

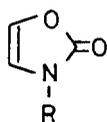
PHOTOSENSIBILISIERTE [2+2]-CYCLOADDITIONEN MIT 4-OXAZOLIN-2-ONEN

Karl-Heinz Scholz, Hans-Georg Heine und Willy Hartmann ^{x)}

Zentralbereich Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG,
D-4150 Krefeld-Uerdingen, Postfach 166

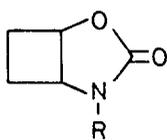
(Received in Germany 15 February 1978; received in UK for publication 9 March 1978)

Wie wir kürzlich gefunden haben, lassen sich mit 4-Oxazolin-2-on (1) und 3-Acetyl-4-oxazolin-2-on (2) ¹⁾ [2+4]-Cycloadditionen durchführen ^{2, 3)}. Diese Diels-Alder-Reaktionen sind eine präparativ wertvolle Ergänzung zu bekannten Verfahren zur Herstellung von Oxazolidin-2-onen der alicyclischen Reihe ⁴⁾. In Fortführung unserer Untersuchungen haben wir nun festgestellt, daß sich 1 und besonders 2 auch als Komponenten für photochemische [2+2]-Cycloadditionen eignen, wodurch die Klasse der 2.4-Oxaza-bicyclo[3.2.0]heptan-3-one erstmals erschlossen wird.



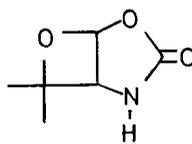
1 R = H

2 R = COCH₃

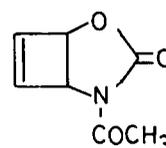


3 R = H

4 R = COCH₃



5



6

Nach 120 stdg. Belichtung ⁵⁾ einer bei -60° mit Äthylen gesättigten Lösung von 2.55 g (3 mmol) 1 in 200 ml Aceton ⁶⁾ erhält man bei einem Umsatz von 72 % in nahezu quantitativer Ausbeute zwei Produkte im Verhältnis 60 : 40. Säulenchromatographische Trennung (Kieselgel/CHCl₃) liefert das Cycloaddukt 3 (Schmp. 84 - 85°) sowie als Nebenprodukt (Schmp. 124 - 126°) das Oxetan 5 ⁷⁾. Wird unter gleichen Bedingungen das Acetyl-Derivat 2 belichtet, so unterbleibt

die Bildung eines Oxetans und man isoliert bei vollständigem Umsatz in einer Ausbeute von 88 % das 1 : 1-Cycloaddukt 4 (Schmp. 30 - 32°). 4 ist mit einem durch Acetylierung von 3 erhaltenen Produkt identisch.

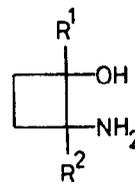
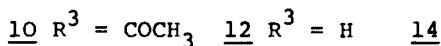
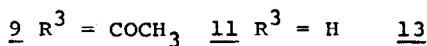
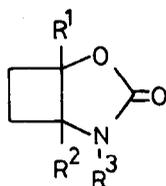
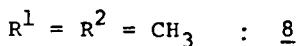
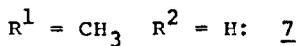
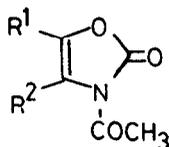
Das in der Addition an Äthylen geeignetere 2 reagiert in ebenfalls guten Ausbeuten auch mit zahlreichen anderen Olefinen. Einige Beispiele sind in der Tabelle zusammengestellt.

Olefin ^{a)}	Belich- tungszeit (h)	Ausbeute ^{b)} (%)	Sdp. bzw. Schmp.	Isomeren- verhältnis ^{c)}
Propen	50	72	78-85°/0.2	38:32:15:15
Isobutylene	67	64	90-113°/0.3	47:53
Neohexen	67	65	96-111°/0.6	42:10:9:38
Tetramethyläthylen	41	42	105°/0.9	
	140 ^{d)}	69	58-60°	
Cyclopenten	73	70	120-125°/0.7	76:24
Methylencyclopropan	70	60	88-98°/0.5	48:52
Allen	49	60	130-132°/0.5	52:48

a) 0.1 mol Olefin und 0.02 mol 2 in 180 ml Aceton; b) bezogen auf vollständigen Umsatz von 2; c) gaschromatographisch bestimmt; d) Pyrex-Glas.

Man erkennt, daß die Photoreaktion von 2 mit Olefinen erwartungsgemäß stereisch nicht einheitlich verläuft. Überraschend ist dagegen, daß die Cycloadditionen keine Regioselektivität aufweisen. Ob ein Einfluß hierauf möglich ist, sollen Versuche mit in 3-Stellung unterschiedlich substituierten 4-Oxazolin-2-onen zeigen.

Während 2 an Äthylen photochemisch glatt addiert, wird bei der Reaktion von 2 mit Acetylen (~ 2 m) in Aceton bei -60° das erwartete 4-Acetyl-2.4-oxazabicyclo[3.2.0]hept-6-en-3-on (6) vom Sdp. 82°/0.6 nur in einer Ausbeute von 25 % erhalten. Dominierend ist hier die Cycloaddimerisation von 2, deren genaue Untersuchung noch aussteht. Katalytische Hydrierung (Pd/C) von 6 ergibt 4.



Orientierenden Versuchen zufolge lassen sich auch alkylierte 3-Acetyl-4-oxazolin-2-one an Olefine addieren. So erhält man aus 3-Acetyl-5-methyl-4-oxazolin-2-on (7) ⁸⁾ bzw. dem Dimethyl-Derivat 8 ⁹⁾ und Äthylen in Aceton die Cycloaddukte 9 (72 %, Sdp. 83°/0.5) bzw. 10 (85 %, Sdp. 86°/0.75).

Die acetylierten Photocycloaddukte werden leicht zu den entsprechenden 1.3-Oxazolidin-2-on-Derivaten hydrolysiert. So liefert die Umsetzung von 4 in siedendem Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Natriummethylat zu 84 % 3. Unter der Einwirkung von überschüssigem KOH in siedendem Methanol/Wasser erfolgt auch die Hydrolyse des Oxazolidin-2-on-Rings und man erhält in einer Ausbeute von 86 % das bisher unbekannte cis-2-Aminocyclobutanol (Schmp. 58 - 60°). In gleicher Weise können auch die anderen aufgeführten Photocycloaddukte umgewandelt werden. Aus 9 bzw. 10 gelangt man zu 11 (72 %, Schmp. 80 - 81.5°) bzw. 12 (69 %, Schmp. 56 - 57°) und 13 (37 %, Schmp. 55 - 57°) bzw. 14 (72 %, Schmp. ~ 10°).

Photosensibilisierte [2+2]-Cycloadditionen von 4-Oxazolin-2-onen an Olefine und Acetylene bieten, wie hier gezeigt, einen einfachen und präparativ ergiebigen Zugang zu neuen Klassen von Cyclobutan-Derivaten, die ihrerseits interessante Ausgangsverbindungen für weitere Umwandlungen sind. Hierüber werden wir gesondert berichten.

Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) K.-H. Scholz, H.-G. Heine und W. Hartmann,
Liebigs Ann. Chem. 1976, 1319.
- 2) K.-H. Scholz, H.-G. Heine und W. Hartmann,
Liebigs Ann. Chem. 1977, 2027.
- 3) Unabhängig von uns wurden [2+4]-Cycloadditionen mit 1 und 2 von
J.A. Deyrup und H.L. Gingrich, Tetrahedron Lett. 1977, 3115, untersucht.
- 4) M.E. Dyen und D. Swern,
Chem. Rev. 67, 197 (1967); weitere Literaturhinweise siehe 1).
- 5) Belichtungen wurden mit dem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in
Apparaturen mit gekühltem Lampenschacht (Quarz) bei -60° unter Stickstoff
durchgeführt.
- 6) Aceton ist hier Lösungsmittel und Sensibilisator.
- 7) Für alle neuen Verbindungen liegen passende Elementaranalysen vor.
Die Strukturen sind durch IR- und NMR-Spektren belegt.
- 8) Dieses neue 4-Oxazolin-2-on (Schmp. $70 - 71^{\circ}$, aus Äther) wurde analog 2
hergestellt.
- 9) G. deStevens,
J. Org. Chem. 23, 1572 (1958).