

4-Phenyl- Δ^2 -1.3.4-oxadiazolin-5-on aus N-Phenylsydnon.

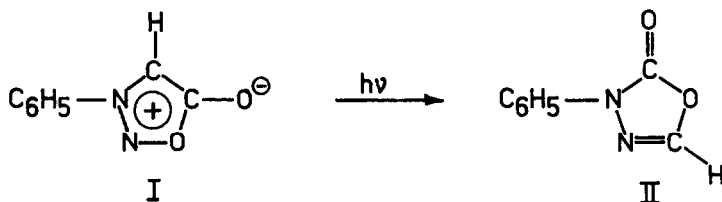
Eine photochemische Reaktion mit CO₂.

C.H. Krauch, J. Kuhls und H.-J. Piek

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie
(Direktor: Prof. Dr. G. O. Schenck)
Mülheim-Ruhr

(Received 14 June 1966)

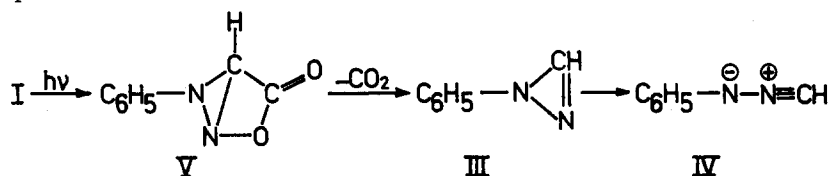
Belichtungen von jeweils 200 ccm benzolischer Lösungen von N-Phenylsydnon (I) [0.01 Mol] in Gegenwart von Acenaphthylen [0.01 Mol], Inden [0.5 Mol] oder Acetylendicarbonsäuredimethylester [0.01 Mol], mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W in einer Solidex-Tauchlampenapparatur, führten nicht wie thermisch unter Cycloaddition¹⁾ zu Δ^2 -Pyrazolin- bzw. Pyrazolderivaten, sondern zur Photolyse von I. Auch bei Belichtung feiner Lösungen von I in Benzol bzw. Dioxan trat unter Gelbfärbung eine Gasentwicklung ein (98 Mol% CO₂, gravimetrisch an Natronasbest; 22 Mol% N₂, volumetrisch im Orsatgerät, bezogen auf eingesetztes I). Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigte, daß ein Gemisch von etwa 10 Photolyseprodukten entstanden war, aus dem wir säulenchromatographisch an Kieselgel das zu I strukturisomere 4-Phenyl- Δ^2 -1.3.4-oxadiazolin-5-on²⁾ (II) abtrennen konnten.



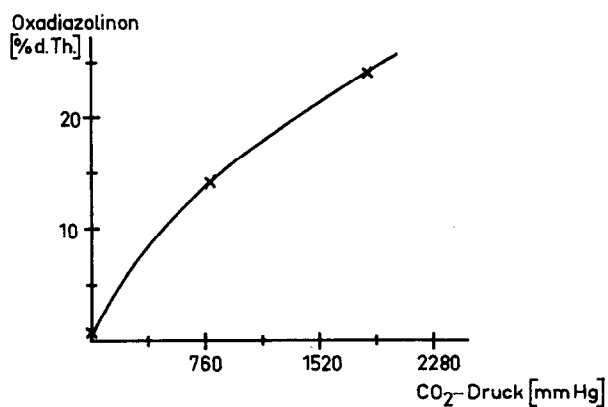
6-stündige Belichtung von 15 mg I in 3 ml Dioxan unter Durchleiten von ^{14}C -markiertem Kohlendioxid (ber. spez. Aktivität 120 $\mu\text{C}/\text{mMol}$) lieferte entsprechend aktives II. Vor Aufarbeitung der Belichtungsprodukte wurde gelöstes Kohlendioxid durch einstündiges Durchleiten von N_2 ausgetrieben. Hierauf erfolgte säulenchromatographische Vortrennung an 6 g SiO_2 mit $\text{CCl}_4\text{-HCCl}_3$ (99:1) und zweimalige dünnschichtchromatographische Reinigung mit Isopropanol-Benzol (5:95) als mobiler Phase an 0.2 mm SiO_2 -Schicht. Die Zonen von II wurden mit dem Methan-Durchflusszähler aufgefunden. Zur Berechnung der spez. Aktivität von II wurden gleiche Proben quantitativ UV-spektrometrisch mit dem Zeiss PMQ II und radiometrisch nach der Flüssigkeitsszintillationsmethode im Packard-Zweikanal-Spektrometer TRI-CARB (Modell Ex 314) vermessen. Eine Aktivitätsbilanz zeigte, daß 80 % der Aktivität der Belichtungsprodukte an II gebunden war und bei der säulenchromatographischen Vortrennung mit dem $\text{CCl}_4\text{-HCCl}_3$ -Gemisch eluiert wurde, während 19 % nach Elution mit HCCl_3 noch auf der Säule verblieben.

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt deuten: Durch Licht angeregtes I spaltet CO_2 ab unter Bildung eines 1H-Diazirins³⁾ (III). III könnte nun mit CO_2 direkt unter Ringerweiterung oder erst nach Übergang in ein resonanzstabilisiertes Nitrilimin⁴⁾ (IV) zu II reagieren. Eventuell spielt V, früher

für den Grundzustand der Sydnone formuliert⁵⁾, als Zwischenprodukt eine Rolle.



Eine CO_2 -Druckabhängigkeit der Oxadiazolinonbildung spricht weiter für den Einbau von Fremd- CO_2 bei der Umwandlung von I in II.



Proben von je 100 mg I in 10 ccm absol. Dioxan wurden in einer starkwandigen Zueihalskuvette bei 18° 2 Stdn. belichtet. In jeweils 2 Versuchen wurde während der Belichtung a) Argon, b) CO_2 bei Normaldruck durch die Reaktionslösung geleitet; in 2 weiteren Versuchen wurde c) CO_2 aus einer Stahlflasche am Kuvettenauslass durch ein Nadelventil gestaut. Die Druckeinstellung von 2.5 atm. erfolgte mit Hilfe eines Reduzierventiles und

wurde an einem Hg-Manometer beobachtet. Säulen- sowie präparativ-dünnschichtchromatographische Trennung an Kieselgel und nachfolgende Vakuumsublimation (10^{-3} Torr/ 20°) führten zu reinem II, das UV-spektrometrisch bei $42.0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ anhand einer Eichkurve quantitativ bestimmt wurde.

Der Einsatz von Sensibilisator-Filter-Kombinationen wie Bengalrosa-Gelbfilter (durchlässig für Licht ab $21 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$), Benzophenon oder Michlers Keton mit Rappoldt-Filter⁶⁾ Nr. 8 und 9 führte weder zur Beschleunigung der Photolyseraten noch wurde die Selektivität der Produktbildung beeinflusst. 30-stündige Belichtung von I in erstarrtem Dioxan (-20°) führte nicht zur Photolyse.

Eine der Bildung von II aus III formal analoge Reaktion, die allerdings als intramolekularer Einbau einer C=O-Funktion ablaufen soll, erwähnt Huisgen³⁾: Äthoxycarbonylazen reagiert - vermutlich unter Cycloaddition - mit Nitrilen unter Bildung von 1H-Diazirinderivaten. Einbau der Carbonylgruppe in den Diazirinring soll dann Oxadiazolderivate ergeben. Ferner wird von einer 1.3-Addition des Azomethin-imins an CS_2 zu 1.3.4-Thiadiazol-thionen-(2) berichtet⁷⁾.

Unsere Annahme eines 1H-Diazirinderivates (III) als Zwischenprodukt bei der Photosynthese von II erfährt eine Stütze durch die Mitteilung von E.F.Ullmann und B.Singh⁸⁾, denen es gelungen ist, ein Azirinderivat als Zwischenprodukt bei der reversiblen Photoisomerisierung von 3.5-Diphenylisooxazol zu isolieren.

Ein Reaktionsverlauf über aktiviertes CO_2 , das man⁹⁾ sich z.B. bei der γ - oder UV-Radiolyse wässriger Lösungen von Formiat u.a. durch Elektroneneinfang entstanden denkt, ist unwahrscheinlich. Bei dem Versuch mit ^{14}C sollte in diesem Falle die Radioaktivität unspezifisch eingebaut werden. Wir finden hingegen 80 % der Aktivität des Belichtungsrückstandes im Oxadiazolinon.

Die Versuche mit $^{14}\text{CO}_2$ wurden im Institut für therapeutische Biochemie, Frankfurt/Main, durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Wacker und Herrn Dipl.-Chem. D. Krämer für ihre Hilfe.

Literaturverzeichnis

- 1) V.F. Vasil'eva, V.G. Yashunskii und M.N. Shchukina ,
Zh.Obshch.Khim. 30, 698 (1960),
C.A. 58, 9053 (1963)
R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt und R. Schmidt ,
Angew. Chemie 74, 29 (1962)
- 2) M. Freund und B.B. Goldsmith ,
Ber.dtsch.Chem.Ges. 21, 2456 (1888)
M. Freund und F. Kuh ,
ibid. 23, 2821 (1899)
- 3) R. Huisgen und H. Blaschke ,
Liebigs Ann.Chem. 686, 145 (1965)
- 4) analog Vorschlag von R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich
und H. Knupfer ,
Tetrahedron 17, 3 (1962)
- 5) W. Baker und W.D. Ollis ,
Quart.Rev. 11, 15 (1957)
- 6) M.P. Rappoldt, Dissertation, Leiden 1958, S. 18
- 7) R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann ,
Angew. Chemie 72, 416 (1960)
- 8) E.F. Ullmann und B. Singh ,
J.Amer.chem.Soc. 88, 1844 (1966)
- 9) N. Getoff, Österr.Chem.Ztg. 63, 376 (1962)
N. Getoff, F. Gütlbauer und G.O.Schenck ,
Int.J.appl.Radiat. Isotopes, im Druck