

Photochemie von 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-onen

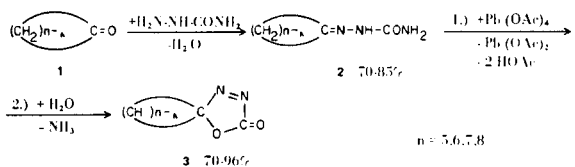
Dimitra Daniil und Herbert Meier\*

aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Germany

Eingegangen am Oktober 17, 1975

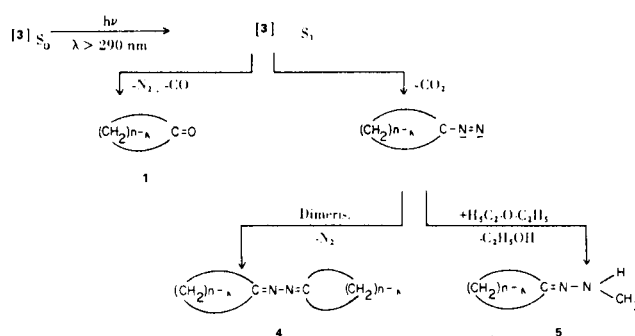
J. Heterocyclic Chem., 13, 649 (1976).

Während die Reaktion von Semicarbazonen mit Thionylchlorid oder Selenoxid zu 1,2,3-Thiadiazolen bzw. 1,2,3-Selenadiazolen führt, entstehen mit Bleitetraacetat nach einer Methode von Warkentin und Mitarbeitern (1) 2,4-Dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-one (2). Auf diese Weise haben wir aus den Cycloalkanonen (1) über die Semicarbazone (2) die 5,5-Polymethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-one (3) erhalten:



Die UV-Spektren von (3) weisen ein charakteristisches Maximum bei 360 nm ( $\log \epsilon \approx 2,5$ ) auf. Im IR-Spektrum liegt die CO-Valenzschwingung bei  $1820\text{ cm}^{-1}$  und die N=N-Valenzschwingung bei  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Absorptionen sind in Tabelle I zusammengestellt. Bemerkenswert ist die relative Hochfeldabsorption der  $\beta$ -C-Atome.

Bei der photochemischen Fragmentierung von (3) sind als gasförmige Produkte mit hoher Bildungstendenz  $\text{N}_2$ , CO und  $\text{CO}_2$  zu erwarten. In Benzol als Lösungsmittel beobachtet man fast ausschließlich Denitrogenierung und Decarboxylierung zu den Cycloalkanonen (1). In Äther kommt die Decarboxylierung zum Tragen. Es entstehen die symmetrischen Azine (4) und unter Beteiligung des Diäthyläthers die unsymmetrischen Azine (5).



Während die Bildung von 1 und 4 den Erwartungen entspricht, ist die Beteiligung von Äther als Reaktionspartner überraschend, zumal man ein solches Verhalten bei der Belichtung von Diazocycloalkanen nicht kennt. Die Addition des Äthers müßte intermediär zu einer labilen geminalen Amino-Alkoxy-Verbindung führen, die sich unter  $\beta$ -Eliminierung von Äthanol zum Azin (5) stabilisiert. In Tabelle II sind die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten an 1, 4 und 5 zusammengestellt.

Die Verbindungen 1 und 4 wurden durch einen Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert. Die C=N-Valenzschwingung der Azine liegt bei  $1640$  bis  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Absorption von 4 sind in der Tabelle III gesammelt.

Bei den neuen, unsymmetrischen Azinen (5) ist die syn-anti-Isomerie zu beachten:

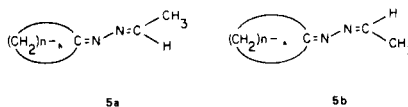


Tabelle I

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 3 in  $\text{CDCl}_3$  (ppm-Werte bez. auf TMS als int. Standard)

Ringgröße n	C=O	C <sub>quart.</sub>	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	$\gamma$ -CH <sub>2</sub>	$\delta$ -CH <sub>2</sub>
5	160,1	127,2	34,9	25,3	-	-
6	159,9	120,6	33,0	22,3	24,2	-
7	159,7	123,5	35,2	22,5	28,7	-
8	159,7	123,1	31,6	21,6	27,6	23,9

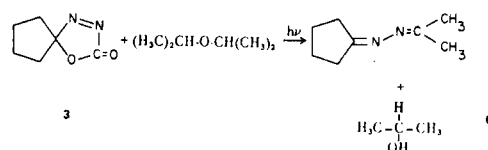
Tabelle II

Photolyseprodukte aus **3**

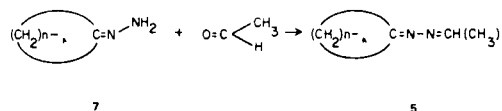
Ringgröße n	% - Ausbeuten in Benzol		% - Ausbeuten in Diäthyläther		<b>5</b>
	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	
5	99	-	23	22	55
6	99	-	16	48	36
7	99	1	43	29	28
8	97	3	50	8	42

In Analogie zu den Hydrazonen (**3**) nehmen wir an, daß die synständigen Protonen bei tieferem Feld liegen, als die antiständigen. Für die Methylgruppen gilt genau das umgekehrte (**3**). (Vgl. Tabelle IV). Im Gemisch dominiert stets zu ~ 80% die sterisch günstigere Konfiguration (**5a**).

Keine Isomerie und eine besonders glatte Reaktion sollte mit Diisopropyläther auftreten. Tatsächlich erhält man neben 25% Cyclopentanon und 16% Cyclopentanonazin 59% des unsymmetrischen Azines **6**:



Bei dem Versuch die flüssigen Azine **5** und **6** durch Hochvakuumdestillation oder Chromatographie zu reinigen, stellt man fest, daß sie sich thermisch leicht in die symmetrischen Azine umwandeln. Dieselbe Beobachtung wurde bei der Vergleichssynthese von **5** aus den Cycloalkanonhydrazonen (**7**) und Acetaldehyd gemacht:



Anstelle der Elementaranalyse wurde daher eine exakte Massenbestimmung durchgeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopischen Daten sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle III

<sup>13</sup>C-NMR-Daten von **4** in CDCl<sub>3</sub> (ppm-Werte bez. TMS als interner Standard)

Ringgröße n	C-sp <sup>2</sup>	syn-CH <sub>2</sub>	anti-CH <sub>2</sub>	restliche CH <sub>2</sub> -Gruppen		
5	173,3	32,8	28,7	24,4	24,2	
6	165,2	35,8	27,9	27,6	26,4	26,0
7	165,9	37,1	31,5	30,3	27,6	25,1
8	168,0	35,9	30,0	27,4	26,3	25,4
						24,8

Tabelle IV

Spektroskopische Daten von **5** und **6**

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR-Absorptionen in CDCl <sub>3</sub> (ppm-Werte bez. TMS als int. Standard)				Molekülpeak		
	syn-H (Quart.)	anti-H (Quart.)	syn-CH <sub>3</sub> (Dublett)	anti-CH <sub>3</sub> (Dublett)	ber.	gef.	
<b>5</b>	n = 5	7,7	7,1	1,85	1,95	124,10004	124,09914
	n = 6	7,6	7,05	1,7	1,9	138,11569	138,11522
	n = 7	7,6	7,1	1,8	2,0	152,13134	152,13062
	n = 8	7,65	7,15	1,85	2,0	166,14699	166,14656
<b>6</b>	-	-	1,9	2,0	Analyse		
			(Sing.)	(Sing.)	C: 69,52	69,37	
					H: 10,22	10,20	
					N: 20,26	20,43	

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: UV: Beckmann 221, IR: Perkin-Elmer 21,  $^1\text{H-NMR}$ : Varian A-60,  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker, HFX-90, Masse: AEI MS 9. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 5,5-Poly-methylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-one (**3**).

Cycloalkanon-Semicarbazon (33 mMol) wird in 300 ml. eisgekühltes Methylchlorid gegeben und unter Rühren langsam mit 68 mMol Bleitetraacetat versetzt. Die zunächst auftretende Gelbfärbung verschwindet nach einiger Zeit. Nach 30 Min. Rühren bei  $0^\circ$  werden 300 ml. Eiswasser und 20 ml. 2,4 M HCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 20 Min. gerührt. Während der gesamten Zeit arbeitet man unter Stickstoff. Man filtriert den Ansatz über Kieselgel, wäscht das Filtrat zweimal mit eiskaltem Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Das Methylchlorid wird am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur abgezogen. Zurück bleibt eine gelbe, ölige Flüssigkeit (70-96% d.Th.), die licht- und wärmeempfindlich ist. Eine weitere Reinigung wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol) bei  $10^\circ$  und unter Lichtausschluss erreicht. Die so erhaltenen Präparate kristallisieren in der Kälte aus Petroläther ( $30-50^\circ$ ) in Form farbloser Nadeln aus.

5,5-Tetramethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-on.

Fp.  $10-11^\circ$ ;  $\nu$  (CO) =  $1820\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N=N) =  $1545\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  max = 224 nm, 367 nm,  $\log \epsilon$  max = 3,55, 2,50;  $M^+$  140.  
ber.: C, 51,43%; H, 5,71%; N, 20,00%; O, 22,86%. Gef.: C, 51,32%; H, 5,69%; N, 20,40%; O, 22,59%.

5,5-Pentamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-on (**1**).

Fp.  $51^\circ$ ;  $\nu$  (CO) =  $1825\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N=N) =  $1545\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  max = 231 nm, 366 nm,  $\log \epsilon$  = 3,59, 2,39;  $M^+$  154.

5,5-Hexamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-on.

Fp.  $14-16^\circ$ ;  $\nu$  (CO) =  $1820\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N=N) =  $1545\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  max = 225 nm, 372 nm,  $\log \epsilon$  = 3,56, 2,49;  $M^+$  168.

ber.: C, 57,14%; H, 7,14%; N, 16,67%; O, 19,05%. gef.: C, 57,00%; H, 7,27%; N, 16,62%; O, 19,11%.

5,5-Heptamethylen-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-on.

Fp.  $20-22^\circ$ ;  $\nu$  (CO) =  $1820\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N=N) =  $1545\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda$  max = 225 nm, 374 nm,  $\log \epsilon$  max = 3,54, 2,46;  $M^+$  182.

ber.: C, 59,34%; H, 7,69%; N, 15,38%; O, 17,58%. gef.: C, 58,87%; H, 7,64%; N, 15,60%; O, 17,90%.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Belichtung von **3**.

Eine Lösung von  $7 \cdot 10^{-3}$  Mol **3** in 100 ml. reinem Benzol bzw. Äther wird mit einer 450-Watt-Hanovia-Mitteldrucklampe mit Pyrex-Filter belichtet. Dabei läßt man gereinigten Stickstoff durch die Lösung perlen. Nach 20-30 min. enthält die Lösung laut DC

kein Ausgangsprodukt mehr. Zur gaschromatographischen Untersuchung dient eine 2 m Metallsäule (10% XE 60). Die Arbeitstemperatur beträgt  $230^\circ$ . In Tabelle V sind die erhaltenen Retentionszeiten zusammengestellt. (Ausbeuten vgl. Tabelle II).

Tabelle V

Retentionszeiten bei der Gaschromatographie [min.]

Ringgröße n	1	4	5
5	0,25	2,05	0,50
6	0,35	2,60	0,51
7	0,55	4,90	0,80
8	0,75	6,55	0,95

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Cycloalkyliden-äthyliden-hydrazine (**5**) aus Cycloalkanonhydrazonen (**7**).

Cycloalkanonhydrazon (100 mMol) und 150 mMol Acetaldehyd werden 20 min. in Methanol am Rückfluß gekocht. Anschließend nimmt man in Äther auf, trocknet über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und führt die oben beschriebene gaschromatographische Analyse durch.

Ausbeuten: 30-35% d.Th.

Dank.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## LITERATUR

(1) S. L. Lee, A. M. Cameron u. J. Warkentin, *Chem. Commun.*, 1074 (1970); *Can. J. Chem.*, **50**, 2326 (1972); P. Knittel, S. L. Lee u. J. Warkentin, *ibid.*, **50**, 3248 (1972); P. Knittel u. J. Warkentin, *ibid.*, **50**, 4066 (1972); P. C. Ip, K. Ramakrishnan u. J. Warkentin, *ibid.*, **52**, 3671 (1974).

(2) H. Meier u. D. Daniil, *Chem. Z.*, **100**, 89 (1976).

(3) G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3624 (1963); vgl. auch W. D. Phillips, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 817 (1958).

English Summary.

Oxidation of cycloalkanone semicarbazones with lead tetraacetate leads to 2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-ones, which under photolytic conditions eliminate nitrogen, carbon-monoxide and carbon dioxide. Cycloalkanones and azines are generated depending upon the solvent.