

REAKTIONEN IN ORGANISCHEN KRISTALLEN. III<sup>1)</sup>

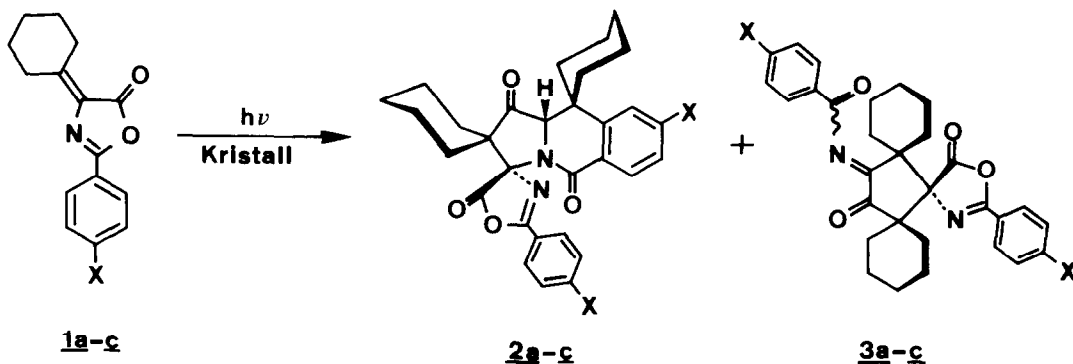
TRISPIRO-PYRROLOISOCHINOLINE DURCH ASYMMETRISCHE PHOTODIMERISIERUNG UND  
H-VERSCHIEBUNG IN KRISTALLINEN CYCLOHEXYLIDEN-PHENYL-5(4H)OXAZOLONEN.

S. Mohr

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel

**Abstract:** Solid-state photolysis of some substituted oxazolones 1 leads via asymmetric dimerization and H-abstraction to dimers of type 2 as the main products.

In der zweiten Mitteilung dieser Reihe wurde über die Festkörperdimerisierung des unsubstituierten Oxazolons 1a berichtet. Neben dem als Hauptprodukt gebildeten gelben Dimeren 3a wurden dabei zwei weitere farblose, asymmetrische Dimere isoliert.



a: X = H; b: X = Cl; c: X = Br

Drei entsprechende Dimere vom jeweils gleichen Strukturtyp entstehen auch bei der Festkörperphotolyse einiger substituierter Cyclohexyliden-phenyl-oxazolone. Im Gegensatz zum unsubstituierten 1a sind bei diesen substituierten Oxazolonen offenbar die farblosen Dimere vom Strukturtyp 2 Hauptprodukt der Festkörperreaktion<sup>2)</sup>. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 2c handelt es sich hierbei um Trispiro-pyrroloisochinolone (Abb. 1); zusätzlich zur asymmetrischen Dimerisierung ist dabei unter H-Verschiebung (nach C10A) eine neue Bindung zum Aromaten (C9A-C10) gebildet worden. Um die topochemischen Voraussetzungen dieser Reaktion zu klären, wurde eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) von 1b ( $a=7.447(4)$ ,  $b=14.911(7)$ ,  $c=12.285(4)$ ,  $\beta=99.12(4)$ ,  $P2_1/a$ ,  $Z=4$ ,  $R=0.045$ ) durchgeführt. Für die primäre Bindungsbildung zwischen C4-N (entspricht Bindung C3-N4 im Dimeren, Abb. 1) und C41-C5 (entspricht C2-C1) berechnen sich günstige Abstands- und Winkelwerte. Im Anschluß daran kann nach Inversion einer Benzoylgruppe in der Ebene der Oxazolone rings die H-Verschiebung unter Bildung des Strukturtyps 2 erfolgen. Die Monomeren 1b/1c sind isomorph (1c:  $a=7.414(6)$ ,  $b=14.946(7)$ ,  $c=12.547(15)$ ,  $\beta=98.80(9)$ ,  $P2_1/a$ ,  $Z=4$ ), ihr Verhalten bei der Festkörperbestrahlung bezüglich Struktur und Ausbeute der Dimere ist gleich; die geometrischen Verhältnisse in beiden Packungen sollten deshalb vergleichbar sein.

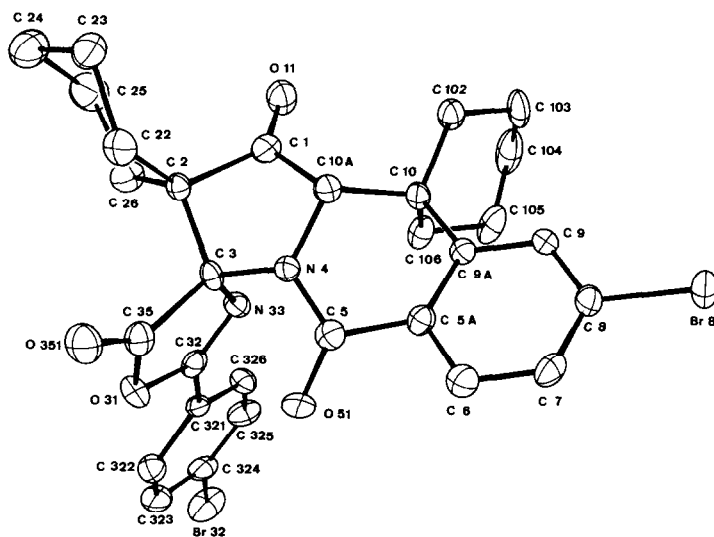


Abb. 1.  
ORTEP-Darstellung  
von 2c (X = Br).

Kristalldaten:  
 $a = 10.787(2) [10^{-10} \text{ \AA}]$   
 $b = 11.230(2)$   
 $c = 13.218(3)$   
 $\alpha = 97.50(1)^\circ$   
 $\beta = 105.95(1)$   
 $\gamma = 62.87(1)$   
 $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $R=0.047$

Den hier beschriebenen asymmetrischen Dimerisierungen vergleichbare Reaktionen in der festen Phase sind bisher unbekannt. Struktur und Bildung des letzten noch unbekanntes farblosen Dimerentyps sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

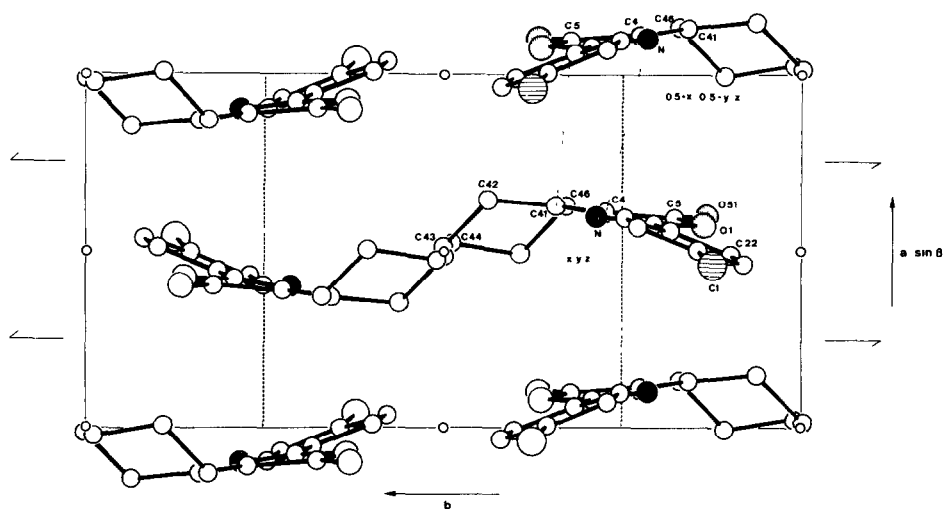


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von 1b entlang der c-Achse.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Abt. C. Krüger) durchgeführt; der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. II. Mitteilung: S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* **1979**, im Druck.
2. S. Mohr, unveröffentlicht; bisher wurden z.T. untersucht: Br-, Cl-,  $\text{CH}_3\text{O}$ -, Ph- und Me- (jeweils o-, m- und p-substituiert).

(Received in Germany 30 May 1979)