

PHOTOLYSE VON 2-OXO-2,5-DIHYDRO-1,3,4-OXADIAZOLEN IN GEGENWART VON OLEFINEN

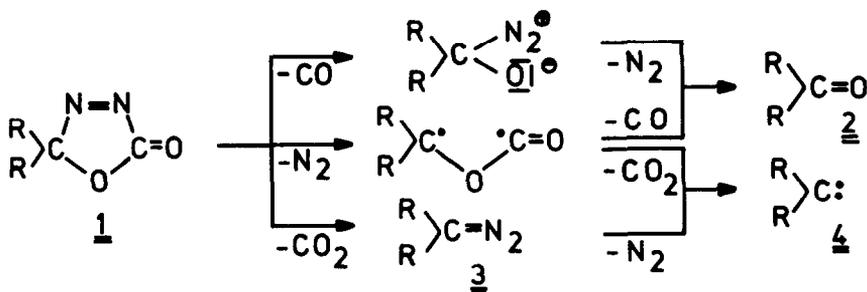
Dimitra Daniil und Herbert Meier\*

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

(Received in Germany 29 June 1977; received in UK for publication 12 July 1977)

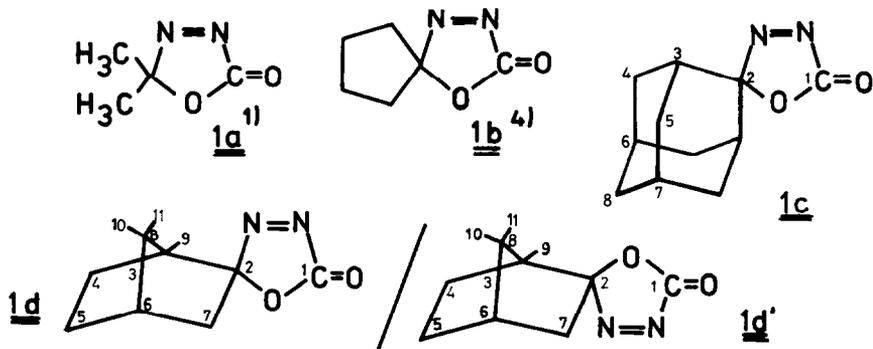
Die 2-Oxo-2,5-dihydro-1,3,4-oxadiazole 1 stellen eine für thermische und photochemische Cycloeliminierungen besonders interessante Substanzklasse dar, weil sie theoretisch N<sub>2</sub>, CO oder CO<sub>2</sub> als energiearme Bruchstücke abspalten können.

A priori ist also mit der Bildung von Ketonen 2, Diazoverbindungen 3 und Carbenen 4 bzw. ihren Folgeprodukten zu rechnen.



Durch Zufuhr thermischer Energie<sup>1,2)</sup> oder durch elektronische Anregung<sup>3-5)</sup> lassen sich diese Wege tatsächlich realisieren, wenn man in einem indifferenten Medium arbeitet. Die Photolyse in Äthern führt jedoch z. B. zur CO<sub>2</sub>-Abspaltung, ohne daß Diazoverbindungen oder Carbene auftreten. Die Äthermoleküle greifen also vor oder während der Decarboxylierung in den Reaktionsablauf ein. Ihre reaktiven Zentren sind dabei die α-C-H-Bindungen.<sup>5)</sup> Im Gegensatz zu α-ständigen Wasserstoffen in Ketonen zeigen allylische H-Atome ebenfalls eine ausreichende Aktivierung.

Zu dieser Untersuchung haben wir nach einer Methode von Warkentin et al.<sup>6)</sup> aus Aceton 2a, Cyclopentanon 2b und Adamantanon 2c über die Semicarbazone die Substrate 1a-c synthetisiert. Aus (+)-Camphersemicarbazon entstehen zu gleichen Anteilen die Diastereomeren 1d und 1d'.



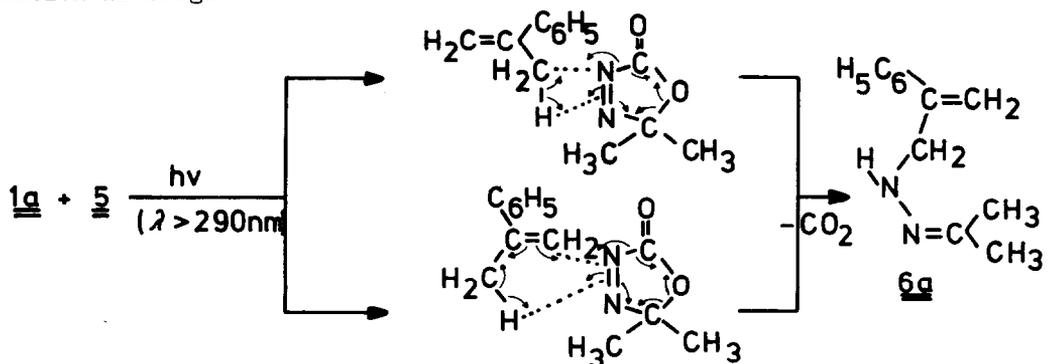
Tab. 1: Daten  
d. Verbindg.  
1c u. 1d/1d'

	Sp.	Ausbeute % d. Th.	IR in KBr	
			$\bar{\nu}(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\bar{\nu}(\text{N}=\text{N})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<u>1c</u>	114-116°	50	1800	1530
<u>1d/1d'</u>	42-43°	40	1810	1533

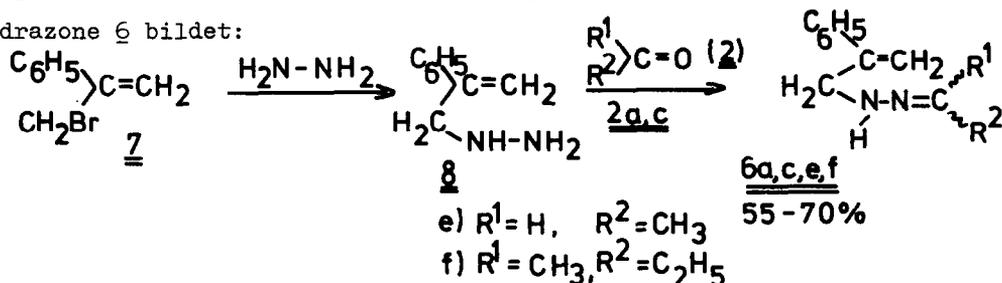
  

$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ ( $\delta$ -Werte bez. TMS als int. Standard)											
	C - 1	C - 2	C - 3	C - 4	C - 5	C - 6	C - 7	C - 8	C - 9	C - 10	C - 11
<u>1c</u>	159,1	124,1	37,4	34,3	34,3	26,9/26,1	36,5	---	---	---	---
<u>1d/1d'</u>	159,9	128,4	54,3	31,3	27,3	45,4	40,0	50,5	9,5	20,7/20,7/	
	159,9	127,2	53,5	30,3	26,7	45,2	38,1	50,5	8,8	19,8/19,5	

Belichtet man 1a in  $\alpha$ -Methylstyrol 5, so beobachtet man neben der Bildung von Aceton 2a eine Reaktion mit dem Olefin. Dabei wird in Analogie zu der Photolyse in Äthern  $\text{CO}_2$  eliminiert, ohne daß 2-Diazo-propan 3a, Dimethylcarben 4a oder deren Folgeprodukte auftreten. Für den Angriff des Olefins vor oder während der Decarboxylierung kommen eine Insertion in die allylische C-H-Bindung oder eine En-Reaktion in Frage:<sup>7)</sup>

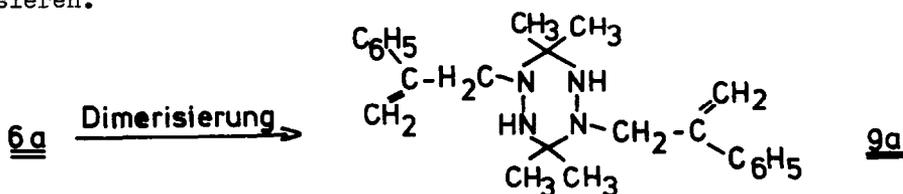


Aus 1c entsteht entsprechend 6c. Die Struktur von 6 wurde spektroskopisch und durch eine unabhängige Vergleichssynthese bewiesen. Aus 1-Brom-2-phenyl-2-propan 7<sup>8)</sup> erhält man das Hydrazinderivat 8, das mit den Carbonylverbindungen 2 die Hydrazone 6 bildet:



Die Verbindungen 6 lassen sich bei  $10^\circ$  durch Chromatographie an Kieselgel reinigen und in Lösung gut handhaben. Sie zersetzen sich jedoch in reiner Form bereits bei Raumtemperatur. Eingeleitet wird dieser Prozess bei 6a,e durch Dimerisierung zu den Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen 9a,e. Bei 6c und 6f lassen das die sperrigen Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  nicht zu.

Die Weiterzersetzung von 9a ist hinreichend langsam um diese Verbindung bei  $10^\circ$  durch Chromatographie in reiner Form zu isolieren und analytisch zu charakterisieren.



Interessant ist ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von 6a und 9a

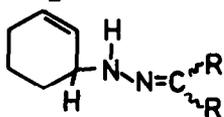
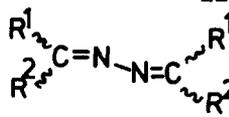
Tab. 2: H-NMR-Absorptionen von 6a und 9a in  $\text{CDCl}_3$   
 ( $\delta$ -Werte, bez. TMS als int. Standard)

	$\text{CH}_3$ (s, 3H)	$-\text{CH}_2-$ (s, 2H)	$=\text{CH}_2$ (AB, 2H)	$\text{C}_6\text{H}_5$ (m, 5H)
<u>6a</u>	1,6 1,9	4,2	5,2 5,5	7,4
<u>9a</u>	1,4(6H)	4,9	5,3 5,6	7,4

Tab. 3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Absorptionen von 6a und 9a in  $\text{CDCl}_3$   
 ( $\delta$ -Werte bez. TMS als int. Standard)

	$\text{CH}_3$ (q)	$\text{C}=\text{N}$ (s)	$\text{C}=\text{N}$ (s)	$-\text{CH}_2-$ (t)	$-\text{CH}_2-$ (t)	$=\text{C}$ (s)	$\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$ (d)	$\text{C}_{\text{arom}}$ (s)
<u>6a</u>	25,2 15,9	148,1	---	53,9	114,0	138,7	128,3 127,6 126, 2	145,0
<u>9a</u>	21,5	---	103,2	72,0	116,2	138,4	128,2 127,8 125,9	141,6

Nimmt man als Solvens und Reaktionspartner bei der Photolyse Cyclohexen 10 statt  $\alpha$ -Methylstyrol 5, so entstehen die analogen Hydrazone 11a-d.

11a-d12b-d

Während die Zersetzung von 11a wie bei 6a durch Cyclodimerisierung eingeleitet wird, bilden 11b-d wie 6c stabile symmetrische Azine der Struktur 12b-d. Einen Überblick über den Photolyseablauf gibt die nachfolgende Tabelle.

Tab. 4: Relative Ausbeuten bei der Photolyse von 1a-d (bestimmt mit GC bei 170° an einer 2m-Säule, 10% XE 60)

Substrat	Olefin	Produkte ( % )		
		<u>2</u>	<u>6</u> bzw. <u>11</u>	<u>12</u>
<u>1a</u>	<u>5</u>	10	90	--
<u>1c</u>	<u>5</u>	6	64	30
<u>1a</u>	<u>10</u>	6	94	--
<u>1b</u>	<u>10</u>	7	41	52
<u>1c</u>	<u>10</u>	8	45	47
<u>1d</u>	<u>10</u>	3	44	53

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, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 1074.
- 2) S.L. Lee, A.M. Cameron u. J. Warkentin, Can. J. Chem. 50, 2326 (1972).
- 3) H. Meier u. D. Daniil, Chem. Ztg. 100, 89 (1976).
- 4) D. Daniil u. H. Meier, J. Heterocycl. Chem. 13, 649 (1976).
- 5) D. Daniil, G. Gauglitz u. H. Meier, Photochem. a. Photobiol. 1977, im Druck.
- 6) P. Knittel, S.L. Lee u. J. Warkentin, Can. J. Chem. 50, 3248 (1972).
- 7) Vgl. dazu G. Ahlgren u. B. Åkermark, Acta chem. scand. 21, 2910 (1976) und G. Ahlgren, B. Åkermark u. K.-I. Dahlquist, Acta chem. scand. 22, 1129 (1968).
- 8) L.F. Hatch u. T.L. Patton, J. Amer. chem. Soc. 76, 2705 (1954).