

- [7] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965; zur CH_3I -unterstützten Umwandlung metallkoordinierten Trimethylphosphits 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 Abfangen instabiler Fulven/Singulett-sauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen^[**]

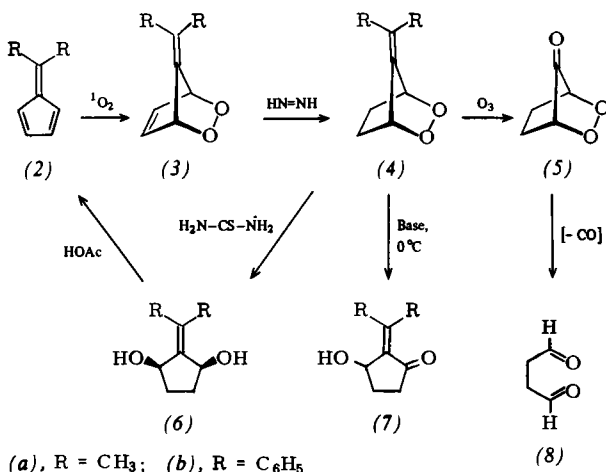
Von Waldemar Adam und Ihsan Erden^[*]

Wir fanden vor kurzem, daß aus Azodicarboxylat freigesetztes Diazen (Diimin) in den instabilen Addukten aus Singulett-sauerstoff und Cyclopentadien (1a)^[1a] und 1,4-Dimethylnaphthalin (1b)^[1b] 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 Singulett-sauerstoff führt zu einer komplizierten Produktmischung, für deren Entstehung die Umlagerung der labilen Epidioxyfulvene (3) postuliert wird^[2]. Die Beteiligung von (3) bei der Oxidation mit Singulett-sauerstoff bei -70°C konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; oberhalb -20°C entstand jedoch wieder die früher beobachtete Produktmischung^[3].



Wir synthetisierten (3a) durch Photooxygenierung von (2a) in CH_2Cl_2 bei -78°C (General-Electric-400 W-Natriumlampe, Sensibilisator: Tetraphenylporphyrin) und reduzierten das ungesättigte Peroxid mit in situ erzeugtem Diazen^[1a].

[*] 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. Loveitt, 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^[4] und den chemischen Umwandlungen. So entsteht bei der Reduktion mit Thioharnstoff in CH_3OH bei 0°C das Diol (6a)^[5], das beim Erhitzen mit Essigsäure unter Rückfluß in einer Stunde wieder das Fulven (2a) ergibt. Mit Trimethylamin in CH_2Cl_2 bei 0°C geht (4a) in (7a) über^[6].

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

Die Ozonolyse von (3a) und (3b) in CH_2Cl_2 bei -78°C in Gegenwart von Tetracyanethylen ergab eine instabile Verbindung, die ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 2.0$ (m, 4H) und 4.38 (m, 2H) aufwies, sowie Aceton bzw. Benzophenon. Beim Aufwärmen auf -10°C zerfiel die Verbindung unter CO-Abspaltung in Succinaldehyd (8). Wir ordnen der Verbindung die neuartige Epidioxyketonstruktur (5) zu. Interessanterweise decarboxyliert (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), ^1H -NMR (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.80$ (s, 6H), 1.50–2.15 (m, 4H), 4.58 (m, 2H); IR (CCl_4): 2990, 2960, 2875, 1470, 1360, 1270, 1180 cm^{-1} ; MS: $m/e = 140$.
- [5] (6a), $\text{Fp} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ether}$ (1:1)), Ausb. 84%; ^1H -NMR (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%; ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.70\text{--}2.70$ (m, 4H), 2.05 und 2.30 (s, 6H), 2.60 (m, OH), 4.94 (m, O—C—H).
- [7] (4b), ^1H -NMR (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.95$ (m, 4H), 4.65 (m, 2H), 7.10 (br. s, 10H); IR (CCl_4): 3100, 2980, 1470, 1435, 1210, 1025, 900 cm^{-1} ; MS: $m/e = 264$.
- [8] (6b), $\text{Fp} = 148\text{--}149^\circ\text{C}$ (Nadeln aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$); Ausb. 88%; ^1H -NMR (CD_3OD , TMS): $\delta = 1.60$ (m, 4H), 4.30 (m, 2O—C—H), 4.48 (s, 2OH), 6.97 (br. s, 10H).
- [9] (7b), $\text{Fp} = 163\text{--}164^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1)); Ausb. 66%; ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.78\text{--}2.85$ (m, 4H), 1.96 (m, OH), 4.82 (m, O—C—H), 7.20 (m, 10H).

Das Abfangen instabiler α -Pyron/Singulett-sauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen^[**]

Von Waldemar Adam und Ihsan Erden^[*]

Die Doppelbindung im Ring von instabilen cyclischen Peroxiden wie den Singulett-sauerstoff-Addukten von Cyclopentadien^[1a], Fulvenen^[1b] und Furanen^[1c] 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 α -Pyron. – 64. Mitteilung: [1b].