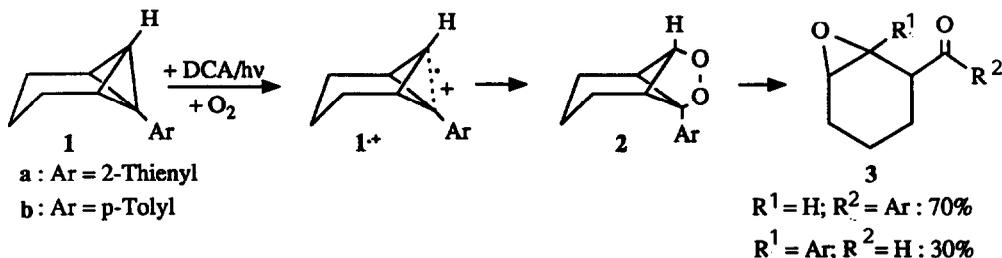
PHOTOOXYGENIERUNG VON 1-ARYL-2,2-DIMETHYLBICYCLO[1.1.0]BUTANEN

Klaus Gollnick* und Maria Weber

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

Abstract - Oxygenations of highly strained 1-phenyl- (5a) and 1-(p-tolyl)-substituted 2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butanes (5b), photosensitized by 9,10-dicyanoanthracene in acetonitrile, yield about 90% of 1-phenyl- (6a) and 1-(p-tolyl)-substituted 3,4-epoxy-4-methyl-1-pentanones (6b), and about 10% of 3-phenyl- (7a) and 3-(p-tolyl)-substituted 3,4-epoxy-4-methylpentanals (7b), respectively. Evidence is presented that ketones 6a,b are formed by an electron-transfer induced process, whereas aldehydes 7a,b are generated by a singlet-oxygen reaction.

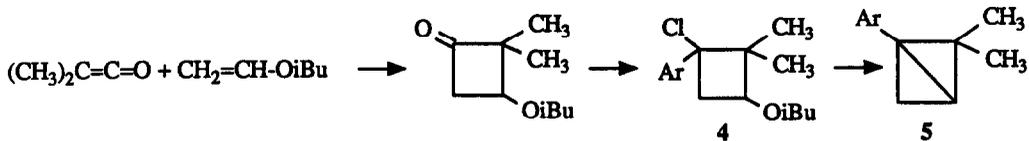
Die durch 9,10-Dicyananthracen (DCA) photosensibilisierte Oxygenierung der hochgespannten Kohlenwasserstoffe 1-(2-Thienyl)- (1a) und 1-(p-Tolyl)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1b) liefert 7:3-Mischungen der entsprechenden β,γ -Epoxy-ketone und -aldehyde (3). Als Zwischenprodukte der Elektronen-Transfer-induzierten Reaktion werden extrem reaktive, gleichzeitig aber strukturell relativ stabile Radikalkationen (1⁺) sowie hochexplosive cyclische Peroxide (2) diskutiert.¹⁾



Wir berichten nun über die Photooxygenierung von 1-Phenyl- (5a) und 1-(p-Tolyl)-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan (5b), die sich wie die Tricycloheptane 1¹⁾ und arylsubstituierten Cyclopropane²⁻⁴⁾ in Elektronen-Transfer-induzierten Reaktionen mit molekularem

Sauerstoff umsetzen. Im Gegensatz zu den Tricycloheptanen und Cyclopropanen reagieren aber die Bicyclobutane **5a,b** auch mit Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$).

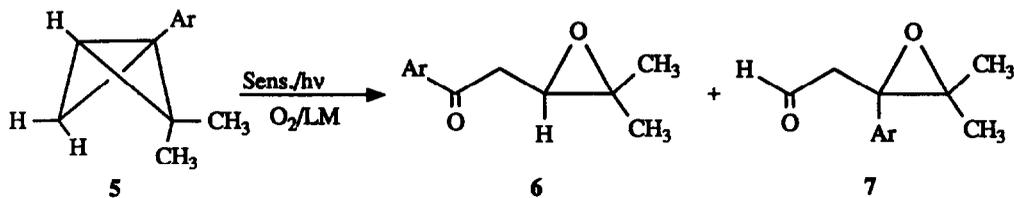
Die Synthese von **5a,b** erfolgt durch Cycloaddition von Dimethylketen an Isobutylvinylether zum 2,2-Dimethyl-3-isobutoxycyclobutanon, welches nach Umsatz mit dem entsprechenden Arylmagnesiumbromid und anschließender Behandlung mit konz. Salzsäure die bisher noch nicht bekannten 1-Aryl-1-chlor-2,2-dimethyl-3-isobutoxybutane **4a** und **4b** liefert. Die Grignardverbindungen von **4a** und **4b** eliminieren $\text{Mg}(\text{Cl})\text{OiBu}$ unter Bildung von 2,2-Dimethyl-1-phenylbicyclo[1.1.0]butan (**5a**, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) bzw. 2,2-Dimethyl-1-(p-tolyl)bicyclo[1.1.0]butan (**5b**, $\text{Ar} = \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$).⁵⁾



O_2 -freie Acetonitril- und CCl_4 -Lösungen von **5a** und **5b** erweisen sich in Gegenwart von Sensibilisatoren wie DCA, 1,8-Dihydroxyanthrachinon (1,8-AQ) bzw. Tetraphenylporphin (TPP) sowohl im Dunkeln als auch bei Belichtung als stabil ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analysen). Die entsprechenden O_2 -gesättigten Lösungen verbleiben bei Lichtausschluß ebenfalls unverändert, während sie unter Belichtung jeweils ein Moläquivalent O_2 absorbieren.

Im Falle des Sensibilisator/Lösungsmittelsystems DCA/MeCN (vgl. Tab. 1) entstehen dabei etwa 90% Epoxyketone **6** und 10% Epoxyaldehyde **7**.⁶⁾ DCA sensibilisiert sowohl Elektronen-Transfer-induzierte Oxygenierungen als auch $^1\text{O}_2$ -Reaktionen.^{7,8)} Durch Additive wie Biphenyl^{2a)} oder Anisol,⁸⁾ die als Co-Sensibilisatoren (Mediatoren) der Elektronen-Transfer-induzierten Oxygenierungen wirken, läßt sich die Produktverteilung völlig zugunsten der Epoxyketonbildung (**6**) verschieben. 1,8-AQ sensibilisiert in MeCN ebenfalls $^1\text{O}_2$ -Reaktionen wie auch Elektronen-Transfer-induzierte Oxygenierungen.^{3,4,9)} Während DCA aber sowohl die unter obligatorischer Beteiligung von Superoxidradikalanionen (O_2^-) als auch die unter Beteiligung von $^3\text{O}_2$ als Kettenreaktion ablaufenden Elektronen-Transfer-induzierten Oxygenierungen sensibilisiert, vermag 1,8-AQ nur die letzteren auszulösen.^{3,4,9)} Die ausschließliche Bildung der Epoxyketone **6** im 1,8-AQ/MeCN-System (Tab. 1) führt daher zusammen mit den Ergebnissen der DCA-sensibilisierten Reaktionen zu dem Schluß, daß die Epoxyketone in einer als Kettenreaktion unter Beteiligung von $^3\text{O}_2$ ablaufenden Elektronen-Transfer-induzierten Oxygenierung entstehen. In Analogie zur Oxygenierung der Tricycloheptane **1** liegt es nahe anzunehmen, daß als Primärprodukte transannulare Peroxide (entsprechend **2**) auftreten. Bisher ist es uns jedoch noch nicht gelungen, diese nachzuweisen.

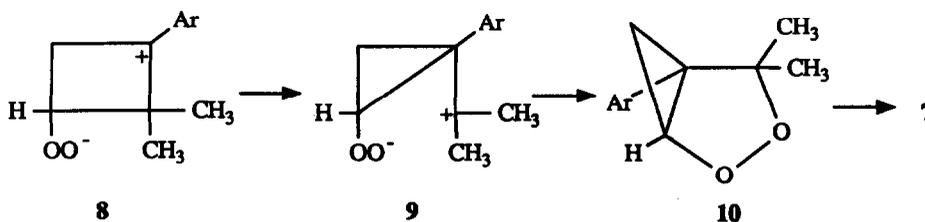
Bengalrosa (RB) und TPP, aber auch DCA in CCl_4 sind hervorragende Sensibilisatoren zur $^1\text{O}_2$ -Erzeugung.⁸⁾ Die Bildung von über 90% der Epoxyaldehyde **7** und weniger als 5% der Epoxyketone **6** im System RB/MeCN sowie das ausschließliche Auftreten der Epoxyaldehyde **7** in den Systemen TPP/ CCl_4 und DCA/ CCl_4 sind daher im Einklang mit der Annahme, daß diese Produkte durch Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit den Bicyclobutanen **5** entstanden sind. Als Beweis für diese Annahme ist die ausschließliche Bildung von **7** bei der thermischen Zersetzung von 9,10-Diphenylanthracen-9,10-endoperoxid (DPA- O_2), die zu DPA und $^1\text{O}_2$ führt,¹⁰⁾ anzusehen (Tab. 1).



Sens / LM ^{a)}	6 (%) ^{b)}	7 (%) ^{b)}
DCA / MeCN	a: 89 b: 92	a: 11 b: 8
DCA / MeCN/ Anisol	100	0
DCA / MeCN/ Biphenyl	100	0
1,8-AQ / MeCN	100	0
RB / MeCN	a: 5-10 b: < 5	a: 95-90 b: > 95
TPP / CCl ₄	0	100
DCA / CCl ₄	0	100
DPA-O ₂ / Toluol / N ₂ / Δ ^{c)}	0	100

^a 20 mMol **5** werden in 25 ml O₂-gesättigtem LM in Gegenwart von 3·10⁻⁴ Mol/l Sens. (+ 20 mMol Biphenyl bzw. Anisol) bei 13°C bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent O₂ belichtet (Hg-Hochdruckbrenner Philips HP 125 W; Filter: λ > 405 nm). ^b Relative Ausbeuten (¹H-NMR). ^c Thermolyse von **5b** bei 80°C

Die Reaktion von ¹O₂ mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff ist, soweit wir sehen, fast ohne Beispiel.¹¹⁾ Sie ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß die zentrale Bindung des Bicyclobutans, die formal eine σ-Bindung ist, erheblichen π-Charakter besitzt.¹²⁾ Über die Struktur des Primärprodukts lassen sich zur Zeit nur Vermutungen anstellen. Uns erscheint die Ausbildung eines Zwitterions **8** erwägenswert, welches nach (Cyclobutylkation → Cyclopropylmethylkation)-Umlagerung¹³⁾ in **9** den Ring zum 1,2-Dioxolan **10** schließt. **10** sollte nach homolytischer O-O-Spaltung nur zum Epoxyaldehyd **7**, nicht aber zum Epoxyketon **6** abreagieren.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.
Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für eine Sachspende gedankt.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

- K.Gollnick; U.Paulmann, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4481.
- a) A.P.Schaap; S.Siddiqui; G.Prasad; E.Palomino; L.Lopez, *J. Photochem.* **1984**, *25*, 167; b) T.Miyashi; M.Kamata; T.Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2780; c) K.Mizuno; N.Kamiyama; N.Ichinose; Y.Otsuji, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2207.
- K.Gollnick; X.-L.Xiao; U.Paulmann, *J. Org. Chem.*; im Druck.
- K.Gollnick; U.Paulmann, *J. Org. Chem.*; im Druck.
- M.Weber, Diplomarbeit, Universität München, 1989: *2,2-Dimethyl-1-phenylbicyclo[1.1.0]butan (5a)*: farblose Flüssigkeit, Sp. 55°C/3 Torr; C₁₂H₁₄ (158.24), ber. C: 91.08, H: 8.92; gef. C: 90.25, H: 9.08. - ¹H NMR (CCl₄, TMS): δ 0.98 (s, 3 H, CH₃,endo); 1.11 (s, 3 H, CH₃,exo); 1.60 (m, 2 H, H-3 und H-4(endo)); 2.03 (q, 1 H, H-4(exo)); ³J_{3,4-exo} = 3.5 Hz; ²J_{4-exo,4-endo} = 1.5 Hz; 7.05 (s, 5 arom. H). - ¹³C NMR (CDCl₃, TMS): δ 14.9 (q, CH₃,endo); 21.2 (d, C-3); 22.3 (q, CH₃,exo); 23.2 (s, C-1); 34.0 (t, C-4); 47.8 (s, C-2); 125.5 (d, CH), 128.0 (d, CH), 138.8 (s, C) (Phenylgruppe). - E_{ox}(irr.) = 1.21 V in MeCN, vs. SCE. - *2,2-Dimethyl-1-(p-tolyl)bicyclo[1.1.0]butan (5b)*: farblose Flüssigkeit, Sp. 65°C/2 Torr; C₁₃H₁₆ (172.26), MS (70 eV): m/z (%) = 172 (13) [M⁺]; 157 (100); 142 (75). - ¹H NMR: δ 1.00 (s, 3 H, CH₃,endo); 1.14 (s, 3 H, CH₃,exo); 1.62 (m, 2 H, H-3 und H-4(endo)); 2.04 (q, 1 H; H-4(exo)); ³J_{3,4-exo} = 3.5 Hz; ²J_{4-exo,4-endo} = 1.5 Hz; 2.29 (s, 3 H, CH₃); 7.02 (s, 4 arom. H). - ¹³C NMR: δ 14.9 (q, CH₃,endo); 20.5 (q, CH₃); 21.0 (d, C-3); 22.2 (q, CH₃,exo); 22.9 (s, C-1); 34.0 (t, C-4); 47.7 (s, C-2); 128.0 (d, CH), 128.8 (d, CH), 135.0 (s, C), 135.5 (s, C) (p-Tolylgruppe). - E_{ox}(irr.) = 1.14 V in MeCN, vs. SCE.
- Die Produkte 6 und 7 lassen sich durch Hochvakuumdestillation oder Chromatographie (Kieselgel) nicht reinigen (teilweise Zersetzung). Auf eine Isolierung wurde daher verzichtet. Die Originallösungen wurden bei 40°C/10⁻³ Torr vom Lösungsmittel (+ Anisol) befreit, der Rückstand MS-spektroskopisch (70 eV) sowie nach Lösung in CDCl₃ NMR-spektroskopisch untersucht. - *3,4-Epoxy-4-methyl-1-phenyl-1-pentanon (6a)*: C₁₂H₁₄O₂ (190.23), MS: m/z (%) = 190 (3) [M⁺]; 132 (11); 105 (100). - ¹H NMR (CDCl₃, TMS): δ 1.26 (s, 3 H, CH₃); 1.36 (s, 3 H, CH₃); 2.90-3.53 (m, 3 H, CH, CH₂); 7.18-8.00 (m, 5 arom. H). - ¹³C NMR (CDCl₃, TMS): δ 18.9 (q, CH₃); 24.5 (q, CH₃); 38.8 (t, CH₂); 58.3 (s, tert. C-Oxiran); 59.7 (d, CH-Oxiran); 128.1 (d, CH), 128.6 (d, CH), 133.4 (d, CH) und 136.6 (s, C) (Phenylgruppe); 197.5 (s, C=O). - *3,4-Epoxy-4-methyl-1-(p-tolyl)-1-pentanon (6b)*: C₁₃H₁₆O₂ (204.26), MS: m/z (%) = 204 (2) [M⁺]; 146 (17); 119 (100). - ¹H NMR: δ 1.30 (s, 3 H, CH₃); 1.39 (s, 3 H, CH₃); 2.38 (s, 3 H, CH₃); 2.86-3.48 (m, 3 H, CH, CH₂); 6.94-7.91 (m, 4 arom. H). - ¹³C NMR: δ 18.9 (q, CH₃); 21.6 (q, CH₃); 24.6 (q, CH₃); 38.9 (t, CH₂); 58.4 (s, tert. C-Oxiran); 59.9 (d, CH-Oxiran); 128.3 (d, CH), 129.3 (d, CH), 134.2 (s, C) und 144.2 (s, C) (p-Tolylgruppe); 197.2 (s, C=O). - *3,4-Epoxy-4-methyl-3-phenyl-1-pentanal (7a)*: C₁₂H₁₄O₂ (190.23), MS: m/z (%) = 190 (8) [M⁺]; 147 (43); 132 (8). - ¹H NMR: δ 1.20 (s, 3 H, CH₃); 1.30 (s, 3 H, CH₃); 3.25 (s, 2 H, CH₂); 7.18-8.00 (m, 5 H, 5 arom. H); 9.63 (s, 1 H, CHO). - *3,4-Epoxy-4-methyl-3-(p-tolyl)-1-pentanal (7b)*: C₁₃H₁₆O₂ (204.26), MS: m/z (%) = 204 (8) [M⁺]; 161 (39); 146 (76). - ¹H NMR: δ 1.20 (s, 3 H, CH₃); 1.29 (s, 3 H, CH₃); 2.40 (s, 3 H, CH₃); 3.24 (s, 2 H, CH₂); 6.90-7.90 (m, 4 arom. H); 9.74 (s, 1 H, CHO). - ¹³C NMR: δ 21.0 (q, CH₃); 22.5 (q, CH₃); 29.7 (q, CH₃); 47.0 (t, CH₂); 60.7 (s, tert. C-Oxiran); 84.3 (s, tert. C-Oxiran); 128.4 (d, CH), 129.3 (d, CH), 134.3 (s, C) und 144.1 (s, C) (p-Tolylgruppe); 204.9 (d, CHO).
- C.S.Foote, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2221.
- K.Gollnick; A.Schnatterer, *Photochem. Photobiol.* **1986**, *43*, 365.
- 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.
- H.H.Wasserman; J.R.Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3073.
- R.H.Rynbrandt; F.E.Dutton, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3079. Es erscheint uns aber nicht ausgeschlossen, daß die durch RB in Methanol photosensibilisierte Oxygenierung des Aminocyclopropylsulfids Elektronen-Transfer-induziert abläuft.
- S.Hoz, in S.Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Bd. 26, J.Wiley & Sons, New York, 1987, S. 1121, und dort zit. Literatur.
- K.B.Wiberg; B.A.Hess, Jr.; A.J.Ashe, III, in G.A.Olah; P.v.R.Schleyer (Hrsg.): *Carbonium Ions, Bd. III*, J.Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 1295.