

Tabelle 1. Aktivierungsparameter und Anregungsausbeuten für den Zerfall der Dioxetane 3a-c und 5.

	3a	3b	3c	5 [a]
ΔH^\ddagger [kcal/mol]	24.5 ± 0.4	23.5 ± 0.3	23.7 ± 0.4	23.7 ± 0.3
ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	-3.6 ± 1.3	-6.5 ± 0.7	-5.8 ± 1.2	-5.3 ± 0.9
ΔG^\ddagger [kcal/mol] [b]	25.6 ± 0.4	25.5 ± 0.3	25.5 ± 0.4	25.3 ± 0.3
10 ⁴ Φ^S [E/mol]	0.9 ± 0.1	7 ± 3	6 ± 2	11 ± 5
10 ² Φ^T [E/mol]	15 ± 3	14 ± 2	4 ± 1	14 ± 3

[a] Daten entnommen aus [2]. [b] Aus ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für 37°C berechnet.

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Dioxetane 3 und der Carbonate 4. ¹H-NMR: 200 MHz, in CDCl₃. ¹³C-NMR: 50 MHz, in CDCl₃ (Ausnahme 3b: 100 MHz). Zur Numerierung von 3c und 4c siehe 1.

3a: 64% gelbes Öl. - ¹H-NMR (0°C): δ = 1.49 (s; 3 H, CH₃), 1.56 (s; 3 H, CH₃), 1.71 (s; 3 H, CH₃), 4.73 (d, J = 11.1 Hz; 1 H, CH₂), 4.86 (d, J = 11.1 Hz; 1 H, CH₂), 6.84 (d, J = 2.1 Hz; 1 H, 3-H), 7.12-7.28 (m; 2 H, 4-H, 5-H), 7.52 (dd, J = 7.6 Hz, 1.3 Hz; 1 H, 6-H), 7.65 (d, J = 2.1 Hz; 1 H, 2-H). - ¹³C-NMR (0°C): δ = 17.97 (q; CH₃), 22.25 (q; CH₃), 23.96 (q; CH₃), 70.14 (t; CH₂), 88.65 (s; C-OO), 89.23 (s; C-OO), 107.08 (d; C-3), 116.62 (d; C-4), 119.51 (d; C-6), 123.23 (d; C-5), 130.14 (s; C-3a), 135.53 (s; C-7), 145.42 (s; C-7a), 145.61 (d; C-2), 152.73 (s; C-Carbonat)

3b: 26%, farbloses Öl. - ¹H-NMR (0°C): δ = 1.51 (s; 3 H, CH₃), 1.58 (s; 3 H, CH₃), 1.70 (s; 3 H, CH₃), 4.68 (d, J = 11.2 Hz; 1 H, CH₂), 4.91 (d, J = 11.2 Hz; 1 H, CH₂), 6.44 (d, J = 9.6 Hz; 1 H, 3-H), 7.23-7.47 (m; 3 H, Aryl-H), 7.72 (d, J = 9.6 Hz; 1 H, 4-H). - ¹³C-NMR (0°C): δ = 17.98 (q; CH₃), 22.30 (q; CH₃), 23.98 (q; CH₃), 70.34 (t; CH₂), 88.72 (s; C-OO), 89.30 (s; C-OO), 117.35 (d; C-3), 120.20 (s; C-4a), 124.34 (d), 124.85 (d), 125.92 (d), 137.65 (s; C-8a), 143.16 (d; C-4), 145.60 (s; C-Carbonat), 159.15 (s; C-2)

3c: 35%, farblose Nadeln, Fp = 129-131°C (Zers.). (Ether/Petrolether (30-50°C)). - ¹H-NMR (0°C): δ = 1.54 (s; 3 H, CH₃), 1.62 (s; 3 H, CH₃), 1.75 (s; 3 H, CH₃), 4.76 (d, J = 11.1 Hz; 1 H, CH₂), 4.97 (d, J = 11.1 Hz; 1 H, CH₂), 6.41 (d, J = 9.7 Hz; 1 H, 6-H), 6.89 (d, J = 2.2 Hz; 1 H, 3-H), 7.63 (s; 1 H, 4-H), 7.73 (d, J = 2.2 Hz; 1 H, 2-H), 7.83 (d, J = 9.7 Hz; 1 H, 5-H). - ¹³C-NMR (0°C): δ = 18.02 (q; CH₃), 22.33 (q; CH₃), 23.98 (q; CH₃), 70.66 (t; CH₂), 72.07 (s), 88.68 (s; C-OO), 89.39 (s; C-OO), 106.93 (d; C-3), 115.00 (d; C-4), 116.17 (s), 117.54 (d; C-6), 123.06 (s), 125.96 (s), 143.48 (s), 143.97 (d; C-5), 147.44 (d; C-2), 147.84 (s), 152.02 (s; C-Carbonat), 159.59 (s; C-7)

4a: 62%, farbloses Öl. - ¹H-NMR: δ = 2.24 (s; 3 H, CH₃), 4.81 (s; 2 H, CH₂), 6.81 (d; J = 2.2 Hz; 1 H, 3-H), 7.23 (m; 2 H, 4-H und 5-H), 7.50 (dd, J = 6.8 Hz, 2.0 Hz; 1 H, 6-H), 7.65 (d, J = 2.2 Hz; 1 H, 2-H). - ¹³C-NMR: δ = 25.99 (q), 71.65 (t), 107.04 (dd; C-3), 116.76 (d; C-4), 119.48 (d; C-6), 123.26 (d; C-5), 130.29 (s; C-3a), 135.48 (s; C-7), 145.69 (dd; C-2), 152.73 (s; C-Carbonat), 200.69 (s; C-Carbonyl)

4b: 25%, farblose Rhomboeder, Fp = 134-135°C (Ether/Petrolether (30-50°C)). - ¹H-NMR: δ = 2.27 (s; 3 H, CH₃), 4.82 (s; 2 H, CH₂), 6.45 (d, J = 9.6 Hz; 1 H, 3-H), 7.24-7.47 (m, 3 H, Aryl-H), 7.74 (d, J = 9.6 Hz; 1 H, 4-H). - ¹³C-NMR: δ = 26.07 (q; CH₃), 71.92 (t; CH₂), 117.43 (d; C-3), 120.31 (s; C-4a), 124.28 (d), 124.79 (d), 125.86 (d), 137.89 (s; C-8a), 143.02 (d; C-4), 145.78 (s), 152.48 (s; C-Carbonat), 158.97 (s; C-2), 200.81 (s; C-Carbonyl)

4c: 35%, farblose Nadeln, Fp = 145-147°C (Ether). - ¹H-NMR: δ = 2.31 (s; 3 H, CH₃), 4.85 (s; 2 H, CH₂), 6.38 (d, J = 9.7 Hz; 1 H, 6-H), 6.87 (d, J = 2.2 Hz; 1 H, 3-H), 7.60 (s; 1 H, 4-H), 7.73 (d, J = 2.2 Hz; 1 H, 2-H), 7.79 (d, J = 9.7 Hz; 1 H, 5-H). - ¹³C-NMR: δ = 26.15 (q; CH₃), 72.18 (t; CH₂), 106.90 (d; C-3), 115.11 (d; C-4), 116.30 (s), 117.52 (d; C-6), 126.07 (s), 143.65 (s), 143.83 (d; C-5), 147.57 (d; C-2), 148.00 (s), 152.02 (s; C-Carbonat), 159.37 (s; C-7), 200.93 (s; C-Carbonyl)

ihrer Stabilität auch kaum vom Dioxetan 2 und dessen Vorstufe Hydroxymethyl(trimethyl)-1,2-dioxetan 5^[2a,7].

Die Anregungsausbeuten der Dioxetane 3a-c (Tabelle 1) wurden mittels Stern-Volmer-Kinetik photometrisch bestimmt (9,10-Diphenylanthracen für Singulettausbeute und 9,10-Dibromanthracen für Triplettausbeute^[8]). Bei 3a-c

sind wie bei 5 die triplettangeregten Carbonylprodukte um Zehnerpotenzen bevorzugt. Während 3a, b annähernd die gleichen Triplettausbeuten wie 5 liefern, ist die des Psoralen-substituierten Dioxetans 3c erheblich geringer. Die niedrigere Triplettausbeute (ca. 4%) von 3c sollte aber noch für eine photo-gentoxische Wirkung genügen.

Eingegangen am 6. April,
veränderte Fassung am 13. Mai 1987 [Z 2181]

- [1] G. Rodighiero, F. Dall'Aqua, M. A. Pathak in K. C. Smith (Hrsg.): *Topics in Photomedicine*, Plenum Press, New York 1984.
- [2] a) W. Adam, A. Beinbauer, B. Epe, R. Fuchs, A. Griesbeck, H. Hauer, P. Mützel, L. Nassi, D. Schiffmann, D. Wild in T. Friedberg, F. Oesch (Hrsg.): *Primary Changes and Control Factors in Carcinogenesis*, Deutscher Fachschriften-Verlag, Wiesbaden 1986, S. 64-67; b) L. Nassi, D. Schiffmann, W. Adam, R. Fuchs, A. Favre, *Mutation Res.*, im Druck.
- [3] W. Adam, G. Cilento, *Angew. Chem.* 95 (1983) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 529.
- [4] a) W. Adam, V. Bhushan, T. Dirnberger, R. Fuchs, *Synthesis* 1986, 330; b) W. Adam, V. Bhushan, R. Fuchs, U. Kirchgäßner, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [5] Außer durch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (Tabelle 2) wurden die Verbindungen durch Elementaranalysen (C, H ± 0.30) sowie IR- und Massenspektren charakterisiert.
- [6] W. Adam, K. Zinner in W. Adam, G. Cilento (Hrsg.): *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Academic Press, New York 1982, Kap. 5.
- [7] A. Beinbauer, unveröffentlicht.
- [8] Kapitel 4 in [6].

Cer(IV)-katalysierter Eielektronen-Transfer (SET) von Acenaphthen und 1,4-Dihydronaphtho-[1,8-de][1,2]diazepin: Chemischer Nachweis unterschiedlicher Radikalkationen**

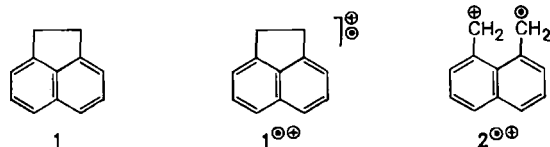
Von Waldemar Adam*, Alicia Casado und Miguel A. Miranda

Daß das Radikalkation von Acenaphthen 1 eher naphthalinähnlich (Struktur 1[⊕]) als benzyllisch ist (Struktur 2[⊕]), wurde durch ESR- und Elektronenspektren überzeugend demonstriert^[1]. Allerdings blieb die Frage offen, ob sich diese Strukturen schnell ineinander umwandeln oder ob sie durch eine so hohe Energiebarriere getrennt sind,

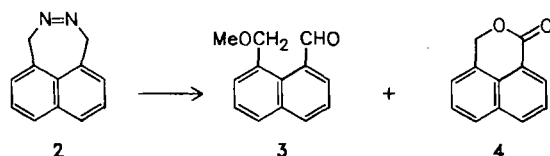
[*] Prof. Dr. W. Adam, A. Casado
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Prof. Dr. M. A. Miranda
Department of Organic Chemistry,
Faculty of Pharmacy
University of Valencia, E-46010 Valencia (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde durch Stipendien der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (M. A. M.) und des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (A. C.) sowie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

daß jede Struktur ihr eigenes chemisches Schicksal hat. Da die gegenseitige Umwandlung von $1^{\oplus\oplus}$ und $2^{\oplus\oplus}$ eine „ σ - π -Kreuzung“ erfordert, wird das letztgenannte Verhalten erwartet. Wir fanden nun, daß die unabhängig erzeugten Radikalkationen $1^{\oplus\oplus}$ und $2^{\oplus\oplus}$ in der Tat diskrete Spezies mit charakteristischen Reaktionen sind.



Das Azoalkan **2**^[2] wurde bei 20°C mit Cer(IV)-ammonitrat in sauerstoffgesättigtem 80proz. wäßrigem Methanol oxidiert. Diese Mischung ist ein wirkungsvolles Reagens für den Einelektronen-Transfer (SET), das sich bei der Abspaltung von Stickstoff aus Azoalkanen^[3] und der Spaltung von CC-Bindungen in 1,2-Diarylethanen^[4] über die entsprechenden Radikalkationen bewährte. Innerhalb von 5 min war der Stickstoff aus **2** quantitativ entfernt, und durch Säulenchromatographie an Silicagel ließen sich der neue Aldehyd **3**^[5] in 25% und das Lacton **4**^[6]

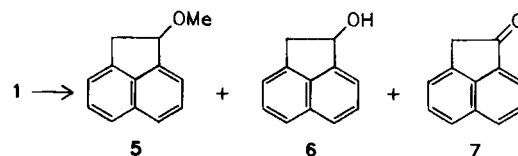


in 18% Ausbeute isolieren. Bemerkenswerterweise waren nur Spuren von Acenaphthen-Derivaten nachweisbar. Darüber hinaus ergab die durch Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (TPT) sensibilisierte Photolyse des Azoalkans **2** in diesem Fall ausschließlich das tautomere Hydrazon. Vor kurzem wurde gezeigt, daß diese Methode bei cyclischen Azoalkanen zur Stickstoffabspaltung über Radikalkationen führt^[7].

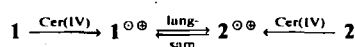
Um die Bildung der Produkte **3** und **4** zu erklären, wird postuliert, daß das benzyliche Radikalkation $2^{\oplus\oplus}$ beteiligt ist. $2^{\oplus\oplus}$ ergibt beim Abfangen mit Methanol und molekularem Sauerstoff den Methoxyaldehyd **3**; beim Abfangen mit Wasser und anschließender Oxidation entsteht zuerst der Hydroxyaldehyd, der über das Halbacetal zum Lacton **4** weiteroxidiert wird. Die durch Cer(IV) katalysierte^[4] und durch 1,4-Naphthalindicarbonitril photosensibilisierte^[8] Oxidation von 1,2-Diarylethanen verläuft ähnlich, nur wird im resultierenden Radikalkation die zentrale CC-Bindung geöffnet, denn es werden Abfangprodukte eines Benzylkations und eines Benzylradikals erhalten.

Oxidierte man Acenaphthen **1** unter den gleichen SET-Bedingungen wie **2**, entstanden der Methylether **5** in 14%, der Alkohol **6** in 12% und das Keton **7** in 59% Ausbeute. Diese Produkte wurden durch Vergleich ihrer DC-Retentionszeiten und ihrer spektralen Daten mit denen von authentischem Material identifiziert. Es liegt auf der Hand, daß die Produkte vom naphthalinähnlichen Radikalkation $1^{\oplus\oplus}$ abgeleitet sind^[1], das zum Acenaphthyl-Radikal deprotoniert wird. Anschließende Autooxidation ergibt das Keton **7**. Die Weiteroxidation von $1^{\oplus\oplus}$ kann auch zum Acenaphthyl-Kation führen, das durch Methanol oder

Wasser nucleophil zu **5** bzw. **6** abgefangen wird. Ringöffnungsprodukte wie **3** und **4** waren nur in Spuren nachweisbar.



Diese Dichotomie im chemischen Verhalten von Acenaphthen **1** und dem Azoalkan **2** bei der Cer(IV)-katalysierten SET-Oxidation spricht für die Bildung der strukturell unterschiedlichen Radikalkationen $1^{\oplus\oplus}$ bzw. $2^{\oplus\oplus}$ vom



Naphthalin- bzw. vom Benzyltyp. Die beiden Spezies müssen durch eine beträchtliche Energiebarriere ($E_a \geq 20$ kcal/mol) getrennt sein, denn andernfalls wären keine unterschiedlichen Reaktionen zu beobachten. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, da die Spaltung von CC-Bindungen in Radikalkationen aus Diarylethanen^[4] und in neuerer Zeit auch aus Benzhydryl-Derivaten^[9] wohlbekannt ist. In diesen flexiblen acyclischen Radikalkationen kann sich die zu spaltende σ -Bindung jedoch so zur aromatischen Einheit anordnen, daß resonanzstabilisierte Benzyl- oder Benzhydrylradikale und entsprechende Kationen entstehen. Im starren naphthalinähnlichen Radikalkation $1^{\oplus\oplus}$ ist die σ -Bindung in der Ebene des aromatischen Systems fixiert. Somit können die Orbitale der sich entwickelnden benzylichen Zentren und des aromatischen Systems nur dann überlappen und das benzyliche Radikalkation $2^{\oplus\oplus}$ bilden, wenn die σ -Bindung vorher weitgehend gespalten ist. Wir nehmen an, daß eine solche σ - π -Kreuzung^[10] Ursache dafür ist, daß die Valenzisomerisierung $1^{\oplus\oplus} \rightleftharpoons 2^{\oplus\oplus}$ auf der chemischen Zeitskala langsam ist. Ähnliche Fälle bei photochemischen Umwandlungen matrixisolierter Spezies sind eingehend untersucht worden^[11].

Eingegangen am 8. April,
ergänzte Fassung am 13. Mai 1987 [Z. 2187]

- [1] A. C. Buchanan III, R. Livingston, A. S. Dworkin, G. P. Smith, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 423; T. Shida, S. Iwata, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3473; L. Andrews, R. S. Friedman, B. J. Kelsall, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4550.
- [2] M. Gisin, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 2273.
- [3] J. Martelli, R. Grée, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 355; H. Abdallah, R. Grée, R. Carrié, *Can. J. Chem.* **63** (1985) 3031; A. K. M. M. Hoque, A. C. Kovelesky, W.-K. Lee, H. J. Shine, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5655.
- [4] W. S. Trahanovsky, D. W. Brixius, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6778; I. P. Beletskaya, D. I. Makhon'kov, *Russ. Chem. Rev.* **50** (1981) 534.
- [5] **3**, farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 10.4 (s; 1 H), 8.10–7.20 (m; 6 H), 4.73 (s; 2 H), 3.37 (s; 3 H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 50 MHz): δ = 192.1 (d), 143.5 (s), 135.0 (s), 134.6 (s), 131.4 (d), 130.9 (s), 128.3 (d), 128.0 (d), 123.9 (d), 121.4 (d), 121.0 (d), 70.9 (t), 55.5 (q).
- [6] J. Cason, D. M. Lynch, A. Weiss, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1944.
- [7] a) W. Adam, M. Dörr, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1570; b) S. C. Blackstock, J. K. Kochi, *ibid.* **109** (1987) 2484.
- [8] L. W. Reichel, G. W. Griffin, A. J. Müller, P. K. Das, S. N. Ege, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 424.
- [9] A. Okamoto, M. S. Snow, D. R. Arnold, *Tetrahedron* **42** (1986) 6175.
- [10] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 41; E. M. Evleth, P. M. Horowitz, T. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7948.
- [11] T. Shida, E. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 180.