

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

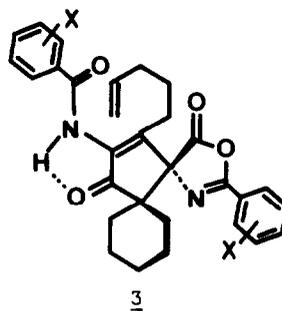
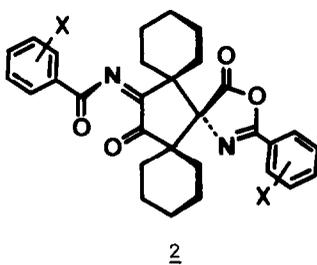
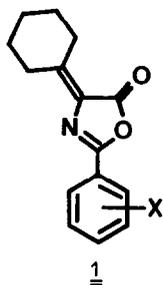
NORRISH TYP II-FRAGMENTIERUNG VON KRISTALLINEN SPIRO-DIKETONEN  
 UND SPIRO-DIKETONIMINEN.

S. Mohr

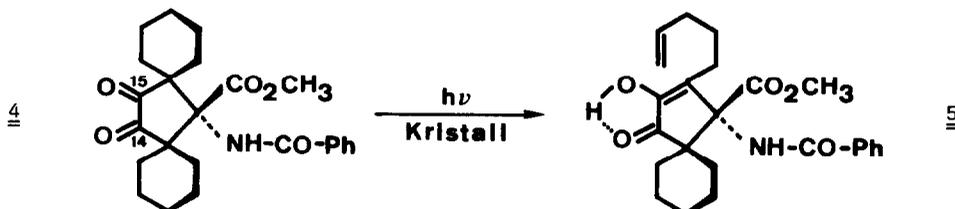
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel

**Abstract:** A subsequent solid-state type II fragmentation of 2, the primary asymmetric  $\pi^2 + \pi^2 + \pi^2 + \sigma^2$ -dimers of 1, leads to dimers of type 3. An analogous H-shift takes place with spirodiketones, derived from 2.

Cyclohexyliden-phenyl-5(4H)-oxazolone 1 ergeben bei der Festkörperphotolyse drei verschiedene asymmetrische Dimere. Wie die farblosen Trispiro-pyrroloisochinoline<sup>1)</sup> entstehen auch die gelben Dimere 2 durch asymmetrische Dimerisierung zweier durch Gleitspiegelebenen verknüpfter Oxazolone; aufgrund der gefundenen Monomerpackung [1(X = H): a = 14.982(2), b = 7.412(1), c = 22.308(3) Å, Pbcn, Z = 8, R = 0.040] kann die Bildung dieses Dimerentyps formal durch eine  $\pi^2 + \pi^2 + \pi^2 + \sigma^2$ -Dimerisierung erklärt werden. Die dadurch festgelegte Struktur und Stereochemie der Dimere 2 wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen [2(X = H): a = 9.113(1), b = 16.255(2), c = 17.117(2) Å, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z = 4, R = 0.084].



Beim dritten Dimerentyp liegt die Struktur 3 vor. Die Dimere 3 sind keine Primärprodukte der Festkörperdimerisierung, sie entstehen in einer Festkörperfolgereaktion aus den gelben Dimere 2 durch eine Norrish Typ II-Fragmentierung mit H-Verschiebung an den Stickstoff. Die Kristallstruktur des Dimere 2 (X = H) ist im Bereich der N-Benzoyliminogruppe fehlgeordnet und deshalb ungeeignet, um konkrete Aussagen bezüglich der Geometrie der  $\gamma$ -H-Übertragung zu machen. Die Typ II-Fragmentierung ist allerdings nicht auf die N-Benzoyl-1,2-diketonimine 2 beschränkt. Sie wird als Festkörper- und/oder als Lösungsreaktion bei vielen vom Dimere 2



(X = H) abgeleiteten Dispiro [5.1.5.2] pentadecan-14,15-dionen beobachtet<sup>2)</sup>. So ergibt z.B. der gelbe Diketon-ester 4 das farblose Fragmentierungsprodukt 5. In der Kristallstruktur von 4 haben die vier jeweils  $\gamma$ -ständigen axialen H-Atome einen bevorzugten Abstand von 2.5 Å zu den entsprechenden O-Atomen des Diketons (Abb. 1). Für H-Verschiebungen in Kristallen gibt

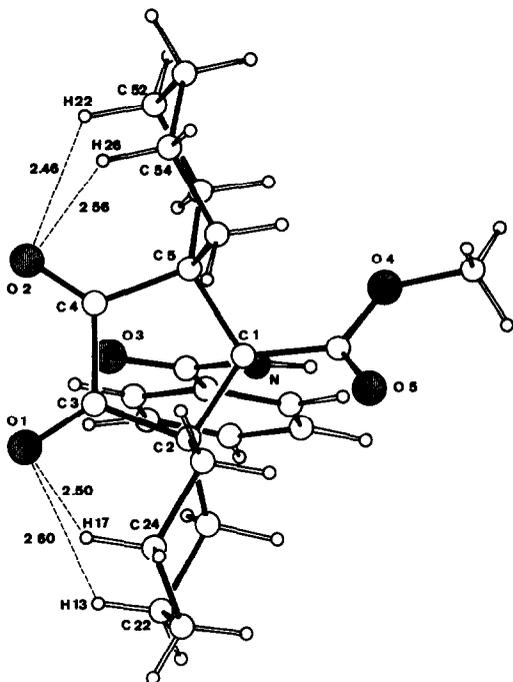


Abb. 1.

Parallelprojektion des Diketon-esters 4 in die 1,2-Diketon-Ebene.

## Kristalldaten

(gelbe Prismen aus Acetonitril,

$C_{24}H_{29}NO_5 \cdot 1/2 CH_3CN$ ):

$a = 13.140(2)$  Å

$b = 15.230(2)$

$c = 13.533(2)$

$\beta = 116.28(1)^\circ$

$P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.081$ ;

Lösungsmittel Acetonitril in allgemeiner  
Punktlage mit Besetzungsfaktoren 0.5.

es bisher nur wenige Beispiele<sup>3,4)</sup>; vergleichbare Typ II-Fragmentierungen von Diketonen oder Diketonaminen sind bisher weder in Lösung noch als Festkörperreaktionen beobachtet worden<sup>4,5)</sup>.

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

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. III. Mitteilung; S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3139.

2. S. Mohr, unveröffentlicht.

3. A.A. Dzakpasu, S.E.V. Phillips, J.R. Scheffer und J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6049 (1976);

J.R. Scheffer und A.A. Dzakpasu, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2163 (1978);

W.K. Appel, T.J. Greenhough, J.R. Scheffer und J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 213 (1979).

4. H. Aoyama, T. Hasegawa und Y. Omote, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5343 (1979);

in dieser Arbeit werden topochemische Typ II-Cyclisierungen von  $\alpha$ -Ketoamiden zu  $\beta$ -Lactamen beschrieben.

5. Über Bildung und Struktur der Dimeren 2 und 3 wurde erstmals im Sept. 1977 auf der GDCh-Hauptversammlung in München berichtet.

(Received in Germany 5 November 1979)