

- [7] R. F. Hudson: *Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*. Academic Press, New York 1965; zur  $\text{CH}_3\text{I}$ -unterstützten Umwandlung metallkoordinierter Trimethylphosphite vgl. H. Werner, H. Neukomm, W. Kläui, *Helv. Chim. Acta* 60, 326 (1977).
- [8] B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.* 1965, 7432; I. M. Filatova, E. L. Zaitseva, A. P. Simanov, A. Ya. Yakubovich, *J. Gen. Chem. USSR* 38, 1256 (1968).
- [9] W. Malisch, P. Panster, *Chem. Ber.* 108, 700 (1975).

## Das Auffangen instabiler Fulven/Singulettsauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen<sup>[\*\*]</sup>

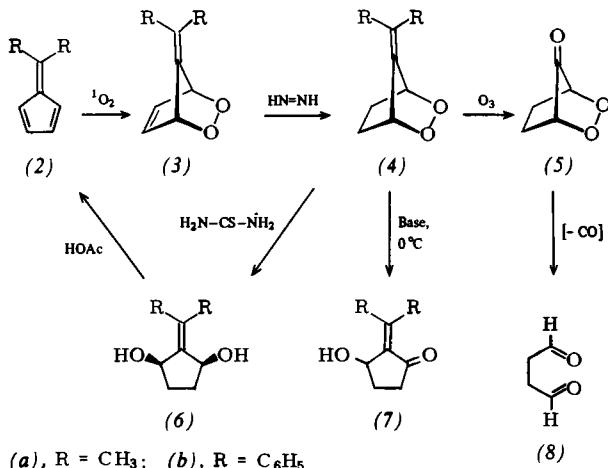
Von Waldemar Adam und Ihsan Erden<sup>[\*]</sup>

Wir fanden vor kurzem, daß aus Azodicarboxylat freigesetztes Diazen (Diimin) in den instabilen Addukten aus Singulettsauerstoff und Cyclopentadien (1a)<sup>[1a]</sup> und 1,4-Dimethyl-naphthalin (1b)<sup>[1b]</sup> selektiv die Doppelbindung im Peroxidring reduziert. Die empfindliche Peroxidbindung wird dabei



nicht angegriffen. Diese neuartige selektive Reduktion sollte sich allgemein zur Charakterisierung instabiler cyclischer Peroxide eignen, da das Gerüst des Moleküls erhalten bleibt. Wir zeigen die Nützlichkeit dieser Methode am Beispiel der instabilen Peroxide (3a) und (3b) aus 6,6-Dimethyl- bzw. 6,6-Diphenylfulven.

Die Umsetzung der Fulvene (2) mit Singulettsauerstoff führt zu einer komplizierten Produktauswahl, für deren Entstehung die Umlagerung der labilen Epidioxyfulvene (3) postuliert wird<sup>[2]</sup>. Die Beteiligung von (3) bei der Oxidation mit Singulettsauerstoff bei  $-70^\circ\text{C}$  konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  entstand jedoch wieder die früher beobachtete Produktauswahl<sup>[3]</sup>.



Wir synthetisierten (3a) durch Photooxygenierung von (2a) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  (General-Electric-400 W-Natriumlampe, Sensibilisator: Tetraphenylporphyrin) und reduzierten das ungesättigte Peroxid mit *in situ* erzeugtem Diazen<sup>[1a]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975-1980), Dr. I. Erden  
Department of Chemistry, University of Puerto Rico  
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[\*\*] Cyclische Peroxide, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (Grant 8341-AC-1,4) der American Chemical Society, der National Science Foundation (Grant CHE-72-04956-A-04) und den National Institutes of Health unterstützt (Grants GM-22119-02, GM-00141-02 und RR-8102-04). - 63. Mitteilung: W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, M. E. Lovett, *Angew. Chem.* 90, 216 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 3 (1978).

Danach konnte das stabile cyclische Peroxid (4a), das keine Doppelbindung im Ring enthält, in 63% Gesamtausbeute in Form weißer Nadeln isoliert werden ( $\text{Fp} = 53^\circ\text{C}$ , aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (1:3)). Der Strukturbeweis für (4a) beruht u. a. auf den Spektren<sup>[4]</sup> und den chemischen Umwandlungen. So entsteht bei der Reduktion mit Thioharnstoff in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei  $0^\circ\text{C}$  das Diol (6a)<sup>[5]</sup>, das beim Erhitzen mit Essigsäure unter Rückfluß in einer Stunde wieder das Fulven (2a) ergibt. Mit Trimethylamin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  geht (4a) in (7a) über<sup>[6]</sup>.

Ähnlich ergab (2b) das cyclische Peroxid (4b) in 88% Gesamtausbeute ( $\text{Fp} = 77-78^\circ\text{C}$ , aus  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{OH}$  (2:1))<sup>[7]</sup>. Die Reaktionen der Phenyllderivate (4b)  $\rightarrow$  (6b)<sup>[8]</sup> und (6b)  $\rightarrow$  (2b) gelangen unter den gleichen Bedingungen wie bei den Methyllderivaten. (4b) ließ sich mit methanolischer KOH bei  $0^\circ\text{C}$  in (7b)<sup>[9]</sup> überführen.

Die Ozonolyse von (3a) und (3b) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Tetracyanethylen ergab eine instabile Verbindung, die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei  $\delta = 2.0$  (m, 4H) und 4.38 (m, 2H) aufwies, sowie Aceton bzw. Benzophenon. Beim Aufwärmen auf  $-10^\circ\text{C}$  zerfiel die Verbindung unter CO-Abspaltung in Succinaldehyd (8). Wir ordnen der Verbindung die neuartige Epidioxyketonstruktur (5) zu. Interessanterweise decarbonyliert (5) unter Lichtemission; man kann sie deshalb als „Energiespeicher“ ansehen.

Eingegangen am 23. Januar 1978 [Z 912a]

- [1] a) W. Adam, H. J. Eggelte, *J. Org. Chem.* 42, 3987 (1977); b) *Angew. Chem.* 89, 762 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 713 (1977).  
[2] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Angew. Chem.* 84, 311 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 330 (1972); N. Harada, S. Suzuki, H. Uda, H. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1777 (1972).  
[3] N. Harada, H. Uda, H. Ueno, S.-I. Utsumi, *Chem. Lett.* 1973, 1173; N. Harada, S. Kudo, H. Uda, S. Utsumi, *ibid.* 1974, 893.  
[4] (4a),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 1.80$  (s, 6H), 1.50-2.15 (m, 4H), 4.58 (m, 2H); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2990, 2960, 2875, 1470, 1360, 1270, 1180  $\text{cm}^{-1}$ ; MS:  $m/e = 140$ .  
[5] (6a),  $\text{Fp} = 93-95^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ether}$  (1:1)), Ausb. 84%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.90$  (s, 6H), 1.75-2.00 (m, 4H), 2.35 (br. m, 2OH), 4.75 (m, 2O-C-H).  
[6] (7a),  $\text{Kp} = 78^\circ\text{C}/0.4$  Torr;  $n_D^{20} = 1.5050$ ; Ausb. 76%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.70-2.70$  (m, 4H), 2.05 und 2.30 (s, 6H), 2.60 (m, OH), 4.94 (m, O-C-H).  
[7] (4b),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 1.95$  (m, 4H), 4.65 (m, 2H), 7.10 (br. s, 10H); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 2980, 1470, 1435, 1210, 1025, 900  $\text{cm}^{-1}$ ; MS:  $m/e = 264$ .  
[8] (6b),  $\text{Fp} = 148-149^\circ\text{C}$  (Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ); Ausb. 88%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , TMS):  $\delta = 1.60$  (m, 4H), 4.30 (m, 2O-C-H), 4.48 (s, 2OH), 6.97 (br. s, 10H).  
[9] (7b),  $\text{Fp} = 163-164^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (3:1)); Ausb. 66%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.78-2.85$  (m, 4H), 1.96 (m, OH), 4.82 (m, O-C-H), 7.20 (m, 10H).

## Das Auffangen instabiler $\alpha$ -Pyron/Singulettsauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen<sup>[\*\*]</sup>

Von Waldemar Adam und Ihsan Erden<sup>[\*]</sup>

Die Doppelbindung im Ring von instabilen cyclischen Peroxiden wie den Singulettsauerstoff-Addukten von Cyclopentadien<sup>[1a]</sup>, Fulvenen<sup>[1b]</sup> und Furanen<sup>[1c]</sup> kann bequem und selektiv hydriert werden; die empfindliche Peroxidbindung bleibt

[\*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975-1980), Dr. I. Erden  
Department of Chemistry, University of Puerto Rico  
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[\*\*] Cyclische Peroxide, 65. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (Grant 8341-AC-1,4) der American Chemical Society, der National Science Foundation (Grant CHE-72-04956-A-04) und den National Institutes of Health unterstützt (Grants GM-22119-02, GM-00141-02 und RR-8102-04). Wir danken Prof. Dr. A. de Meijere, Göttingen, für das  $\alpha$ -Pyron. - 64. Mitteilung: [1b].