

Hochenergetische Moleküle.*
Synthese von
Tetramethyl-1,2-dioxa-4,5-diazin durch
Photooxidation von Acetonazin

High Energy Molecules.*
 Synthesis of Tetramethyl-1,2-dioxa-4,5-diazine
 by Photooxidation of Acetoneazine

P. LECHTKEN

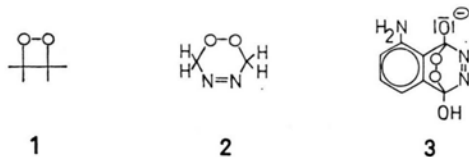
Institut für Organische Chemie
 der Universität Erlangen

(Z. Naturforsch. **31b**, 1436-1437 [1976]; eingegangen am 18. Juni 1976)

Tetramethyl-1,2-dioxa-4,5-diazine, Photooxidation,
 Heterocycles, Luminol-Chemiluminescence

By photooxidation of acetoneazine the unstable tetramethyl-1,2-dioxa-4,5-diazine and the trimeric acetoneperoxide are obtained. The dioxadiazine cleaves into acetone and nitrogen with a halflife of ~20 min at 40 °C (in CH₂Cl₂) and induces luminescence in added fluorescent dyes.

Die Thermolyse der 1,2-Dioxetane (1) ist mit ~67 kcal/mol exotherm^{1,2}. Erweitert man den Ring durch eine Azogruppe, so sollte eine weitere Steigerung der Energie die Folge sein. Durch Aufsummieren thermochemischer Inkremente³ läßt sich abschätzen, daß der Zerfall des Dihydro-1,2-dioxa-4,5-diazin (2) in Stickstoff und zwei Formalinmoleküle eine Reaktionsenthalpie von ≥ 87 kcal/mol freisetzt, genug, um ein elektronisch angeregtes Produktmolekül zu bilden. Nach den Untersuchungen von GUNDERMANN und WHITE sollte ein Dioxadiazin-System (3) die aktive Zwischenstufe der Luminol-Chemilumineszenz sein⁴; eine Synthese ist bisher jedoch nicht gelungen.

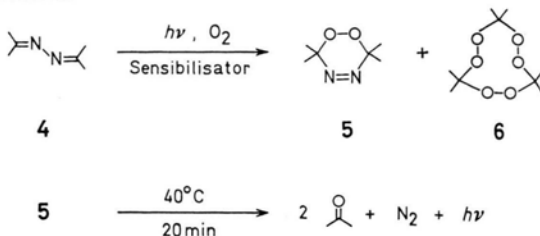


Durch Photooxidation von Acetonazin (4) in inerten Lösungsmitteln (CH₂Cl₂, CCl₄, Aceton) bei $T < -5$ °C in Gegenwart von Sensibilisatoren wie Metylenblau oder Tetraphenylporphin ist nun das Tetramethyl-1,2-dioxa-4,5-diazin (5) zugänglich

* Hochenergetische Moleküle. 3. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. 1. und 2. Mitteilung siehe¹.

Sonderdruckanforderungen an Dr. PETER LECHTKEN, Institut für Organische Chemie der Universität, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen.

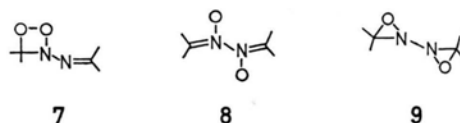
(Gl. (1)). Nebenbei entstehen trimeres Acetonperoxid⁵ (6) und etwas polymeres Peroxid. Ohne Belichtung tritt keine Reaktion ein; durch den ¹O₂-Löscher Diazabicyclooctan wird sie weitgehend verhindert.



Wegen seiner Zersetzlichkeit (Explosion) kann 5 nur in verdünnten Lösungen erhalten werden; es läßt sich aber im Hochvakuum zusammen mit dem Lösungsmittel umkondensieren.

Der Strukturnachweis für 5 basiert auf IR- und NMR-Spektren sowie auf der Thermolysereaktion (2). Das IR-Spektrum (Lösung in CCl₄, Raumtemperatur) zeigt anfangs Abwesenheit von C=N- und C=O-Funktionen, entwickelt jedoch in wenigen Minuten die charakteristischen Banden des Zersetzungsprodukts Aceton. Das NMR-Spektrum (CH₂Cl₂, TMS, -5 °C) enthält zwei Singulets gleicher Intensität bei 7,93 und 8,10 τ, die bei $T \geq 30$ °C zu einem Singulett bei 8,02 τ zusammenfließen^{6,7}. Ausserdem beobachtet man das Signal für die weiteren Peroxide ($\tau = 8,5$), die bis zu etwa 10% entstehen (abhängig von Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen).

Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt (2 m Säulen: 3% Carbowax 12 M bzw. 2% SE 30 auf Chromosorb, sowie Molekularsieb 5 Å, WLD). Dabei beobachtet man die Produkte der thermischen Zersetzung im Einspritzblock (N₂ und Aceton) sowie unumgesetztes Acetonazin. Als Standard diente Toluol. Es entstehen $1,92 \pm 0,08$ Mol Aceton und $1,15 \pm 0,1$ Mol Gas (N₂/O₂ = 94/6) für jedes umgesetzte Mol Acetonazin⁸. NO oder NO₂ wurden nicht gefunden. In Lösung thermolysierte Proben des Reaktionsgemisches zeigen gleiche Chromatogramme; es fehlt jedoch das Signal des Stickstoffs.



Als Produkte der Photooxidation wäre grundsätzlich auch 7, 8 und 9 denkbar. Diese Strukturen lassen sich jedoch aufgrund der Produktanalyse und der IR-⁹ und NMR-Spektren ausschließen. Zudem sind Azin-Bisoxide bei Raumtemperatur beständig (Benzalazinbisoxid: Schmp. 105 °C)¹⁰. Der Versuch, bei -15 °C 9 durch Oxidation von Acetonazin mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu erhalten, führt in Übereinstimmung mit der Literatur sofort zu den Zersetzungsprodukten¹¹.

Die Thermolyse von **5** wird von Chemilumineszenz begleitet. Setzt man als Energieakzeptoren das stark fluoreszierende 9.10-Diphenylanthracen oder Rubren hinzu, so erhält man das typische Emissionsspektrum dieser Moleküle¹².

Der Mechanismus der ¹O₂-Addition und die durch Thermolyse von Dioxadiazin-Derivaten ausgelöste Chemilumineszenz sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

- ¹ P. LECHTKEN und G. HÖHNE, *Angew. Chemie* **85**, 822 [1973]; *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 772 [1973]; P. LECHTKEN und H.-C. STEINMETZER, *Chem. Ber.* **108**, 3159 [1975].
- ² W. H. RICHARDSON, M. B. YELVINGTON und H. E. O'NEAL, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1619 [1972]; T. WILSON und A. P. SCHAAF, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4126 [1971]; P. LECHTKEN und G. HÖHNE, in Vorbereitung.
- ³ Durch Aufsummieren der thermochemischen Gruppeninkremente läßt sich ΔH_f° für **2** auf + 35 kcal/mol abschätzen. Dem entspricht eine Reaktionsenthalpie $\Delta H_R \sim -87$ kcal/mol für den Zerfall in N₂ und 2 CH₂O. (Siehe J. D. COX und G. PILCHER, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, New York 1970. Als Gruppenparameter für die *cis*-Azo-Gruppe wurde 60,3 kcal/mol verwendet nach: P. S. ENGEL, J. L. WOOD, J. A. SWEET, and J. L. MARGRAVE, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2381 [1974]. P. S. ENGEL and D. J. BISHOP, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6754 [1975].)
- ⁴ K. D. GUNDERMANN, *Topics Current Chem.* **46**, 61 [1974] und dort zitierte Literatur; E. H. WHITE, O. C. ZAFIRIOU, H. H. KAEGI, J. H. M. HILL, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 940 [1964].
- ⁵ Identisch mit nach CRIEGEE hergestelltem trimeren Acetonperoxid (R. CRIEGEE, G. BLUST und H. ZINKE, *Chem. Ber.* **87**, 766 [1954]).
- ⁶ Wegen der bereits schnellen Zersetzung bei dieser Temperatur ist dieser Vorgang nur für das Aufspaltungsmuster aber nicht für die Intensitäten reversibel.
- ⁷ Ähnliches Verhalten findet man bei Tetramethyltetroxan (CDCl₃, $\tau = 7,62$ und $8,05$), das eine Koaleszenztemperatur von 32,7 °C zeigt. (R. W. MURRAY, P. R. STORY und M. L. KAPLAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 526 [1966], und bei Tetramethyl-1.2-dioxan (CH₂Cl₂, $\tau = 8,68$ und $8,66$) mit einer Koaleszenztemperatur von 0 °C. (H. G. SCHMID, H. FRIEBOLIN, S. KABUSS und R. MECKE, *Spectrochimica Acta* **22**, 623 [1966].)
- ⁸ Etwas Aceton wurde durch die Polymerbildung verbraucht. Der geringe O₂-Anteil entsteht durch Thermolyse von **6**.
- ⁹ Charakteristische Banden der Azin-oxide und Oxaziridine siehe: H. KRIMM, *Chem. Ber.* **91**, 1057 [1958]; L. HORNER, L. HOCKENBERGER und W. KIRMSE, *Chem. Ber.* **94**, 290 [1961].
- ¹⁰ E. BECKMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **22**, 1590 [1889].
- ¹¹ L. HORNER und E. JÜRGENS, *Chem. Ber.* **90**, 2184 [1958]; L. HORNER, W. KIRMSE und H. FERNEKES, *Chem. Ber.* **94**, 279 [1961].
- ¹² Gemessen mit einem Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrofluorimeter MPF-3L.