

Reinhard W. Hoffmann\*) und Hans Jürgen Luthardt

## Thermolyse und Photolyse von $\Delta^3$ -1.3.4-Oxdiazolinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

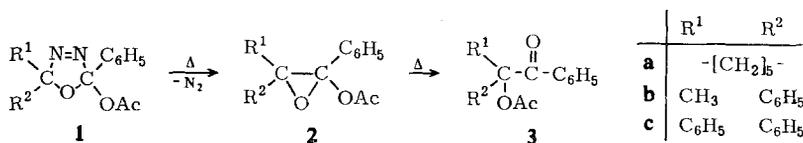
(Eingegangen am 22. Mai 1968)

Die 2-Acetoxy-2-phenyl- $\Delta^3$ -1.3.4-oxdiazoline **1** spalten bei  $-20$  bis  $+50^\circ$  quantitativ Stickstoff ab unter Bildung von 2-Acetoxy-2-phenyl-oxirane **2**, die thermisch oder säurekatalysiert in  $\alpha$ -Acetoxy-ketone **3** umgelagert werden können. Die bei der Spaltung von **1** intermediär auftretenden Carbonyl-ylide **6** lassen sich in einer Cycloaddition, z. B. an Norbornadien, abfangen. Während die Photolyse von **1b** die gleichen Produkte wie die Thermolyse ergibt, führt die Photolyse von **1a** u. a. zu Carbenacyclohexan und dem gemischten Anhydrid **10** aus Benzoe- und Essigsäure.

In der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Darstellung mehrerer 2-Acetoxy-2-phenyl- $\Delta^3$ -1.3.4-oxdiazoline geschildert. Hier berichten wir über deren thermisches und photochemisches Verhalten.

### Bildung von Epoxyacetaten durch Thermolyse von $\Delta^3$ -1.3.4-Oxdiazolinen

Zur thermischen Spaltung des einzigen bisher untersuchten  $\Delta^3$ -1.3.4-Oxdiazolins in ein Epoxid und Stickstoff<sup>2)</sup> benötigt man, ähnlich wie zur Thermolyse der  $\Delta^1$ -Pyrazoline<sup>3)</sup>, Temperaturen von  $150^\circ$ . Dagegen gelingt diese Spaltung bei den 2-Acetoxy-2-phenyl- $\Delta^3$ -1.3.4-oxdiazolinen unter auffallend milden Bedingungen: So verliert **1a** bereits bei  $50^\circ$  quantitativ seinen Stickstoff<sup>4)</sup>.



Wie bei den  $\Delta^1$ -Pyrazolinen<sup>5)</sup> läßt sich die Zersetzungstemperatur durch Phenylsubstitution in der 5-Stellung weiter erniedrigen. So wandelte sich **1c** schon beim Versuch seiner Darstellung unterhalb von  $0^\circ$  in das Epoxyacetat **2c** um<sup>6)</sup>, das durch

\*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt.

1) R. W. Hoffmann und H. J. Luthardt, Chem. Ber. 101, 3851 (1968), vorstehend.

2) N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan und J. L. Knunyants, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 155, 833 (1964), C. A. 60, 15725 (1964).

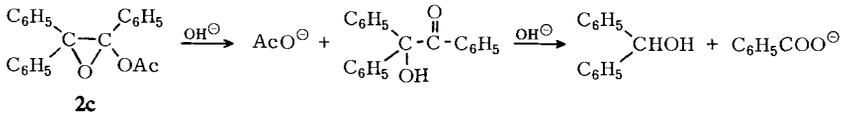
3) R. J. Crawford und A. Mishra, J. Amer. chem. Soc. 88, 3963 (1966), dort weitere Literatur.

4) Vorläufige Mitteil.: R. W. Hoffmann und H. J. Luthardt, Tetrahedron Letters [London] 1966, 411.

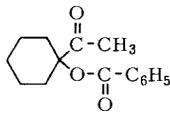
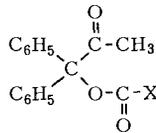
5) C. G. Overberger, N. Weinshenker und J. P. Anselme, J. Amer. chem. Soc. 86, 5364 (1964); C. G. Overberger, R. E. Zangaro und J. P. Anselme, J. org. Chemistry 31, 2046 (1966).

6) Vgl. auch W. A. F. Gladstone und R. O. C. Norman, J. chem. Soc. [London] C 1966, 1531.

alkalische Verseifung zu Benzhydrol (90%), Essigsäure (97%) und Benzoesäure (99%) charakterisiert wurde. Bei der sauren Verseifung von **2c** erhielt man  $\alpha$ -Phenyl-benzoin.



Das Oxidiazolin **1b** spaltet bereits bei Raumtemperatur in mehreren Stunden Stickstoff ab zum Epoxyacetat **2b**, das durch Verseifung zu  $\alpha$ -Methyl-benzoin (70%) charakterisiert wurde. Die Epoxyacetate **2**, die wegen ihrer ausgeprägten Säureempfindlichkeit nicht aus Persäuren und Enolacetaten zugänglich sind<sup>7)</sup>, lagern sich sowohl bei der Einwirkung von Kieselgel als auch beim Erhitzen glatt in die  $\alpha$ -Ketoacetate **3** um<sup>8)</sup>, die wiederum durch Verseifung charakterisiert wurden. Diese thermische Umlagerung tritt bei aliphatisch substituierten Epoxyacetaten so leicht ein<sup>9)</sup>, daß sich **2a** bei der Stickstoffabspaltung aus **1a** nicht mehr fassen ließ. Vielmehr erhielt man ein Gemisch zweier isomerer Substanzen  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , aus dem sich die Hauptkomponente **3a** durch Chromatographie abtrennen und an Hand eines Vergleichspräparates identifizieren ließ. Beim Verseifen des Zweistoff-Gemischs erhielt man zu 80% eine Mischung aus Essigsäure und Benzoesäure im Verhältnis 6.5:1. Möglicherweise dürfte die zweite Komponente das 1-Acetyl-cyclohexylbenzoat (**4a**) sein.

**4a****5a:** X =  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **b:** X =  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 

Da der Mechanismus der Umlagerung **2**  $\rightarrow$  **3** noch nicht vollständig geklärt ist<sup>8)</sup>, bleibt es vorerst offen, auf welchem Weg **4a** aus **1a** gebildet wird. Bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Benzophenon-diäthylsemicarbazon<sup>10)</sup> und -äthoxycarbonylhydrazon<sup>11)</sup> erhielt man die Verbindungen **5a**, **b**, die in ihrer Struktur der Substanz **4a** entsprechen. Da **4a** aus einem  $\Delta^3$ -1.3.4-Oxidiazolin (**1a**) entsteht, könnten auch die Verbindungen **5** über  $\Delta^3$ -1.3.4-Oxidiazoline entstanden sein<sup>1)</sup>.

### Carbonyl-ylide als Zwischenstufe

Bei der Abspaltung von Stickstoff aus einem unsymmetrisch substituierten  $\Delta^3$ -1.3.4-Oxidiazolin, z. B. aus **1b**, können aus *einem* Stereoisomeren im Prinzip *zwei* diastereomere Epoxyacetate **2b** entstehen. Nimmt man an, daß das eingesetzte **1b**

<sup>7)</sup> P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3421 (1956).

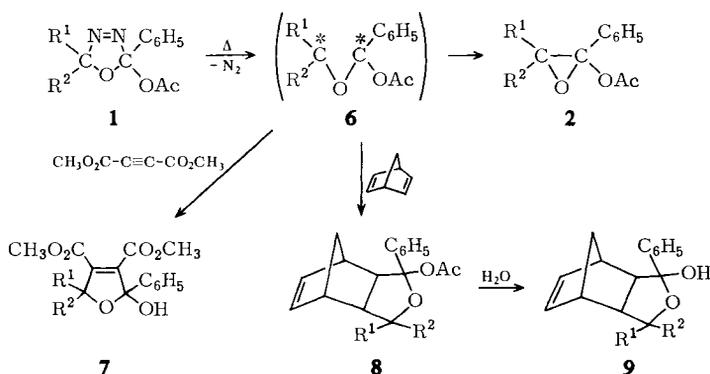
<sup>8)</sup> K. L. Williamson, J. I. Coburn und M. F. Herr, J. org. Chemistry **32**, 3934 (1967); dort weitere Literatur.

<sup>9)</sup> K. L. Williamson und W. S. Johnson, J. org. Chemistry **26**, 4563 (1961); M. Mousseron und R. Jaquier, Bull. Soc. chim. France **1950**, 698.

<sup>10)</sup> D. C. Iffland und T. M. Davies, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2182 (1963).

<sup>11)</sup> N. Rabjohn und M. C. Chaco, J. org. Chemistry **30**, 3227 (1965).

vom Zers.-P. 57–58° ein einheitliches Stereoisomeres — unbekannter Konfiguration — ist, so deutet die Tatsache, daß sich nach der Zersetzung von **1b** nur *ein* Produkt **2b** nachweisen ließ, darauf hin, daß die Reaktion vermutlich stereoselektiv, wie bei der Zersetzung der  $\Delta^1$ -Pyrazoline<sup>3,5)</sup>, verläuft. Nun dürfte bei der Pyrolyse von **1** zunächst ein Carbonyl-ylid **6** als Zwischenstufe entstehen. **6** ist einem Allylanion isoelektronisch<sup>12)</sup> und sollte deswegen<sup>13)</sup> conrotierend den Ring zum Epoxyacetat **2** schließen, was einen stereospezifischen Reaktionsablauf verständlich macht.



Im Formelbild **6** wurde die Lage der beiden Elektronen nicht spezifiziert. Denn wegen der Konjugation der beiden Reaktionszentren in **6** über das Sauerstoffatom wird die Unterscheidung zwischen einem 1.3-Diradikal<sup>3)</sup> und einem 1.3-Dipol<sup>14)</sup> gegenstandslos: Beide Elektronen befinden sich in einem gemeinsamen Molekül-Orbital, das bezüglich einer den Winkel C–O–C halbierenden Ebene antisymmetrisch ist. Daher sollten die Carbonyl-ylide<sup>13)</sup> — wie andere 1.3-Dipole — zur einstufigen 1.3-Addition an Olefine befähigt sein<sup>12)</sup>, wofür sich bereits einige Beispiele finden<sup>15–17)</sup>.

Zum Abfangen des Carbonyl-ylids **6** erhitzen wir **1a** in Norbornadien auf 80°. Dabei resultierte ein nahezu einheitlicher, hydroxylgruppen-freier öligler Ester, der mit wäßr. Aceton ein kristallines Carbinol C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> abschied. Dies legt einen Reaktionsablauf über **8a** → **9a** nahe; wobei Formel **9a** weiterer Sicherung bedarf. Die Bildung von **8a** wird nicht etwa von einem Angriff des Norbornadiens auf unzersetztes **1a** eingeleitet, denn die Zersetzung von **1a** in Methylenechlorid wird durch Zusatz von Norbornadien nicht beschleunigt.

Nun können Carbonyl-ylide thermisch<sup>15–17)</sup> oder photochemisch<sup>18,19)</sup> auch aus Epoxiden entstehen. Daher besteht die Alternative, daß **1a** erst zum Epoxyacetat **2a**

<sup>12)</sup> Vgl. R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1753 (1967); R. Huisgen und H. Gothardt, Chem. Ber. **101**, 1059 (1968).

<sup>13)</sup> R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1475 (1968).

<sup>14)</sup> Vgl. D. E. McGreer, N. W. K. Chiu, M. G. Vinje und K. C. K. Wong, Canad. J. Chem. **43**, 1407 (1965).

<sup>15)</sup> W. J. Linn und R. I. Benson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3657 (1965).

<sup>16)</sup> E. F. Ullman und W. A. Henderson Jr., J. Amer. chem. Soc. **88**, 4942 (1966).

<sup>17)</sup> P. Brown und R. C. Cookson, Tetrahedron [London] **24**, 2551 (1968).

<sup>18)</sup> H. Kristinnsson, R. A. Mateer und G. W. Griffin, Chem. Commun. **1966**, 415.

<sup>19)</sup> A. M. Trozzolo, W. A. Yager, G. W. Griffin, H. Kristinnsson und I. Sarkar, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3357 (1967).

zerfällt, aus dem dann in langsamer Reaktion das Carbonyl-ylid **6a** freigesetzt wird, das schließlich vom Norbornadien abgefangen wird. Da sich aber **2b** bei 24stdg. Erhitzen in Norbornadien ohne Adduktbildung lediglich teilweise in **3b** umlagert, ist dies sehr unwahrscheinlich.

Das Carbonyl-ylid **6a** ließ sich nicht mit Phenylisocyanat, wohl aber mit Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester zum Addukt **7a** abfangen. Nach Abschluß dieser Untersuchungen<sup>20)</sup> erschien ein Bericht<sup>21)</sup> über die Bildung von **7a** und weiterer Addukte von **6a** an *N*-Aryl-maleinimide. Weiterhin resultieren bei der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Acetylcyamid Produkte, die sich durch die Zersetzung eines  $\Delta^3$ -1.3.4-Oxdiazolins zu einem Carbonyl-ylid und nachfolgende 1.3-dipolare Addition an Acetylcyamid erklären lassen<sup>22)</sup>.

### Die Photolyse der $\Delta^3$ -1.3.4-Oxdiazoline

Beim Belichten 0.1 *m* Lösungen von **1a** mit ungefiltertem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners wurde innerhalb einer Stde. quantitativ Stickstoff abgespalten. Die Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Produkte sind in der Tabelle zusammengefaßt. Bestrahlte man **1a** durch ein Filter aus Solidex-Glas, d. h. mit Licht  $> 300$  nm, so war zwar die Geschwindigkeit der Gasentwicklung geringer, doch zeigte sich keine Veränderung in der Zusammensetzung des Produktgemischs. Somit kann man annehmen, daß die Photolyse von **1a** durch die Anregung des Azo-Chromophors ( $\lambda_{\max}$  319 nm,  $\epsilon = 286$ ) eingeleitet wird.

Photolyse von **1a** bei 10–20° (Ausbeuten in %)

Bestrahlungsdauer (Min.)	60	370	60	50	50	55
Filter	—	+	—	—	—	—
Schutzgas	—	—	N <sub>2</sub>	—	N <sub>2</sub>	—
Lösungsmittel	THF	THF	THF	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Stickstoff	100	92	...*)	100	...	100
Cyclohexen	30–32	23	26–31	12–14	24–25	24–25
Cyclohexanon	13–15	21	5	32	—*)	19
Cyclohexylacetat	...	...	1.4	17	15	—
Cyclohexylmethyläther	...	...	...	18–19	18	—
Acetanhydrid + Benzoessäureanhydrid	95	95	...	...	...	...
Benzoessäure-methylester	...	...	...	—	—	...
Essigsäure-methylester	...	...	...	56–63	13	...
Benzoessäure	...	...	...	76–82	82	+*)

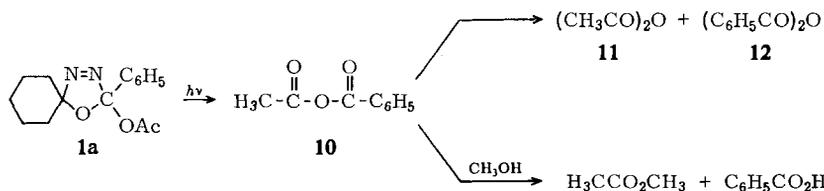
\*) Es bedeutet: ... nicht geprüft; — geprüft, abwesend; + geprüft, anwesend.

Der nach der Photolyse von **1a** in THF durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand zeigte die für Anhydride charakteristischen IR-Banden bei 1790 und 1720/cm. Die Verseifung mit Natronlauge (Verbrauch 91% d. Th.) führte zu Benzoessäure (98%) und Essigsäure (94%), die als Methylester charakterisiert wurden.

20) Dissertat. H. J. Luthardt, Heidelberg 1967.

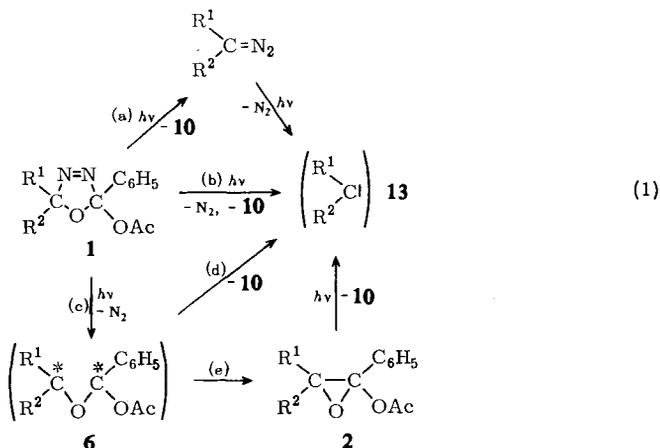
21) P. Rajagopalan und B. G. Advani, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2689.

22) G. F. Bettinetti und A. Donetti, Gazz. chim. ital. 97, 730 (1967).



Die Struktur von **1a** legt nahe, daß die Photolyse zunächst das gemischte Anhydrid **10** freisetzt, doch stimmte das IR-Spektrum des Photolyserückstandes nicht mit dem von **10**<sup>23)</sup> überein, wohl aber mit dem eines Gemisches aus **11** und **12**, das aus **10** durch Disproportionierung hervorgeht<sup>23)</sup>. Die primäre Bildung von **10** gab sich jedoch bei der Photolyse von **1a** in Methanol zu erkennen, wobei unter selektiver Methanololyse an der Acetylgruppe nur Essigsäure-methylester und Benzoesäure entstanden. Benzoesäure-methylester ließ sich nicht nachweisen.

Bei der Photolyse kann **1** einmal einstufig nach Weg (b) oder zweistufig gespalten werden, wobei die Reihenfolge der Abspaltung von Stickstoff und von **10**, Weg (c) oder (a), zunächst offenbleibt.



In jedem Fall bleibt als Molekülrest formal ein Carben (**13**) übrig, was im Falle der Photolyse von **1a** zwanglos die Bildung von Cyclohexen erklären würde.

Eine Bildung des Cyclohexanons durch Autoxydation des Carbenacyclohexans wäre neuartig<sup>24)</sup>. Möglicherweise entsteht deshalb das Cyclohexanon durch Autoxydation einer anderen Zwischenstufe (evtl. von **6**), denn die Cyclohexen-Ausbeute steigt bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht an, obwohl die Cyclohexanon-Bildung unterdrückt wird. Ebenso muß offenbleiben, ob der Cyclohexylmethyläther bei der Photolyse in Methanol über **13** entsteht. Schließlich bleibt die Bildung von Cyclohexylacetat vorerst rätselhaft, denn selbst bei der Anwesenheit geringer Mengen Essigsäure in der methanolischen Lösung dürfte das Carben nicht so selektiv mit der Essigsäure reagieren.

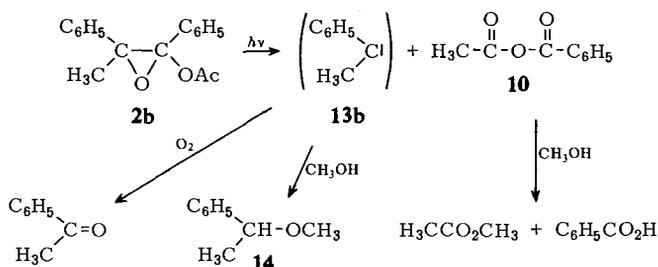
Für die photochemische Spaltung von **1** nach Weg (a) spricht, daß die Bildung einer Diazoverbindung beim Bestrahlen eines  $\Delta^3$ -1.3.4-Oxdiazolins bereits beobachtet

<sup>23)</sup> C. D. Hurd und M. F. Dull, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3427 (1932).

<sup>24)</sup> Diesen Hinweis verdanken wir Herrn Prof. Dr. W. Kirmse.

wurde<sup>25)</sup>. Diazocyclohexan als Zwischenstufe würde in Methanol Cyclohexylmethyl-äther liefern. Darüber hinaus würde es selektiv<sup>26)</sup> unter Bildung des Cyclohexyl-acetats mit Essigsäure reagieren. Allerdings ist die Quelle der Essigsäure unklar, da **10** mit Methanol nicht Essigsäure und Benzoesäure-methylester bildet.

Nach Weg (c) sollte aus **1** zunächst das Carbonyl-ylid **6** gebildet werden. Dieses könnte dann zu **2** cyclisieren<sup>27)</sup>, welches beim Bestrahlen wie andere Styroloxide<sup>18,19,28)</sup> — möglicherweise über **6** — das Carben freisetzen könnte. Deswegen wurde das Verhalten des Epoxyacetats **2b** beim Bestrahlen in Methanol geprüft. Im Gegensatz zur rasch verlaufenden Photolyse von **1a** und **1b** konnten nach 70stdg. Bestrahlen noch 65% **2b** zurückgewonnen werden. Nach 170stdg. Bestrahlen hatten sich 40% Methyl-[1-phenyl-äthyl]-äther (**14**), 4% Acetophenon, 49% Benzoesäure und 48% Essigsäure-methylester gebildet. Benzoesäure-methylester oder Styrol ließen sich nicht nachweisen.



Demnach wurde **2b** einsinnig in **10** und Phenyl-methyl-carben gespalten, was sich mit den Erfahrungen bei der Photolyse anderer unsymmetrisch substituierter Styrol-oxide<sup>19, 29)</sup> deckt.

Der Befund, daß die Photolyse von **2b** so langsam verläuft, legt den Schluß nahe, daß Epoxyacetate **2** nicht als Zwischenstufe bei der Photolyse der  $\Delta^3$ -1,3,4-Oxidiazoline **1** in Frage kommen. Zum Vergleich ist etwa die Photolyse von **1b** in THF bei Temperaturen unterhalb von  $-5^\circ$  nach 4 Stdn. unter vollständiger Stickstoffentwicklung beendet. Erstaunlicherweise resultierte dabei nicht etwa **10** und — als Folgeprodukt des Phenyl-methyl-carbens<sup>30)</sup> — Styrol; vielmehr erhielt man je nach Aufarbeitung entweder **2b** oder **3b** in Ausbeuten von 50–75%. Eine Photolyse von **1b** bei  $-80^\circ$  erbrachte die gleichen Produkte, so daß in diesem Fall **2b** sicher nicht thermisch, sondern photochemisch aus **1b** entstanden ist. Somit nimmt die Photolyse von **1b** den Weg (c) (e).

<sup>25)</sup> W. Kirmse, Chem. Ber. **93**, 2357 (1960); C. J. Michejda, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2281,

<sup>26)</sup> Vgl. E. Stedronsky, J. Gal, R. A. More O'Ferrall und S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. **90**, 933 (1968).

<sup>27)</sup> Vgl. die Bildung von Epoxiden aus photochemisch erzeugten Carbonyl-yliden: P. Wagner, C. A. Stout, S. Searles Jr. und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1242 (1966).

<sup>28)</sup> H. Kristinsson und G. W. Griffin, Angew. Chem. **77**, 859 (1965); H. Dietrich, G. W. Griffin und R. C. Petterson, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 153, dort weitere Literatur.

<sup>29)</sup> P. C. Petrellis, H. Dietrich, E. Meyer und G. W. Griffin, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1967 (1967).

<sup>30)</sup> G. L. Closs und J. J. Coyle, J. org. Chemistry **31**, 2759 (1966); E. Schmitz und R. Ohme, Chem. Ber. **94**, 2166 (1961).

Damit stellt sich die Frage, an welcher Stelle des Reaktionsschemas (1) die Ursache für das trotz gleichartiger Chromophore unterschiedliche photochemische Verhalten von **1a** und **1b** zu suchen ist. Die Aufklärung dieser Frage und auch die der bereits genannten Unklarheiten bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

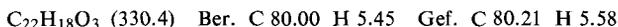
Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchungen durch Sachmittel und durch ein Stipendium. Herrn Prof. *Wilke* und den Herren Drs. *Koltzenburg* und *Koch* vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abtlg. Strahlenchemie, danken wir für die Möglichkeit, dort die Tieftemperaturphotolysen ausführen zu können.

## Beschreibung der Versuche<sup>31)</sup>

### Thermolysen

#### 1. Bildung und Reaktionen des 2-Acetoxy-2,3,3-triphenyl-äthylenoxids (**2c**)

15 g (50 mMol) *Benzophenon-benzoylhydrazon*<sup>32)</sup> wurden in 100 ccm absol. Methylchlorid bei  $-70^\circ$  unter Rühren allmählich mit einer Lösung von 22.2 g (50 mMol) *Bleitetraacetat* in 130 ccm absol. Methylchlorid versetzt. Nach halbstdg. Nachrühren bei  $-70^\circ$  ließ man die dunkelbraune Reaktionsmischung über 5 Stdn. auf  $0^\circ$  kommen, wobei sie sich oberhalb von  $-50^\circ$  fast vollständig entfärbte. Nach Absaugen des Bleidiacetats wurde das Filtrat mehrfach mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Eindampfen gewann man eine rotbraune Kristallmasse, die bei  $-20^\circ$  mit 50 ccm Äther digeriert wurde. Die erhaltenen 7.3 g (44%) rohes **2c** vom Schmp.  $111-118^\circ$  wurden noch einmal aus Äther umkristallisiert; Schmp.  $120.5-121^\circ$ . IR (in KBr):  $1770/\text{cm}$ .



*Alkalischer Abbau:* 957 mg (2.9 mMol) **2c** wurden mit 10.0 ccm 0.82 *n* äthanol. *KOH* über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit 50 ccm Wasser wurde durch Titration mit *n* HCl ein Basenverbrauch von 1.9 Äquivv. ermittelt. Aus der erneut alkalisch gemachten Lösung ließen sich mit Äther 478 mg (90%) *Benzhydrol* extrahieren. Die wäbr. Phase wurde eingengt und schied beim Ansäuern mit halb-konz. Schwefelsäure 348 mg (99%) *Benzoesäure* ab. Zugleich wurde *Essigsäure* freigesetzt.

*Saurer Abbau:* 550 mg (1.67 mMol) **2c** wurden mit 15 ccm 30proz. *Phosphorsäure* in 5 ccm Dioxan 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit 100 ccm Wasser wurde dreimal mit je 30 ccm Äther extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an 50 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) mit Äther chromatographiert. Es resultierten 127 mg (26%)  *$\alpha$ -Phenyl-benzoin*, die nach Umkristallisieren aus Cyclohexan im Schmp. und Misch-Schmp. von  $85-86^\circ$  mit einer authent. Probe<sup>33)</sup> übereinstimmten.

*Umlagerung in  $\alpha$ -Phenyl-benzoinacetat (3c):* 611 mg (1.85 mMol) **2c** wurden 40 Min. auf  $150^\circ$  erhitzt. Aus Äther erhielt man 600 mg (98%) **3c** vom Schmp.  $147-148^\circ$ ; Lit.<sup>34)</sup>:  $145-146^\circ$ .

Eine Lösung von 247 mg (0.75 mMol) **2c** in 5 ccm Methylchlorid wurde an einer Säule von 20 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) in Petroläther ( $60-70^\circ$ ) absorbiert. Nach sechstägig. Stehen eluierte man mit Methylchlorid/Äther 246 mg (100%) **3c** vom Schmp.  $146^\circ$ .

<sup>31)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>32)</sup> *G. Reddelien*, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 3121 (1921).

<sup>33)</sup> *S. F. Acree*, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2753 (1904).

<sup>34)</sup> *M. Delacre*, Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 860 (1895).

498 mg (1.51 mMol) **3c** wurden, wie für **2c** beschrieben, mit methanol. *KOH* unter Verbrauch von 1.9 Äquivv. Base abgebaut. Man erhielt 277 mg (100%) *Benzhydrol* vom Schmp. 62–63° und 185 mg (100%) *Benzoessäure* vom Schmp. 119.5°.

### 2. Bildung und Reaktionen von 2-Acetoxy-3-methyl-2.3-diphenyl-äthylenoxid (**2b**)

Das durch Umsetzung von 23.8 g (0.1 Mol) *Acetophenon-benzoylhydrazon* mit 44.3 g (0.1 Mol) *Bleitetraacetat* gewonnene<sup>1)</sup> rohe 2-Acetoxy-5-methyl-2.5-diphenyl- $\Delta^3$ -1.3.4-oxdiazolin (**1b**) ergab über Nacht bei Raumtemperatur Kristalle von **2b**. Aus Petroläther (60–70°) erhielt man 17.4 g (65%) 2-Acetoxy-3-methyl-2.3-diphenyl-äthylenoxid (**2b**) vom Schmp. 75.5°; IR (in KBr): 1740/cm.

$C_{17}H_{16}O_3$  (268.3) Ber. C 76.11 H 5.97 Gef. C 76.29 H 5.97

*Alkalischer Abbau*: 2.10 g (7.8 mMol) **2b** wurden, wie für **2c** beschrieben, durch Kochen mit methanol. *KOH* unter Verbrauch von 0.96 Äquivv. Base abgebaut. Nach Eindampfen der äther. Phase und Umkristallisieren aus Petroläther (40°) erhielt man 1.2 g (70%)  *$\alpha$ -Methylbenzoin*, das sich im Schmp. und Misch-Schmp. von 65–66° mit einer authent. Probe<sup>35)</sup> als identisch erwies.

*Umlagerung in  $\alpha$ -Methylbenzoinacetat (**3b**)*: 4.00 g (15 mMol) **2b** wurden 45 Min. auf 160° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) gewann man 3.84 g (96%) **3b** vom Schmp. 73–73.5°. Dieses wurde zur Charakterisierung abgebaut, wie für **2c** beschrieben: Bei der Verseifung von 906 mg **3b** wurden 1.02 Äquivv. 0.95*n* methanol. *KOH* verbraucht und 666 mg (87%)  *$\alpha$ -Methylbenzoin* vom Schmp. 64.5–65° isoliert.

### 3. Zersetzung von 2-Acetoxy-2-phenyl-1-oxa-3.4-diaza-spiro[4.5]decen-(3) (**1a**)

Beim Erwärmen von 274 mg (1.0 mMol) **1a** in 35 ccm absol. Tetrachloräthan setzte die Gasentwicklung bei 50° ein und war nach einer halben Stde. bei 80–90° beendet. Dabei wurden in einer Gasbürette mit stickstoff-gesättigtem Tetrachloräthan als Sperrflüssigkeit 90% *Stickstoff* aufgefangen. Aus der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 30 Min. bei 100°/10<sup>-3</sup> Torr getrocknet. Der Rückstand zeigte im Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Äther) die Anwesenheit zweier Substanzen.

Ein entsprechend gewonnener Rückstand ließ sich quantitativ bei 112–115°/10<sup>-3</sup> Torr destillieren, ohne daß eine Trennung der beiden Substanzen gelang. Das Gemisch ergab folgende Analyse:

$C_{15}H_{18}O_3$  (246.3) Ber. C 73.17 H 7.32 Gef. C 73.01 H 7.66

Eine Lösung von 910 mg eines entsprechend gewonnenen Rückstandes in 10 ccm Petroläther (60–70°) wurde auf eine Säule von 42 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) gegeben, das über Nacht an der Luft desaktiviert worden war. Elution mit je 200 ccm Benzol und Methylenchlorid lieferte neben 6 mg eines gelben Öls 230 mg farblose Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) *1-Benzoyl-cyclohexylacetat* (**3a**) vom Schmp. 83° ergaben; IR (in KBr): 1680 und 1740/cm.

$C_{15}H_{18}O_3$  (246.3) Ber. C 73.17 H 7.32 Gef. C 72.95 H 7.15

*Vergleichsprobe*: 1.74 g (8.45 mMol) *1-Benzoyl-cyclohexanol*<sup>36)</sup> wurden mit 0.8 g (0.01 Mol) *Acetylchlorid* in 2.4 g trockenem Pyridin über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit überschüss. verd. Salzsäure wurde viermal mit 10 ccm Äther extrahiert. Die Extrakte wurden zunächst mit verd. Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Chromatographie auf Kieselgel erhielt man wie oben 0.71 g (**3a**) vom Schmp. und Misch-Schmp. 81–82°.

<sup>35)</sup> R. Roger, J. chem. Soc. [London] **127**, 518 (1925).

<sup>36)</sup> G. G. Lyle, R. A. Covey und R. E. Lyle, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2713 (1954).

1.23 g eines wie oben gewonnenen Rückstandes wurden über Nacht mit 10 ccm 0.8 *n* wäbr. *KOH* unter Rückfluß erhitzt. Rücktitration mit 0.1 *n* *HCl* zeigte einen Basenverbrauch von 5.05 mMol an. Die erneut alkalisierte Lösung wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt, die wäbr. Phase mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert und im Extraktor über Nacht mit 30 ccm Äther extrahiert. Die Titration eines Fünftels des Ätherextraktes mit 0.1 *n* *NaOH* zeigte, daß tatsächlich 5.0 mMol Säure extrahiert worden waren. Die restlichen vier Fünftel des Ätherextraktes wurden mit äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt und die entstandenen Ester mit Chlorbenzol als innerem Standard gaschromatographisch (2-m-Säule mit Polyäthylenglykol 1500, 15°/Min. bis 190°, 30 ccm  $N_2$ /Min.) gegen eine Vergleichslösung bestimmt: Ausb. an *Essigsäure-methylester* 70%, an *Benzoessäure-methylester* 11%.

*Thermolyse in Gegenwart von Norbornadien:* Beim Erhitzen einer Lösung von 2.74 g (10 mMol) **1a** in 10 ccm *Norbornadien* auf 80° wurde innerhalb von 100 Min. quantitativ *Stickstoff* abgespalten. Das nach Abziehen des *Norbornadien*s zurückbleibende hellgelbe Öl war laut Dünnschichtchromatogramm (Benzol/Aceton 1:1) nahezu einheitlich und zeigte im IR (Film) eine starke Bande bei 1740, nur ganz schwache Bande bei 3250/cm. Das Öl spaltete bereits beim Stehenlassen Essigsäure ab, wie ein in den Dampfraum gebrachtes feuchtes pH-Papier zeigte. Durch Zugabe von 30 ccm Aceton/Wasser (2:1) kristallisierte das Öl momentan durch. Man erhielt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton/Wasser (5:1) 1.69 g (58%) **9a** vom Schmp. 129.5–131.5°; IR (KBr): 3450, 1070/cm.

$C_{20}H_{24}O_2$  (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16

Gef. C 81.44 H 8.14 Mol.-Gew. 296 (osmometr. in Benzol)

Zwei Proben von je 1.00 g (3.65 mMol) **1a** wurden in je 10 ccm absol. Methylenchlorid gelöst. Nachdem eine Probe mit 1.85 g (24 mMol) *Norbornadien* versetzt worden war, verlief beim Erhitzen auf 60–65° die Gasentwicklung aus beiden Proben innerhalb von  $\pm 5\%$  gleich schnell.

*In Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester:* Eine Lösung von 5.48 g (20 mMol) **1a** und von 2.9 g (24 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 60 ccm absol. Methylenchlorid wurde 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Öl kristallisierte nach Versetzen mit 5 ccm Äther bei –20°. Die so gewonnenen 3.2 g (46%) *2-Hydroxy-2-phenyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-1-oxa-spiro[4.5]decen-(3)* (**7a**) schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren bei –20° aus Äther bei 150.5–151.5°. IR (in KBr): 3550, 1750, 1720, 1660 und 1070/cm.

$C_{19}H_{22}O_6$  (346.4) Ber. C 65.88 H 6.40 2OCH<sub>3</sub> 17.94

Gef. C 65.86 H 6.46 OCH<sub>3</sub> 17.84

Mol.-Gew. 348 (osmometr. in Aceton)

## Photolysen

### 4. Photolyse von *2-Acetoxy-2-phenyl-1-oxa-3.4-diaza-spiro[4.5]decen-(3)* (**1a**)

Die Lösungen von **1a** wurden in einer 100 ccm fassenden Umlaufapparatur<sup>37)</sup> unter Kühlung mit Methanol von –30° mit einem Hg-Hochdruckbrenner S 81 der Quarzlampen-GmbH Hanau bestrahlt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 3864 zusammengefaßt.

*In Tetrahydrofuran:* Nach 60 Min. Bestrahlen einer Lösung von 2.74 g (10 mMol) **1a** in 100 ccm absol. THF hatten sich bei einer Innentemp. von 10° 98% d. Th. an *Stickstoff* entwickelt. 10 ccm der Reaktionslösung wurden durch Destillation bei Normaldruck eingeeengt, dann wurden die bis 60°/14 Torr flüchtigen Anteile in eine auf –70° gekühlte Vorlage über-

<sup>37)</sup> G. Wittig und H. F. Ebel, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 20 (1961).

getrieben. Im Destillat ließen sich mit Dioxan als innerem Standard gegen eine Vergleichslösung gaschromatographisch (2-m-Säule mit Polyäthylenglykol 1500, 70–170° mit 15°/Min., 30 ccm N<sub>2</sub>/Min.) *Cyclohexen* (32%) und *Cyclohexanon* (13%) nachweisen.

40 ccm einer Photolyselösung wurden mit 1.6 g (0.01 Mol) *Brom* in 12 ccm THF unter Eiskühlung versetzt. Nach 1 Stde. wurde über eine 40 cm lange Kolonne fraktioniert. Aus der zwischen 100 und 150°/14 Torr übergelassenen Fraktion ließ sich gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 210°, 200 ccm He/Min.) *1,2-Dibrom-cyclohexan* abtrennen, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Der aus 10 ccm Photolyselösung durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mit 10 ccm *n NaOH* über Nacht unter Rückfluß gekocht. Titration mit *n HCl* zeigte einen Verbrauch von 1.82 Moläquiv. (91%) Base an. Nach dem Ansäuern mit halbkonz. Schwefelsäure ließen sich mit Äther 108 mg *Benzoessäure* (98%, bez. auf Anhydrid) extrahieren. In einem entsprechend gewonnenen Ätherextrakt ließen sich nach Versetzen mit äther. *Diazomethan*lösung gaschromatographisch (wie oben) *Essigsäure-methylester* und *Benzoessäure-methylester* nachweisen.

In *Methanol*: 10 ccm einer wie oben durch Photolyse von **1a** in Methanol gewonnenen Lösung wurden zunächst bei Normaldruck eingengt, dann wurden die bis 90°/14 Torr flüchtigen Anteile in eine auf –70° gekühlte Vorlage destilliert. Der Rückstand von 100 mg bestand laut IR-Spektrum größtenteils aus *Benzoessäure*, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) Schmp. und Misch-Schmp. 120–122° zeigte. Im Destillat wurden die Ausbeuten an *Cyclohexen* und *Essigsäure-methylester* gaschromatographisch wie oben bestimmt. *Cyclohexanon*, *Cyclohexylacetat* und *Cyclohexylmethylester* wurden gaschromatographisch an einer 1-m-Säule mit Äthylenglykol-bis- $[\beta\text{-cyan-äthyläther}]$  (70–120° mit 15°/Min., 30 ccm N<sub>2</sub>/Min.) bestimmt. *Benzoessäure-methylester* war abwesend. Das *Cyclohexylacetat* wurde darüber hinaus gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 180°, 200 ccm He/Min.) abgetrennt und IR-spektroskopisch an Hand einer Vergleichsprobe identifiziert.

#### 5. Photolyse von 2-Acetoxy-3-methyl-2,3-diphenyl-äthylenoxid (**2b**)

2.68 g (0.01 Mol) **2b** wurden, wie unter 4. beschrieben, in *Methanol* 170 Stdn. unter Stickstoff bestrahlt, wobei nach 4 Tagen der Brennermantel einmal gereinigt wurde. In 10 ccm der Photolyselösung wurden wie unter 4. nach Destillation 48% *Essigsäure-methylester* nachgewiesen.

50 ccm der Photolyselösung wurden über eine 40 cm lange Kolonne auf 5 ccm eingengt. Anschließend wurden die bis 120°/14 Torr flüchtigen Anteile in eine eisgekühlte Vorlage übergetrieben. An Hand von Vergleichsproben<sup>38)</sup> zeigte die gaschromatographische Untersuchung (1-m-Säule mit Apiezon L, 130°, 60 ccm He/Min.) mit Äthylbenzol als innerem Standard die Anwesenheit von 40% *Methyl-[1-phenyl-äthyl]-äther* (**14**) und von 4% *Acetophenon*; *Benzoessäure-methylester* war abwesend.

Der Destillationsrückstand wurde unter Kühlen in 20 ccm 0.94 *n* methanol. *KOH* aufgenommen. Die Rücktitration mit *n HCl* ergab 2.47 Äquiv. Säure (49%), die, wie unter 4. beschrieben, als *Benzoessäure* identifiziert wurde.

#### 6. Photolyse von 2-Acetoxy-5-methyl-2,5-diphenyl- $\Delta^3$ -1,3,4-oxdiazolin (**1b**)

Eine Lösung von 2.8 g (9.1 mMol) **1b** in 120 ccm absol. THF wurde, wie unter 4. beschrieben, photolysiert. Dabei bestand der Lampenschacht aus Solidex-Glas. Die gesamte Apparatur befand sich in einem Bad von –26°, so daß die bestrahlte Lösung stets kälter als –5° war. Die *Stickstoff*-Entwicklung (70% d. Th.) kam nach 3.5 Stdn. Bestrahlen zum Stillstand. 50 ccm der Lösung wurden über eine 40 cm lange Kolonne eingengt, dann wurden die bis 70°/14 Torr flüchtigen Anteile in eine auf –70° gekühlte Vorlage abdestilliert. Im Destillat ließen sich gaschromato-

<sup>38)</sup> E. Bergmann, Helv. chim. Acta 20, 590 (1937).

graphisch (1-m-Säule mit Apiezon L, 60° bzw. 145°, 60 ccm He/Min.) weder Essigsäureanhydrid, Acetophenon noch Styrol nachweisen. Der aus 70 ccm Lösung durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand schied nach Zugabe von wenig Petroläther (60–70°) bei –5° 0.74 g (52%) rohes 2-Acetoxy-3-methyl-2,3-diphenyl-äthylenoxid (**2b**) ab, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) im Schmp. und Misch-Schmp. von 75° mit dem unter 2. beschriebenen Produkt übereinstimmte.

Benützte man zur Bestrahlung einer Lösung von 3.0 g (9.8 mMol) **1b** in 200 ccm absol. THF eine auf –5° gekühlte Umlaufapparatur, in der auch der Lampenschacht durch Durchleiten von auf –5° gekühltem Methanol temperiert wurde, so verlängerte sich wegen der Filterwirkung die zur Abspaltung von 75% d. Th. Stickstoff nötige Zeit auf 48 Stdn. Eine 12stdg. weitere Bestrahlung brachte keine zusätzliche Gasentwicklung hervor. 100 ccm dieser Lösung wurden wie oben eingeeengt, wobei sich im Destillat kein Acetophenon oder Styrol nachweisen ließen. Der Rückstand wurde an 120 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) mit Petroläther (60–70°), Methylenchlorid und Äther chromatographiert, wobei man als einzige Substanz 1.03 g (78%)  $\alpha$ -Methyl-benzoinacetat (**3b**) erhielt, identifiziert durch Vergleich mit der unter 2. beschriebenen Substanz.

[214/68]