

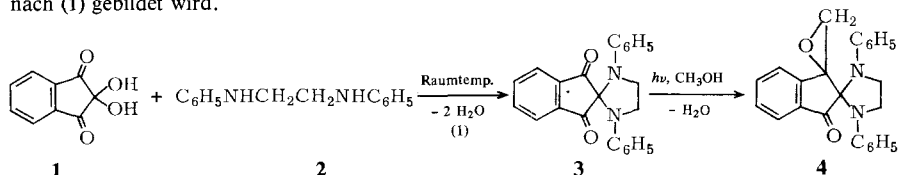
1,2,3-Tricarbonylverbindungen, XIV<sup>1)</sup>**Über die photochemische Epoxidierung einer Carbonylgruppe mit Methanol***Alexander Schönberg\*, Erich Singer und Philipp Eckert*Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 10. März 1980

**1,2,3-Tricarbonyl Compounds, XIV<sup>1)</sup>****The Photochemical Epoxidation of a Carbonyl Group by Methanol**

The 1,4-diazaspiro[4.4]nonane **3**, dissolved in benzene, is stable against irradiation by a mercury lamp (450 W) for a long time. However, on irradiation in methanol solution under analogous conditions, **3** reacts slowly to give **4**. The mechanism of this photochemical epoxidation is discussed.

In früheren Arbeiten dieser Serie<sup>1,2)</sup> berichteten wir über Umsetzungen von Ninhydrin (**1**) mit *N,N'*-disubstituierten Ethylendiaminen und beschrieben u. a. die rote Spiroverbindung **3**, die nach (1) gebildet wird.



Wir haben jetzt **3** in benzolischer Lösung unter Verwendung einer Quarzapparatur und von Reinstickstoff als Schutzgas 120 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia, 450 W) bestrahlt und erhielten nach Aufarbeitung 70% des Ausgangsmaterials zurück. Es gab keine Hinweise für die Anwesenheit anderer Reaktionsprodukte.

In methanolischer Lösung entstand dagegen unter analogen Bedingungen bei Reaktionszeiten zwischen 24 und 48 h ein Photoprodukt, das wir neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial in Ausbeuten von etwa 5 bis 10% isolieren konnten.

Für dieses Photoprodukt schlagen wir auf Grund der Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und spektroskopischen Daten die Konstitution **4** vor. Danach ist es aus einem Mol **3** und einem Mol Methanol unter Abspaltung von einem Mol Wasser entstanden.

Im Massenspektrum<sup>3)</sup> von **4** sind im Gegensatz zu dem von **3**<sup>4)</sup> keine Signale für *M* - CO und *M* - 2 CO enthalten. Ein Signal für *M* - 105 ist nach dem Basispeak (*M*<sup>+</sup>) das intensivste. Die Hochauflösung zeigt aber, daß das abgespaltene Neutralteilchen die Zusammensetzung C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N, z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=CH<sub>2</sub>, haben muß. Die Fragmentierung der beiden Verbindungen **3** und **4** verläuft also nach völlig unterschiedlichen Mechanismen.

Die wichtigsten Daten des Massenspektrums von **4** sind in Tab. 1 enthalten. Aus ihnen ist zu schließen, daß ähnlich wie bei **3** auch bei **4** eine oder mehrere Umlagerungen bei der Fragmentierung eine Rolle spielen.

Das längstwellige Maximum im UV-Spektrum<sup>5)</sup> von **4** liegt bei 338 nm,  $\epsilon = 1160$  (**3**: 343 nm,  $\epsilon = 360^{11}$ ). Die Flanke dieser Bande zum sichtbaren Bereich hin fällt etwas steiler ab als bei **3**.

Wir schließen daraus, daß der Chromophor bei der Photoreaktion mit Methanol im wesentlichen erhalten geblieben ist. Da es sich bei **3** um eine Verbindung mit einem nichtklassischen Chromophor (Spirokonjugation und/oder charge-transfer-Wechselwirkung, vgl. Lit.<sup>1,2)</sup> handelt, liegt die Annahme, daß das 1,4-Diazaspiro[4.4]nonan-System bei der Photoreaktion nicht verändert worden ist, nahe.

Tab. 1. Massenspektrum<sup>3)</sup> von **4**

<i>m/e</i>	Inten- sität (%)	Ber.	Gef.	Bemerkungen	
368	100	368.1525	368.1498	M <sup>+</sup>	
263	70	263.0946	263.0946	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(M - C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N)
235	1	235.1235	235.1288	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(M - C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )
235	19	235.0633	235.0643	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(M - C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N)
219	26	219.1048	219.1045	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sup>+</sup>	
160	13	160.0524	160.0518	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
132	8	132.0813	132.0814	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	
132	15	132.0211	132.0214	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
119	10				
105	64				
104	59				
91	17	91.0548	91.0587	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	
77	40			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	
76	9			C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **3** und **4** in Deuteriochloroform gegen TMS ( $\delta$ -Werte)

<b>3</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	47.68 t		123.61
48.06 t	48.05 s	128.96	129.03
	49.39 t		129.23
	53.94 t		136.21
81.25 s	70.27 s	136.71	136.71
	115.70	140.17	139.03
117.96	117.97	143.50	143.53
	119.81		148.62
121.47	121.47		150.17
122.91	122.92	202.53 C=O	200.27 C=O

(t = Triplett, s = Singulett im teilentkoppelten Spektrum)

Eine Gegenüberstellung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>6)</sup> des Ausgangsmaterials **3** mit dem Reaktionsprodukt **4** (vgl. Tab. 2) zeigt, daß aus den 10 Signalen im Spektrum von **3** im Photoprodukt **4** 20 Signale werden. Die Verdopplung der Signanzahl beim Übergang von **3** nach **4**, bei dem nur ein neues C-Atom aufgenommen wird, zeigt die drastische Verminderung der Symmetrie.

Da die 24 C-Atome von **4** 20 Signale verursachen, liegt die Vermutung nahe, daß in jedem der beiden Phenylringe die beiden *o*-ständigen und die beiden *m*-ständigen C-Atome nur jeweils ein Signal liefern. Alle anderen C-Atome verursachen je ein Signal.

Im Bereich für gesättigte C-Atome findet man im Spektrum von **3** 2 Signale, eins für die Ethanbrücke und das zweite für das Spiro-C-Atom. Im Spektrum von **4** sind es 5 Signale, von denen, wie ein teilkoppeltes Spektrum beweist, 3 Signale jeweils einer CH<sub>2</sub>-Gruppe und zwei Signale quartären C-Atomen zugeordnet werden müssen. Da in **3** neben den beiden Carbonylgruppen nur drei gesättigte C-Atome vorhanden sind und bei der Reaktion nur ein C-Atom aufgenommen wird, muß gleichzeitig das C-Atom einer Carbonylgruppe in ein quartäres verwandelt worden sein.

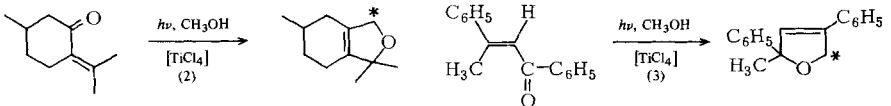
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>7)</sup> von **4** zeigt neben den Signalen für die aromatischen Protonen zwei Multipletts bei  $\delta = 3.55 - 3.70$  und  $3.89 - 4.04$ , die durch vicinale und geminale Kopplung der vier Ethanbrücken-Protonen verursacht werden. Im <sup>1</sup>H-NMR von **3** erscheinen diese Protonen als scharfes Singulett.

Ein aus dem ersten Multiplett bei  $\delta = 3.59$  herausragendes scharfes Signal ordnen wir den Methylen-Protonen des Epoxidringes zu.

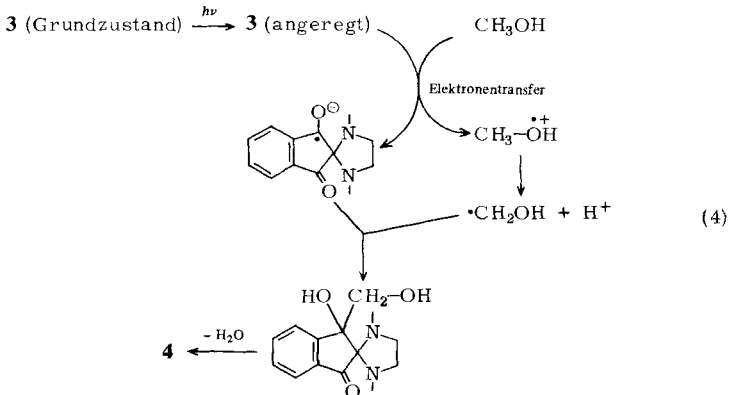
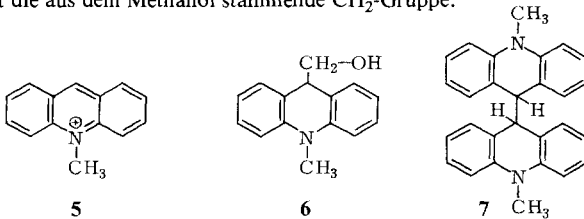
Die Abhängigkeit der Kopplung der Ethanbrücken-Protonen in Imidazolindinen von der Art der 2-ständigen Substituenten haben wir in einer kürzlich erschienenen Arbeit diskutiert<sup>8)</sup>.

### Zum Mechanismus der photochemischen Epoxidierung

Die photochemische Epoxidierung einer Carbonylgruppe durch Aufnahme einer aus dem Lösungsmittel Methanol stammenden CH<sub>2</sub>-Gruppe ist unseres Wissens noch nie beobachtet worden. Zwei Photoreaktionen in Methanol, bei denen unter Katalyse durch Titantrichlorid CH<sub>2</sub>-Gruppen in das Ausgangsmaterial eingebaut werden, fanden *Sato, Izumi* und *Imamura*<sup>9)</sup>, vgl. (2) und (3).



\* Kennzeichnet die aus dem Methanol stammende CH<sub>2</sub>-Gruppe.



Andererseits wird in der Literatur auch eine photochemische Hydroxymethylierung als Konkurrenzreaktion einer Radikalkupplung beschrieben. Aus dem Kation **5** entstehen in Methanol photochemisch nebeneinander die Verbindungen **6** und **7**<sup>10</sup>.

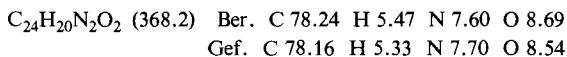
In Anlehnung an einen von Fleming<sup>11</sup>) für diesen Prozeß formulierten Mechanismus nehmen wir für die Bildung von **4** aus **3** einen Ablauf an, wie wir ihn in Schema (4) dargestellt haben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*1',3'-Dihydro-1,3-diphenylspiro[imidazolidin-2,2'-[2H]inden-1',2''-oxiran]-3'-on (4)*: Die Lösung von 2.00 g 1,3-Diphenylspiro[imidazolidin-2,2'-indan]-1',3'-dion (**3**)<sup>11</sup>) in 1000 ml Methanol wurde in einer Quarzapparatur unter Reinstickstoff 24 h mit einer Quarztauchlampe (Hanovia, 450 W) belichtet. Man brachte die Lösung i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus Methanol um. Es schied sich zunächst 0.27 g (14%) Ausgangsmaterial ab. Mischprobe. Nach Einengen der Mutterlauge kristallisierten 0.17 g (8%) orangefarbene Kristalle von **4**, Schmp. 153–155 °C.

In einem anderen Ansatz wurde 1.00 g **3** in 1000 ml Methanol unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Man brachte die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne und chromatographierte den Rückstand an Aluminiumoxid, neutral (Fließmittel CHCl<sub>3</sub>). Das Eluat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Bei Raumtemp. kristallisierten 0.19 g (19%) **3** (Mischprobe) und beim Eindunsten der Mutterlauge ein Kristallgemenge, aus dem weitere 0.04 g (4%) **3** und 0.10 g (10%) orangefarbene Kristalle von **4**, Schmp. 154–158 °C, von Hand ausgelesen werden konnten. – IR (KBr, Beckman IR 9): 1745, 1705 (C=O), 1595, 1500 (aromat. C=C), 763, 740, 700 cm<sup>-1</sup> (aromat. CH). – <sup>1</sup>H-NMR<sup>7</sup>): δ = 3.55–3.70 (m, 4H, davon 2H von NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N; scharfes Signal bei 3.59, vermutlich 2H, >CCH<sub>2</sub>O), 3.89–4.04 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.70–7.30 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70–7.98 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).



## Literatur

- XIII. Mitteil.: A. Schönberg, E. Singer, B. Eschenhof und G.-A. Hoyer, Chem. Ber. **111**, 3058 (1978).
- A. Schönberg, E. Singer, M. Osch und G.-A. Hoyer, Tetrahedron Lett. **1975**, 3217.
- 70 eV, Varian MAT 711, Einlaßtemperatur 110 °C.
- H. Schwarz, A. Schönberg, E. Singer, U. Rapp, H. Kaufmann und S. Meier, J. Heterocycl. Chem. **13**, 877 (1976).
- In Methanol, Beckman UV 25.
- In CDCl<sub>3</sub>, CFT-20 der Firma Varian, TMS interner Standard.
- XL 100 der Firma Varian, CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard.
- A. Schönberg, E. Singer und Ph. Eckert, Chem. Ber. **113**, 2823 (1980).
- T. Sato, G. Izumi und T. Imamura, Tetrahedron Lett. **1975**, 2191.
- F. Mader und V. Zanker, Chem. Ber. **97**, 2418 (1964), und P. Cerutti und H. Göth, Angew. Chem. **76**, 54 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 744 (1963).
- I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, S. 240, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.

[76/80]