

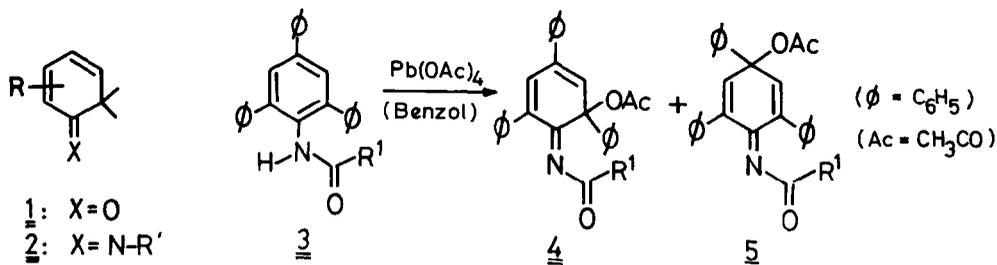
EINE EINFACHE PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE VON CYCLOPENT[d][1,3]OXAZINEN AUS
 2,4-CYCLOHEXADIENIMIN-DERIVATEN ¹⁾

H.H. Eckhardt und H. Perst *

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D 3550 Marburg

Summary: A synthesis of cyclopent[d][1,3]oxazines 8 is reported involving the photochemically induced transformation of 2,4-cyclohexadienimines 4 via dienylketenimine intermediates 6 and the dihydroderivatives 7.

Während das photochemische Verhalten von 2,4-Cyclohexadienonen 1 gut bekannt ist²⁾, fehlen bisher entsprechende Untersuchungen über die strukturell analogen 2,4-Cyclohexadienimine 2. Von besonderem Interesse ist dabei, ob bei UV-Belichtung von 2 andere Prozesse ablaufen können³⁾ als die bei acyclischen Iminen zumeist beobachteten Z,E-Isomerisierungen der C=N-Bindung.⁴⁾ Wir haben daher jetzt photochemisch induzierte Umwandlungen von N-Acyliminen des Typs 2 am Beispiel der 2,4,6-Triphenyl-Derivate 4 untersucht. Die benötigten linear konjugierten Cyclohexadienimine 4 sind neben den gekreuzt konjugierten Derivaten 5 bequem durch Oxidation der Anilide 3⁵⁾ mit Bleitetraacetat zugänglich,⁶⁾ vgl. Tabelle 1.



Nach 4-5 Stdn. UV-Belichtung⁷⁾ von 0.5 M Lösungen von 4a-f (in Benzol) lassen sich nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische die intensiv rot oder braunrot gefärbten Cyclopent[d][1,3]oxazine 8a-f isolieren (vgl. Tabelle 1); damit sind erstmals Derivate dieses aromatischen Grundgerüsts zugänglich, von dem bisher

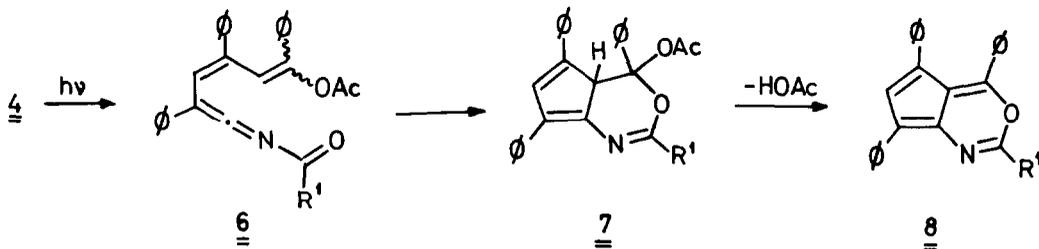


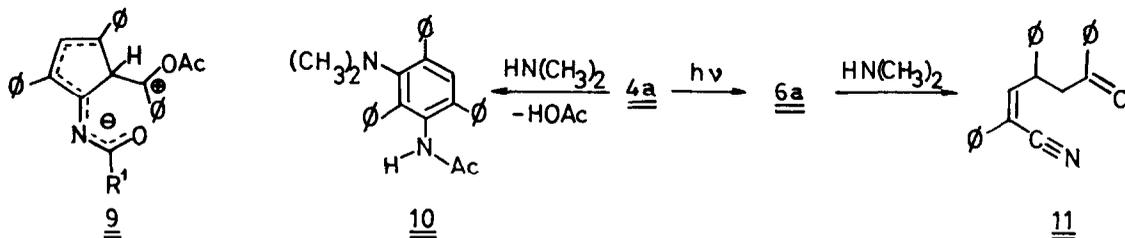
Tabelle 1^{a)}

| <u>4-8</u> | R' | <u>4</u> % Ausb. ^{b)} | Fp °C | <u>8</u> % Ausb. ^{c)} | Fp °C |
|------------|--|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|--------|
| <u>a</u> | CH ₃ | 67 | 153 | 42 | 189 |
| <u>b</u> | C ₆ H ₅ | 64 | 142 | 55 | 236 |
| <u>c</u> | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | 60 | 136-7 | 51 | 233-5 |
| <u>d</u> | p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ | 63 | 145-6 | 39 | 218-20 |
| <u>e</u> | p-Cl-C ₆ H ₄ | 68 | 153-4 | 44 | 265-7 |
| <u>f</u> | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | 57 | d) | 17 | 286-90 |

a) Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen; b) aus Bleitetraacetat-Oxidation von 3; außer 4 fallen jeweils 10-15% 5 an; c) photochemisch aus 4; d) nur als Öl isolierbar.

nur wenige hydrierte Vertreter bekannt waren.⁸⁾ Wie in getrennten Versuchen gezeigt werden konnte, vollzieht sich die Umwandlung von 4 in 8 über die Zwischenstufen 6 und 7.

Als photochemisch gebildete Primärprodukte von 4 lassen sich Dienylketenimine 6 bei Tieftemperatur-Belichtung (77 K, 2-Methyltetrahydrofuran) IR-spektroskopisch nachweisen (z.B. 6a $\nu_{C=C=N}$ 2020/cm);³⁾ beim Erwärmen der Matrix beobachtet man neben unumgesetztem 4 die für 7 charakteristischen IR-Absorptionen (z.B. 7a, in CCl₄: $\nu_{C=O}$ 1767/cm, Ester und $\nu_{C=N}$ 1645/cm, Iminoester; kein NH). Bei Raumtemp.-Belichtung sind nach vollständiger Umsetzung von 4 als unmittelbare Vorstufen von 8 deren Dihydro-Derivate 7 in allen Fällen ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar (z.B. 7a, in CDCl₃: AX-Spin-System δ 6.78 ppm für Vinyl-H und 4.75 ppm für tert. H mit $J_{AX} = 1$ Hz, sowie 2.10 und 2.38 ppm für CH₃). Für 7a ist die Konstitution auch auf Grund des ¹³C-NMR-Spektrums gesichert (vgl. Abb. 1). Die Dihydrocyclopentoxazine 7 entstehen bei Belichtung von 4 stereochemisch einheitlich, allerdings ist die Konfiguration bisher nicht geklärt. Für die Cyclisierung von 6 zu 7 ist außer einer [$\pi 4 + \pi 2$]-Cycloaddition des Acylimin-Teils an die Enolacetat-Gruppierung auch ein zweistufiger Weg über eine zwitterionische Zwischenstufe 9 zu diskutieren.⁹⁾ Versuche, ein derartiges Zwitterion mit protischen Nucleophilen abzufangen, waren jedoch bisher er-



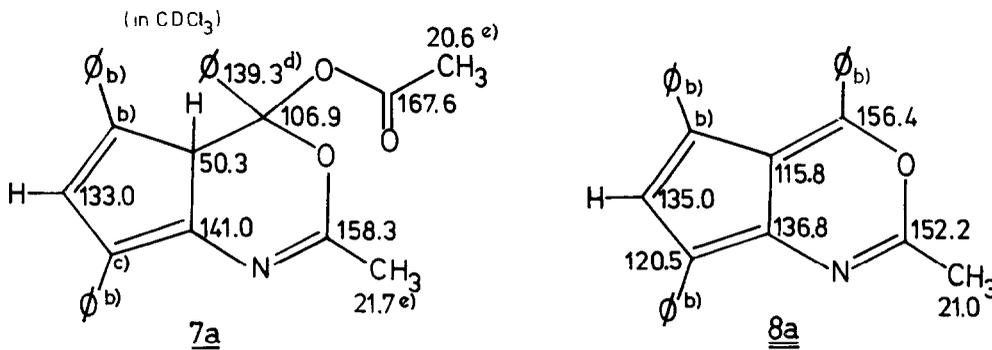
folglos.⁹⁾

Bei Belichtung von 4 in Anwesenheit von Methanol bleibt das Reaktionsergebnis, 7 bzw. 8, unverändert, während die Umsetzung in Gegenwart von Dimethylamin anderen Verlauf zeigt: 4a wandelt sich mit Dimethylamin (2.6 M in Benzol) bereits ohne Lichteinwirkung langsam in das m-Diaminobenzol-Derivat 10 um¹⁰⁾ (Raumtemp., nach 1 Woche 96% Ausb., Fp 249–50° C). Unter diesen Bedingungen entsteht deshalb 10 als Nebenprodukt (ca. 10% Ausb.) nach 4 Stdn. Belichtung von 4a. Als einziges Folgeprodukt einer photochemisch erzeugten Verbindung ist das Nitril 11 isolierbar (40% Ausb., Fp 124–5°C), dessen Bildung sich durch zweifache Entacylierung des Dienylketenimins 6a erklären läßt.¹¹⁾

Die Cyclopet [d][1,3]oxazine 8 resultieren als Folgeprodukte von 7 durch Abspaltung von Essigsäure (24 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. in Benzol oder Chloroform); bei Zugabe von Dimethylamin- oder Triethylamin-Lösung (in Benzol) zu 7 gelingt die Umwandlung zu 8 momentan.

Die Konstitution 8 steht mit den spektroskopischen Daten im Einklang¹²⁾ – besonders beweiskräftig ist das ¹³C-NMR-Spektrum, vgl. Abb. 1.

Abb. 1: ¹³C-NMR-Daten für 7a und 8a a) (δ [ppm] relativ zu TMS)



- a) Zuordnungen sind mit Hilfe der voll gekoppelten Spektren getroffen;
 b) nicht sicher zugeordnete quartäre Aromaten- und Vinyl-C-Atome; für 7a 136.4, 135.2, 133.5 ppm; für 8a 135.3, 133.3, 131.3, 125.0 ppm;
 c) verdeckt unter Aromaten-C-Multiplett;
 d) quartäres Phenyl-C-Atom;
 e) u.U. zu vertauschen.

Danksagung: Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

1. Chemie der Cyclohexadienimine, 2. Mitteilung; 1. Mitteilung: H. H. Eckhardt und H. Perst, *Angew. Chem.* **90**, 497 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 465 (1978).
2. Übersicht: G. Quinkert, *Angew. Chem.* **87**, 851 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 1072 (1975); *Pure Appl. Chem.* **33**, 285 (1973), zit. Lit.
3. Für 2,4-Cyclohexadienimine konnten wir bereits photochemisch induzierte cyclo/seco-Isomerisierungen unter Dienylketenimin-Bildung nachweisen.¹⁾
4. A. Padwa, *Chem. Rev.* **77**, 37 (1977); A. C. Pratt, *Chem. Soc. Rev.* **6**, 63 (1977); vgl. jedoch N. Toshima, S. Asao und H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **51**, 578 (1978), zit. Lit.
5. Anilide **3** werden in quantitativer Ausb. erhalten durch Acylierung von 2,4,6-Triphenylanilin; dessen Synthese vgl. K. Dimroth, A. Berndt, H. Perst und C. Reichardt, *Org. Synth.* **49**, 116 (1969), zit. Lit.
6. vgl. R. Adams und L. Werbel, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5799 (1958), zit. Lit.
7. UV-Belichtung mit Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150 durch Duran-50-Glas.
8. z.B. G. Bernath, Gy. Gondos, L. Bera, M. Torok, K. Kovacs und P. Sohar, *Acta Phys. Chem.* **19**, 147 (1973), *Chem. Abstr.* **81**, 3263 (1974); M. Polveche, D. Bar, M. Debaert und N. Febvay-Garot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 995.
9. Hinweise auf ein ähnliches Zwitterion erhielten wir bei Belichtung des zu **4** analogen Chinolethers **I**, wobei mit Alkoholen Enole **II** abzufangen waren:



II zeigt im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum enge Analogie zu entsprechenden Daten für **7**; D. Lemmer, Dissertation, Univ. Marburg, 1975; U. Ashauer, geplante Diplomarbeit, Univ. Marburg, 1979 - D. Lemmer, U. Ashauer und H. Perst, Veröffentlichung in Vorbereitung.

10. Zu 1,4-Additionen von Nucleophilen an 2,4-Cyclohexadienimine unter Aromatisierung vgl. R. Adams und K. R. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4770 (1956).
11. Für **11**: IR (KBr) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2220, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1690/cm; ^1H -NMR (CDCl_3) ABCX-Spin-System δ_{x} 6.96 (d, 1, Vinyl-H), δ_{c} 4.76 (m, 1, Benzyl-H), δ_{A} 3.63, δ_{B} 3.54 ppm (m, 2, CH_2); $J_{\text{CX}}=10$ Hz, $J_{\text{AC}}=8.8$ Hz, $J_{\text{BC}}=4.4$ Hz, $J_{\text{AB}}=-16.9$ Hz. **11** ist mit Dimethylamin nicht aus **7a** oder **8a** zugänglich.
12. ^1H -NMR (CDCl_3 , δ [ppm]), Vinyl-H: 7.64-7.71 (s; **8a-f**); Phenyl-H: zwischen 6.9 und 8 (m, **8a-f**), 8.2 (m, 2; **8a**), 8.3-8.4 (m, 4; **8b-f**); CH_3 : 2.60 (s; **8a**), 2.44 (s; **8c**), 3.89 (s; **8d**). MS für **8a, b, f**; m/e: M^+ (100%), M^+-R^1 CN (10-15%), R^1CO^+ (7-66%), M^+-R^1 (4-10%). UV (n-Hexan) λ_{Max} (log ϵ) für **8b**: 517 (sh, 3.07), 405 (4.06), 290 (4.65), 238 nm (4.40); vgl. UV-Daten für 2,4,6-Triphenylcyclopenta[b]pyran: G. V. Boyd, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1978.

(Received in Germany 19 March 1979)