

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

1,2,3-Benzoxadiazol – Nachweis in Argon-Matrix und in Lösung**

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig*

Die Auffassung, Verbindungen mit 1,2,3-Oxadiazolstruktur wie **1** seien nicht existenzfähig^[1,2], wurde erstmals durch PE-spektroskopische Untersuchung von 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon **2** in der Gasphase widerlegt^[3]. Wir berichten hier über unabhängige Experimente in Edelgasmatrix und in Lösung, die das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen 1,2,3-Benzoxadiazol **1** und 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon **2** bestätigen und jeden Zweifel^[4] an unserer früheren Arbeit^[3] ausräumen.



Wenn – wie PE-spektroskopische Befunde ergaben – das Diazochinon **2** und das Oxadiazol **1** in der Gasphase nebeneinander existieren, sollte es möglich sein, beide Komponenten bei tiefer Temperatur auszufrieren. Kondensiert man das in einem Vakuum-Strömungssystem (Raumtemperatur, ca. $4 \cdot 10^{-2}$ mbar) verdampfte Diazocyclohexadienon **2** mit Argon im Überschuß bei 15 K, so zeigt das Kondensat intensive IR-Absorptionen, die von einer Verbindung stammen, welche sich bereits während der Registrierung der Spektren wieder in **2** umwandelt. Diese Rückisomerisierung ist nicht nur IR-spektroskopisch, sondern auch mit bloßem Auge an einer erheblichen Farbvertiefung der anfangs nur schwach gelben Matrix (λ_{\max} von **2** in Hexan: 407 nm) zu verfolgen. Die IR-induzierte Isomerisierung zu **2** ist bei 15.4 K exakt eine Reaktion erster Ordnung ($\tau_{1/2} = 6.2$ min). Durch Vorschalten eines nur für langwellige IR-Strahlung ($\lambda > 4500$ nm) durchlässigen Filters konnte die Reaktion unterdrückt werden. Nur auf diese Weise ließen sich die IR-Spektren des Kondensats im Bereich von 2200 bis 350 cm^{-1} registrieren, ohne daß gleichzeitig die Absorptionen des Isomers verschwanden.

Abbildung 1 zeigt die so erhaltenen IR-Spektren vor und nach 60minütiger Bestrahlung durch den Nernst-Stift des IR-Geräts. Die IR-Absorptionen, die aufgrund der Intensitätsänderungen der mit **2** im Gleichgewicht stehenden Komponente zugeordnet werden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und weisen auf eine 1,2-disubstituierte benzozide Struktur hin. Insbesondere kann das Diazirin **3** we-

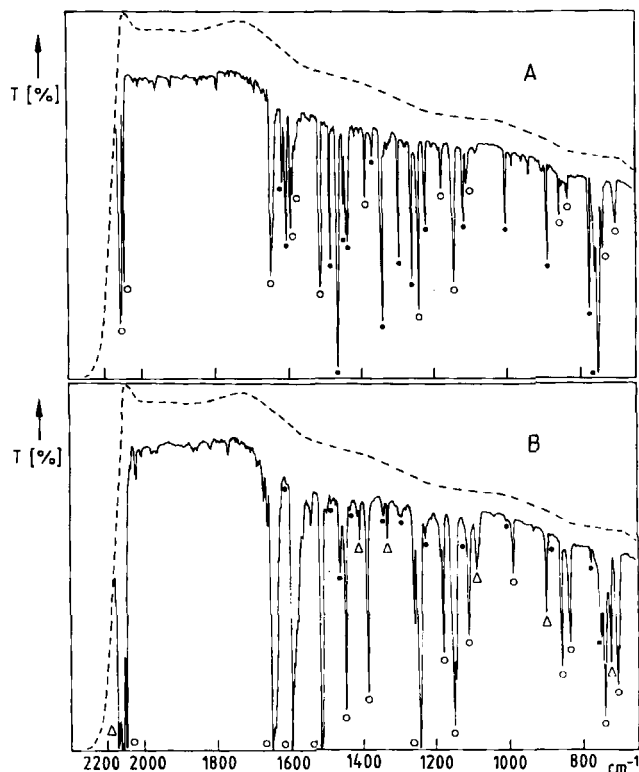


Abb. 1. IR-Spektren des mit Argon im Überschuß kokondensierten 6-Diazo-2,4-cyclohexadienons **2** (20°C, $p < 0.1$ mbar). A: Unter Ausschluß von Strahlung ($\lambda < 4500$ nm); B: Nach Bestrahlung (60 min) durch den Nernst-Stift des IR-Spektrophotometers (Beckman IR 4250). Der durch den IR-Breitbandfilter verursachte Untergrund ist jeweils gestrichelt eingezeichnet. 1: ●; 2: ○ und 5: △. T = Transmission.

Tabelle 1. IR-Absorption von **1**, **2** und **5** in Argon-Matrix.

1	1615 (m), 1605 (m), 1485 (m), 1465 (s), 1440 (m), 1437 (m), 1365 (w), 1342 (s), 1295 (m), 1261 (m), 1222 (m), 1119 (m), 1005 (m), 892 (m), 777 (m), 763 (m), 752 (s), 543 (m), 493 (m), 421 (m), 372 (m)
2	2113 (s), 2091 (m), 1650 (m), 1594 (m), 1589 (m), 1513 (m), 1446 (m), 1388 (w), 1243 (m), 1179 (w), 1147 (m), 1110 (w), 858 (w), 835 (w), 740 (m), 707 (m)
5 [7]	2138 (vs), 2080 (m), 1582 (w), 1459 (m), 1448 (m), 1407 (m), 1329 (m), 1079 (m), 899 (s), 725 (s), 634 (m), 573 (m), 518 (w)

gen der fehlenden Carbonylabsorption sicher ausgeschlossen werden. Von den verbleibenden möglichen Isomeren von **2** scheidet Verbindung **4** wegen ihres zu hohen Energieinhalts ebenfalls aus (MNDO-Bildungsenthalpie [kcal/mol]: **1**: 38; **2**: 49; **3**: 108 und **4**: 124). Demnach ist auch hier – wie in der Gasphase zur Deutung der PE-spektroskopischen Befunde^[3] – ein Gleichgewicht zwischen 1,2,3-Benzoxadiazol **1** und dem Diazocyclohexadienon **2** anzunehmen.

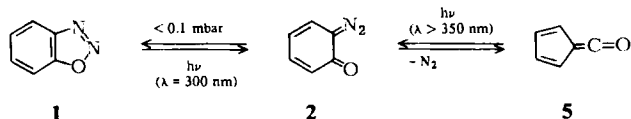


Durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda > 350$ nm gelang die selektive Spaltung des Diazocyclohexadienons **2** in N_2 und 6-Fulvenon **5** quantitativ ohne Zerstörung des Benzoxadiazols **1**. Bei nachfolgender Be-

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dr. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

strahlung der so erhaltenen, farblosen Matrix bei 300 nm (Interferenzfilter, Halbwertsbreite 10 nm) nahmen die Intensitäten der Banden des Oxadiazols 1 ab, und die Banden des Diazocyclohexadienons 2 traten unter erneuter Gelbfärbung der Matrix wieder hervor. Demnach absorbiert 1 bei ca. 300 nm und reagiert unter Ringöffnung; bereits die Strahlung^[5] des Nernst-Stifts ($\lambda > 2300$ nm) lösten die Isomerisierung aus.



Diese Interpretation wird durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen in Lösung bestätigt. Abbildung 2 zeigt die UV/VIS-Spektren von 2 in Lösung (A: Methanol/*n*-Hexan (95:5); B: *n*-Hexan). Beide Spektren unterscheiden sich in Bandenlagen und -intensitäten so sehr, daß Solvatochromieeffekte als Ursache dieser Unterschiede auszuschließen sind. Dagegen sind die Spektren mit einem stark lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht

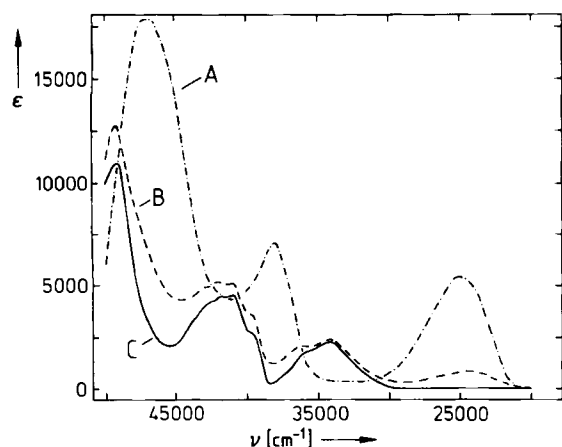


Abb. 2. UV/VIS-Spektren einer Lösung ($c = 5.83 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) von 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon 2 in Methanol/*n*-Hexan (95:5) und *n*-Hexan (A bzw. B). C: Aus A und B berechnetes Spektrum von 1,2,3-Benzoxadiazol 1.

zwischen 1 und 2 vereinbar, wobei im unpolaren *n*-Hexan überwiegend 1,2,3-Benzoxadiazol 1 und in Methanol fast ausschließlich das Diazochinon 2 vorliegt. Aus dem Intensitätsverhältnis der UV/VIS-Banden bei 400 nm errechnet sich eine Zusammensetzung von 84% 1 und 16% 2 in *n*-Hexan^[6]. Dieser Wert stimmt mit der PE-spektroskopisch ermittelten Zusammensetzung in der Gasphase (80–90% 1, 10–20% 2)^[3] überein. Das durch Spektrensubtraktion erhaltene UV/VIS-Spektrum von 1 ist ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt (C). Es weist Maxima bei $\lambda = 203$, 244 und 295 nm ($\epsilon = 11000$, 4500 bzw. 2200) auf und ist dem UV-Spektrum von 1,2,3-Benzothiadiazol [$\lambda_{\max}(n\text{-Hexan}) = 215$ ($\epsilon = 19000$), 256 (4700) und 310 nm (2300)] sehr ähnlich.

Eingegangen am 8. März 1984 [Z 750]

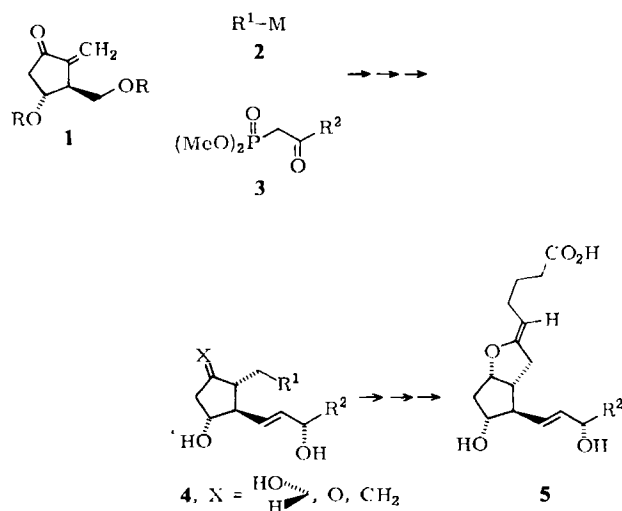
- [1] Übersicht: L. A. Kazitsyna, B. S. Kikot, A. V. Upadysheva, *Russ. Chem. Rev.* 35 (1966) 388.
[2] Vgl. auch: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 89 (1977) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 835.
[3] R. Schulz, A. Schweig, *Angew. Chem.* 91 (1979) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 692.

- [4] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; siehe dort [91].
[5] Die Isomerisierung ist ein echter photochemischer Prozeß; Aufwärmen der Matrix von 15 K auf 30 K beeinflusst das IR-Spektrum nicht.
[6] In CCl₄ ist 1 ebenfalls neben 2 UV-spektroskopisch ($\lambda_{\max} = 293$ nm) und IR-spektroskopisch ($\nu = 1482, 1461, 1338, 1290, 1256, 1000$ und 888 cm⁻¹, vgl. Tabelle 1) nachweisbar, jedoch nicht in CHCl₃.
[7] Vgl. auch: M. Torres, A. Clement, O. P. Strausz, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2271.

Asymmetrische Synthese eines neuen enantiomerenreinen Prostaglandin-Bausteins**

Von Hans-Joachim Gais*, Thomas Lied und Karl L. Lukas

Besondere biologische Wirkungen rücken Prostaglandine erneut in den Blickpunkt medizinischen^[1] und chemischen^[2] Interesses. Während 16,16-Dimethyl-Prostaglandin E₂ 4 ($X = O$, $R^1 = \text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$ (Z), $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$) eine Cytoprotektion des Gastrointestinaltraktes gegen aggressive Agentien bewirkt^[1a], ist Prostacyclin 5 ($R^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$) der stärkste endogene Inhibitor der Thrombocytenaggregation^[1b]. Uns gelang die asymmetrische Synthese des neuen, enantiomerenreinen Prostaglandin-Bausteins 1, der mit Alkyl-, Alkenyl-^[3a], Alkynyl-^[4] und Arylmetall-Verbindungen 2^[3b] sowie Phosphonaten 3^[2] in einer 1,4-Additions-Carbonyl-olefinierungs-Strategie die Anbindung unterschiedlicher Seitenketten R¹ und R² ermöglicht und damit einen allgemeinen, enantioselektiven Zugang zu den Prostaglandinen 4 und 5^[5] eröffnen sollte (Schema 1).



Schema 1.

Ausgangsverbindung für 1 ist der durch asymmetrische Synthese bequem zugängliche, enantiomerenreine Ketoester 6^[6]. Stereoselektive Reduktion von 6 mit NaBH₄ liefert den Hydroxyester 7a^[6] mit 91% Diastereoselektivität

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Dr. T. Lied [+], Dr. K. L. Lukas [++]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[+] Neue Adresse: Degussa AG, D-6450 Hanau

[++] Neue Adresse: Chemische Werke Huls AG, D-4370 Marl

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. K. L. L. dankt der Professor-Dr.-Zerweck-Stiftung für ein Stipendium.