

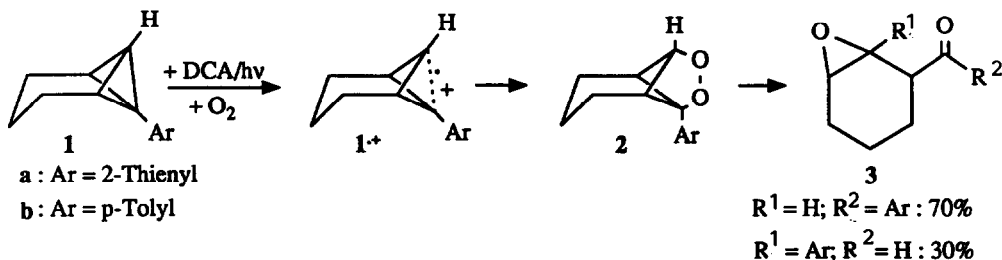
## PHOTOOXYGENIERUNG VON 1-ARYL-2,2-DIMETHYLBICYCLO[1.1.0]BUTANEN

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.

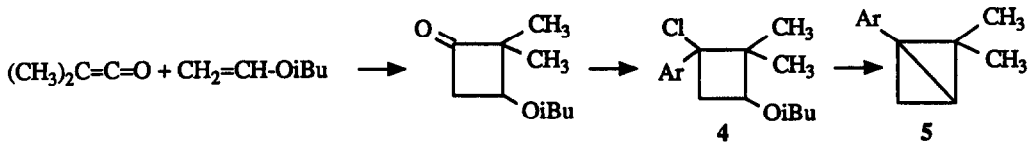
Die durch 9,10-Dicyananthracen (DCA) photosensibilisierte Oxygenierung der hochgespannten Kohlenwasserstoffe 1-(2-Thienyl)- (1a) und 1-(p-Tolyl)-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (1b) liefert 7:3-Mischungen der entsprechenden  $\beta,\gamma$ -Epoxy-ketone und -aldehyde (3). Als Zwischenprodukte der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



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 1<sup>1)</sup> und arylsubstituierten Cyclopropane<sup>2-4)</sup> 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 ( $^1\text{O}_2$ ).

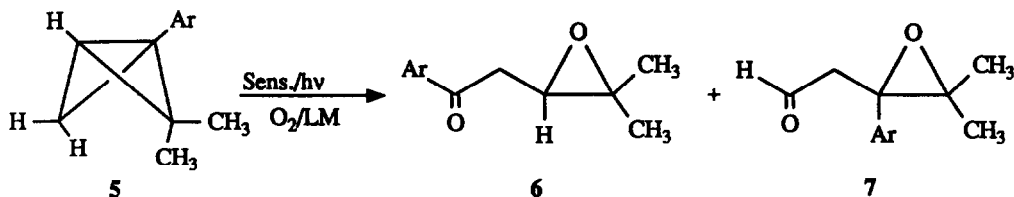
Die Synthese von **5a,b** erfolgt durch Cycloaddition von Dimethylketen an Isobutylvinylether zum 2,2-Dimethyl-3-isobutoxycyclobutanon, welches nach Umsatz mit dem entsprechenden Arylmagnesiumbromid und anschließender Behandlung mit konz. Salzsäure die bisher noch nicht bekannten 1-Aryl-1-chlor-2,2-dimethyl-3-isobutoxybutane **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**,  $\text{Ar} = \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ ).<sup>5)</sup>



$\text{O}_2$ -freie Acetonitril- und  $\text{CCl}_4$ -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  $\text{O}_2$ -gesättigten Lösungen verbleiben bei Lichtausschluß ebenfalls unverändert, während sie unter Belichtung jeweils ein Moläquivalent  $\text{O}_2$  absorbieren.

Im Falle des Sensibilisator/Lösungsmittelsystems DCA/MeCN (vgl. Tab. 1) entstehen dabei etwa 90% Epoxyketone **6** und 10% Epoxyaldehyde **7**.<sup>6)</sup> DCA sensibilisiert sowohl Elektronen-Transfer-induzierte Oxygenierungen als auch  $^1\text{O}_2$ -Reaktionen.<sup>7,8)</sup> Durch Additive wie Biphenyl<sup>2a)</sup> oder Anisol,<sup>8)</sup> 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.<sup>3,4,9)</sup> Während DCA aber sowohl die unter obligatorischer Beteiligung von Superoxidradikalanionen ( $\text{O}_2^-$ ) 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.<sup>3,4,9)</sup> 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  $\text{CCl}_4$  sind hervorragende Sensibilisatoren zur  $^1\text{O}_2$ -Erzeugung.<sup>8)</sup> 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/ $\text{CCl}_4$  und DCA/ $\text{CCl}_4$  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- $\text{O}_2$ ), die zu DPA und  $^1\text{O}_2$  führt,<sup>10)</sup> anzusehen (Tab. 1).

Sens / LM <sup>a)</sup>(%<sup>b)</sup>(%<sup>b)</sup>

DCA / MeCN

a: 89

a: 11

b: 92

b: 8

DCA / MeCN/ Anisol

100

0

DCA / MeCN/ Biphenyl

100

0

1,8-AQ / MeCN

100

0

RB / MeCN

a: 5-10

a: 95-90

b: &lt; 5

b: &gt; 95

TPP / CCl<sub>4</sub>

0

100

DCA / CCl<sub>4</sub>

0

100

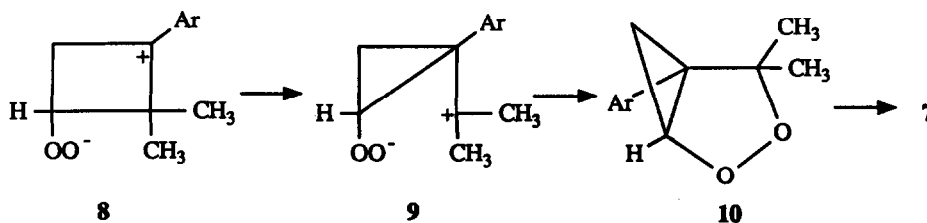
DPA-O<sub>2</sub> / Toluol / N<sub>2</sub> / Δ <sup>c)</sup>

0

100

<sup>a</sup> 20 mMol 5 werden in 25 ml O<sub>2</sub>-gesättigtem LM in Gegenwart von 3·10<sup>-4</sup> Mol/l Sens. (+ 20 mMol Biphenyl bzw. Anisol) bei 13°C bis zur Aufnahme von einem Moläquivalent O<sub>2</sub> belichtet (Hg-Hochdruckbrenner Philips HP 125 W; Filter: λ > 405 nm). <sup>b</sup> Relative Ausbeuten (<sup>1</sup>H-NMR). <sup>c</sup> Thermolyse von 5b bei 80°C

Die Reaktion von <sup>1</sup>O<sub>2</sub> mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff ist, soweit wir sehen, fast ohne Beispiel.<sup>11)</sup> Sie ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß die zentrale Bindung des Bicyclobutans, die formal eine σ-Bindung ist, erheblichen π-Charakter besitzt.<sup>12)</sup> Über die Struktur des Primärprodukts lassen sich zur Zeit nur Vermutungen anstellen. Uns erscheint die Ausbildung eines Zwitterions 8 erwägenswert, welches nach (Cyclobutylkation → Cyclopropylmethylkation)-Umlagerung<sup>13)</sup> 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; C<sub>12</sub>H<sub>14</sub> (158.24), ber. C: 91.08, H: 8.92; gef. C: 90.25, H: 9.08. - <sup>1</sup>H NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ 0.98 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>,endo); 1.11 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>,exo); 1.60 (m, 2 H, H-3 und H-4(endo)); 2.03 (q, 1 H, H-4(exo)); <sup>3</sup>J<sub>3,4-exo</sub> = 3.5 Hz; <sup>2</sup>J<sub>4-exo,4-endo</sub> = 1.5 Hz; 7.05 (s, 5 arom. H). - <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 14.9 (q, CH<sub>3</sub>,endo); 21.2 (d, C-3); 22.3 (q, CH<sub>3</sub>,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<sub>ox</sub>(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; C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172.26), MS (70 eV): m/z (%) = 172 (13) [M<sup>+</sup>]; 157 (100); 142 (75). - <sup>1</sup>H NMR: δ 1.00 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>,endo); 1.14 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>,exo); 1.62 (m, 2 H, H-3 und H-4(endo)); 2.04 (q, 1 H; H-4(exo)); <sup>3</sup>J<sub>3,4-exo</sub> = 3.5 Hz; <sup>2</sup>J<sub>4-exo,4-endo</sub> = 1.5 Hz; 2.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 7.02 (s, 4 arom. H). - <sup>13</sup>C NMR: δ 14.9 (q, CH<sub>3</sub>,endo); 20.5 (q, CH<sub>3</sub>); 21.0 (d, C-3); 22.2 (q, CH<sub>3</sub>,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<sub>ox</sub>(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<sup>-3</sup> Torr vom Lösungsmittel (+ Anisol) befreit, der Rückstand MS-spektroskopisch (70 eV) sowie nach Lösung in CDCl<sub>3</sub> NMR-spektroskopisch untersucht. - *3,4-Epoxy-4-methyl-1-phenyl-1-pentanon (6a)*: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.23), MS: m/z (%) = 190 (3) [M<sup>+</sup>]; 132 (11); 105 (100). - <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 1.26 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.36 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 2.90-3.53 (m, 3 H, CH, CH<sub>2</sub>); 7.18-8.00 (m, 5 arom. H). - <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ 18.9 (q, CH<sub>3</sub>); 24.5 (q, CH<sub>3</sub>); 38.8 (t, CH<sub>2</sub>); 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)*: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.26), MS: m/z (%) = 204 (2) [M<sup>+</sup>]; 146 (17); 119 (100). - <sup>1</sup>H NMR: δ 1.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 2.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 2.86-3.48 (m, 3 H, CH, CH<sub>2</sub>); 6.94-7.91 (m, 4 arom. H). - <sup>13</sup>C NMR: δ 18.9 (q, CH<sub>3</sub>); 21.6 (q, CH<sub>3</sub>); 24.6 (q, CH<sub>3</sub>); 38.9 (t, CH<sub>2</sub>); 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)*: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.23), MS: m/z (%) = 190 (8) [M<sup>+</sup>]; 147 (43); 132 (8). - <sup>1</sup>H NMR: δ 1.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 3.25 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>); 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)*: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204.26), MS: m/z (%) = 204 (8) [M<sup>+</sup>]; 161 (39); 146 (76). - <sup>1</sup>H NMR: δ 1.20 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.29 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 2.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 3.24 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>); 6.90-7.90 (m, 4 arom. H); 9.74 (s, 1 H, CHO). - <sup>13</sup>C NMR: δ 21.0 (q, CH<sub>3</sub>); 22.5 (q, CH<sub>3</sub>); 29.7 (q, CH<sub>3</sub>); 47.0 (t, CH<sub>2</sub>); 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.