

Neuartige Reaktionen von disubstituierten 1,2-Dioxetanen mit Olefinen als π -Nucleophile: Cycloadditionen über 1,6-Dipole**

Von Waldemar Adam*, Simone Andler und Markus Heil

1,2-Dioxetane sind aufgrund ihrer Eigenschaft, als effiziente Quelle für angeregte Carbonylverbindungen zu dienen, seit ca. zwanzig Jahren Gegenstand intensiver Forschung^[1]. Allerdings war bisher außer der monomolekularen Fragmentierung in angeregte Carbonylverbindungen nur wenig über chemische Transformationen dieser gespannten Peroxide bekannt. Die Reaktion mit Phosphanen^[2] war eine der ersten Umsetzungen von 1,2-Dioxetanen mit Heteroatom-Nucleophilen. Sie führt nach intermediärer Bildung eines Insertionsproduktes unter thermischer Phosphanoxidabspaltung zum Epoxid. Auch mit Sulfiden^[3] entstehen Epoxide, während Lithiumaluminiumhydrid^[4], Thiole^[5] und biologisch relevante Reduktanten^[6], wie Ascorbinsäure oder NADH, 1,2-Dioxetane zu 1,2-Diolen reduzieren. Hingegen ist über die Reaktionen von Dioxetanen mit π -Nucleophilen wie Olefinen nichts bekannt, obwohl solche Umsetzungen mit cyclischen Acylperoxiden^[7] untersucht sind. Hier berichten wir über die Cycloadditionen von 3,3-disubstituierten 1,2-Dioxetanen **1** an elektronenreiche Olefine **2**, die – abhängig von der Olefinstruktur und dem Solvens – zu ungewöhnlichen Produkten führen (Schema 1, Tabelle 1).

Das Dioxetan **1a** wurde wie beschrieben^[8] synthetisiert. Die bisher unbekannten halogensubstituierten Derivate **1b, c**^[9] wurden analog nach der üblichen Kopecky-Methode^[4] aus den entsprechenden Olefinen über die Bromhydroperoxide dargestellt.

Bei den Reaktionen von Dioxetan **1c** mit Tetraethoxyethen **2a** und 1,4-Dioxen **2b**, elektronenreichen Olefinen ohne allylständigen Wasserstoff, wurden durch Einschub in die Peroxidbindung die Dioxanderivate **3** (Schema 1) in

guten Ausbeuten erhalten; Spaltung des Dioxetans in Carbonylprodukte fand nur im geringen Ausmaß statt (Tabelle 1), und Epoxide wurden nicht gefunden. Das feuchtigkeitsempfindliche Orthoesterderivat **3a** ($F_p = 47-48^\circ\text{C}$) zeigte im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 63 MHz) charakteristische Singulets bei $\delta = 108.8$ und 109.4 für die Orthoester-Kohlenstoffatome. Das Cycloaddukt **3b** aus Dioxetan **1c** und 1,4-Dioxen **2b** trat ausschließlich als *cis*-verknüpftes Isomer auf (Kopplung zwischen den Acetal-H-Atomen: $J = 1.6$ Hz) und wurde als Diastereomerengemisch (52:48) isoliert. Im Gegensatz dazu führte das 2,3-dimethylsubstituierte Benzo-1,4-dioxen **2c** mit dem Dioxetan **1c** zum En-Produkt **4a** als Hauptprodukt (zwei Diastereomere, 59:41); zusätzlich wurde ω -Bromacetophenon aus **1c** als Spaltprodukt gefunden (Tabelle 1). Epoxide sowie Cycloaddukte **3** wurden nicht beobachtet.

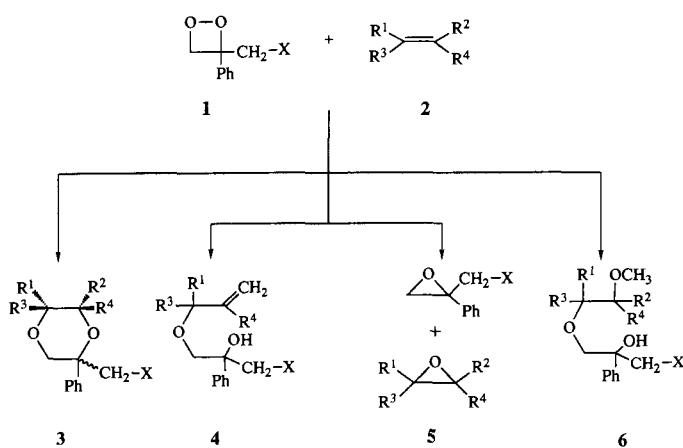
Tabelle 1. Umsetzungen von Dioxetan **1c** [a] mit Olefinen.

Olefin	Reaktionsbedingungen			Produktverteilung [%][b]		
	Solvans	T [°C]	t [h]	Addukt[e]	Epoxid[d]	Keton[e]
2a	CH_2Cl_2	-30	0.5	3a : 83 (74)	0	17
2b	CH_2Cl_2	-20	1	3b : 78 (59) ($dr = 52:48$)	0	22
2c	CH_2Cl_2	-20	2	4a : 78 (38) ($dr = 59:41$)	0	22
2d	CH_2Cl_2	-20	8	4b : 80 (65) ($dr = 77:23$)	4	16
2e	CH_2Cl_2	-10	2	4c : 73 (58)	6	21
2e	CH_3OH	-20	1	4c : 10 6 : 84 (73)	0	6

[a] Reaktionen von **1a, b** mit 2,3-Dimethyl-2-buten siehe Lit. [13]. [b] Durch ^1H -NMR-Spektroskopie (250 MHz) bestimmt, bezogen auf das Dioxetan bei 100% Umsatz; Massenbilanz > 90%. [c] Die Addukte wurden durch Säulenchromatographie isoliert, die Ausbeuten sind in Klammern angegeben; dr = Diastereomerenverhältnis. [d] 2-Brommethyl-2-phenyloxiran. [e] ω -Bromacetophenon wurde nicht isoliert, sondern anhand der ^1H -NMR-Signale identifiziert.

Analog reagierten 1,2-Dimethylcyclopenten **2d** und 2,3-Dimethyl-2-buten **2e** mit Dioxetan **1c** größtenteils zu den entsprechenden En-Produkten, nämlich den β -Methylen- β' -hydroxyethern **4b, c**; für das En-Produkt aus 1,2-Dimethylcyclopenten wurden zwei Diastereomere (77:23) gefunden. Daneben trat eine Spaltung in Carbonylverbindungen ein, Cycloaddukte **3** wurden nicht beobachtet; jedoch wurden ^1H -NMR-spektroskopisch zusätzlich das aus dem Dioxetan gebildete Epoxid 2-Brommethyl-2-phenyloxiran sowie 1,2-Dimethyl-1,2-epoxycyclopentan **5a**^[11a] bzw. 2,3-Dimethyl-2,3-epoxybutan **5b**^[11b] nachgewiesen (Tabelle 1). Aus den Dioxetanen **1a, b** und 2,3-Dimethyl-2-buten **2e** resultierten ebenfalls die jeweiligen En-Produkte **4d, e** als Hauptprodukte neben den entsprechenden Epoxiden^[12]; auch wurden beachtliche Anteile an Ketonen als Spaltprodukte der Dioxetane erhalten. Wurde die Reaktion von **2e** und Dioxetan **1c** in Methanol durchgeführt, so entstand überwiegend der Hydroxyether **6**; lediglich ca. 10% des En-Produkts **4c** wurden gebildet.

Die Beobachtung der Cycloaddukte **3**, der En-Produkte **4** und des Methanol-Absangproduktes **6** lässt am zweistufigen Charakter der Reaktion zwischen Dioxetanen **1** und Olefinen kaum einen Zweifel. Bona-fide-Zwischenstufe ist der 1,6-Dipol **7**, stabilisiert durch die epoxidische Valenzisomeren-Struktur **7'**, die durch Angriff des π -Nucleophils auf die Peroxidbindung des Dioxetans gebildet wird. Alle Produkte lassen sich überzeugend über diese dipolare Zwischenstufe erklären. Wenn das Carbenium-Zentrum keine Methylgruppen trägt, z. B. bei den Primärprodukten aus Dioxetan und Tetraethoxyethen **2a** oder 1,4-Dioxen **2b**, führt der 1,6-Dipol

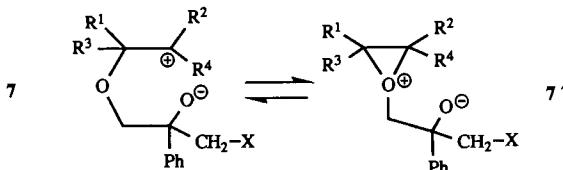


Schema 1. **1a**: $X = \text{H}$; **1b**: $X = \text{Cl}$; **1c**: $X = \text{Br}$; **2a**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{OEt}$; **2b**: $R^1 + R^2 = -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $R^3 = R^4 = \text{H}$; **2c**: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 + R^4 = o\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O}-$; **2d**: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 + R^4 = (\text{CH}_2)_3$; **2e**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$; **3a**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{OEt}$, $X = \text{Br}$; **3b**: $R^1 + R^2 = -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $R^3 = R^4 = \text{H}$, $X = \text{Br}$; **4a**: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^3 + R^4 = (\text{CH}_2)_3$, $X = \text{Br}$; **4c**: $R^1 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$, $X = \text{Br}$; **4d**: $R^1 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$, $X = \text{H}$; **4e**: $R^1 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$, $X = \text{Cl}$; **5a**: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 + R^4 = (\text{CH}_2)_3$; **5b**: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$, $X = \text{Br}$.

[*] Prof. Dr. W. Adam, S. Andler, Dipl.-Chem. M. Heil

Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 172 „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“) und der Wilhelm-Sander-Stiftung gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Saalfrank, Erlangen, für Tetraethoxyethen.

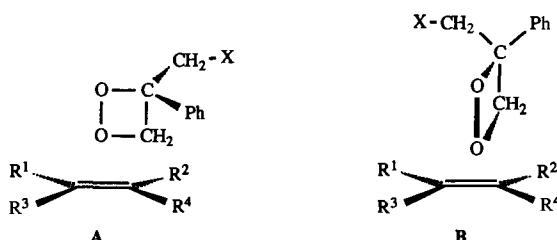


pol 7 unter Cyclisierung zu den Cycloaddukten 3 (Schema 1). Trägt das Carbenium-Zentrum aber Methylgruppen, z. B. bei den Zwischenstufen der Reaktionen mit 2,3-Dimethylbenzo-1,4-dioxen, 1,2-Dimethylcyclopenten und 2,3-Dimethyl-2-but-en, dann entsteht ausschließlich unter H-Abstraktion das En-Produkt 4. In Gegenwart von Methanol wird der 1,6-Dipol als Hydroxyether 6 abgefangen.

Bei den halogensubstituierten Dioxetanen 1b und 1c bestünde für den 1,6-Dipol alternativ zur Protonenabspaltung die Möglichkeit unter Halogenidabspaltung ein terminales Epoxid zu bilden, jedoch wurde ein derartiges Produkt nicht nachgewiesen. Halogenidabspaltung scheint energetisch ungünstiger als Deprotonierung, denn im ersten Fall würde ein Ionenpaar entstehen, während sich im zweiten in einem Schritt unter Auslösung der Ladungen im Dipol 7 direkt das stabile Endprodukt 4 bildet.

Es bleibt noch, die Entstehung der Nebenprodukte zu erklären. Epoxid 5 und das aus dem Dioxetan gebildete Epoxid werden aus der epoxidartigen Zwischenstufe 7 durch nucleophilen Angriff auf die Methylenposition des Dioxetanteils erzeugt. Die Spaltprodukte ω -Bromacetophenon und Formaldehyd sprechen für eine katalytische Zersetzung des Dioxetans 1, deren Ursprung möglicherweise durch Fragmentierung des 1,6-Dipols 7 unter Rückbildung des Olefins zu deuten ist.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich 3,3-disubstituierte 1,2-Dioxetane in ihrer Reaktivität gegenüber π -Elektronendonoren wesentlich von den tetrasubstituierten Analoga unterscheiden. So beobachtet man beispielsweise in der Reaktion von Tetramethyl-dioxetan mit elektronenreichen Olefinen anstatt Cycloadditionen (Schema 1) ausschließlich Fragmentierung in Carbonylverbindungen. Diese Tatsache läßt sich aus der Betrachtung der möglichen Übergangszustände A und B des Dioxetans an das Olefin herleiten.



ten. Bei Bevorzugung der Annäherung, wie A sie erfordert, sollte die sterische Hinderung bei 3,3-disubstituierten Dioxetanen wesentlich geringer als bei tetrasubstituierten Dioxetanen sein. Eine gründliche theoretische Untersuchung dieser neuartigen Reaktionen ist vonnöten.

Eingegangen am 30. April 1991 [Z 4602]

CAS-Registry-Nummern:

1c, 136132-07-5; 2a, 40923-93-1; 2b, 543-75-9; 2c, 79792-92-0; 2d, 765-47-9; 2e, 563-79-1; 3a, 136132-01-9; 3b (Isomer 1), 136132-02-0; 3b (Isomer 2), 136132-08-6; 4a (Isomer 1), 136132-03-1; 4a (Isomer 2), 136132-09-7; 4b (Isomer 1), 136132-04-2; 4b (Isomer 2), 136132-10-0; 4c, 136132-05-3; 6, 136132-06-4; ω -Bromacetophenon, 70-11-1.

[1] a) G. Cilento, W. Adam, *Photochem. Photobiol.* 48 (1988) 361; b) W. Adam, T. Mosandl, C. R. Saha-Möller in W. Ando (Hrsg.): *Organic Peroxides*, Wiley, Chichester, England, im Druck.

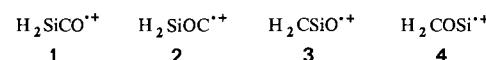
[2] P. D. Bartlett, M. E. Landis, M. J. Shapiro, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1661.

- [3] a) H. H. Wasserman, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 905; b) W. Adam, L. Hadjiarapoglou, T. Mosandl, C. R. Saha-Möller, D. Wild, *Angew. Chem. 103* (1991) 187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1991) 200; F. Vargas, *Dissertation*, Universität Würzburg 1989.
- [4] K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J.-Y. Ding, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1103.
- [5] W. Adam, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, D. Wild, *Angew. Chem. 100* (1988) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 249.
- [6] W. Adam, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, D. Wild, *Free Radical Res. Commun.* 5 (1989) 253.
- [7] a) F. D. Greene, W. W. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3433; b) W. Adam, A. Griesbeck, D. Kappes, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4479.
- [8] M. A. Umbreit, E. H. White, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 479.
- [9] Das Dioxetan 1b wurde aus 3-Chlor-2-phenyl-1-propen [10a] zu 27% ($F_p = 31-33^\circ\text{C}$) und 1c aus 3-Brom-2-phenyl-1-propen [10b] zu 27% ($F_p = 58-59^\circ\text{C}$) erhalten.
- [10] a) H. E. Zimmerman, R. A. Bunce, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3377; b) J. M. Mulzer, G. Brüntrup, U. Kühl, G. Hartz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3453.
- [11] a) L. E. Friedrich, R. A. Fazio, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5783; b) E. L. Eliel, M. N. Reric, *ibid.* 82 (1960) 1362.
- [12] a) 2-Methyl-2-phenyloxiran: F. Francesco, F. Pizzo, R. Germani, G. Saveli, *Org. Prep. Proced. Int.* 21 (1989) 757; b) 2-Chlormethyl-2-phenyloxiran: J. Barluenga, J. L. Fernandez-Simon, J. M. Concellon, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 77.
- [13] Aus dem Dioxetan 1a wurden mit 2,3-Dimethyl-2-but-en in CH_2Cl_2 bei -20°C 44% En-Produkt 4d, 20% 2-Methyl-2-phenyloxiran und 36% Acetophenon gebildet, und aus dem Dioxetan 1b wurden unter gleichen Bedingungen 72% En-Produkt 4e, 1% 2-Chlormethyl-2-phenyl-oxiran und 28% ω -Chloracetophenon erhalten.

Radikalkationen von Silaketen und einige $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ -Isomere, eine ab-initio-MO-Untersuchung **

Von Jan Hrušák, Ragampeta Srinivas, Diethard K. Böhme und Helmut Schwarz*

Bei systematischen Untersuchungen^[1] zur Gasphasenchemie ungesättigter Siliciumverbindungen haben wir kürzlich durch Elektronenstoßionisation von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ein Radikalkation der Elementzusammensetzung $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ erzeugt^[2]. Während in analogen Fällen^[1] die Konnektivität von Ionen durch Anwendung der Tandem-Massenspektrometrie abgeleitet werden konnte, entzog sich das aus $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ erzeugte Ion $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ einer zweifelsfreien Charakterisierung. Die Analyse der Stoßaktivierungsspektren wies auf das Vorliegen mehrerer Strukturen, wie 1 und 4, hin, und ab-initio-MO-Berechnungen lieferten eine an Isomeren reiche Hyperfläche. Von den im Zusammenhang mit dem Experiment interessierenden Ionen werden hier die Isomere 1–4 vorgestellt, die sowohl ungewöhnliche Strukturde-



[*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Dr. J. Hrušák

Institut für Makromolekulare Chemie
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften
Heyrovsky-Platz 2, CS-16202 Prag (Tschechoslowakei)

Dr. R. Srinivas

Council of Scientific and Industrial Research
Indian Institute of Chemical Technology
Hyderabad (AP) 500 007 (Indien)

Prof. D. K. Böhme

Department of Chemistry and
Centre for Research in Earth and Space Science
York University
North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. Srinivas dankt dem DAAD für ein Stipendium und D. K. Böhme der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Humboldt Senior Award.