

## Cycloaddition von $\alpha$ -(*tert*-Butylthio)acrylonitril an *C,N*-Diphenylnitron

Dietrich Döpp\* und Martina Henseleit

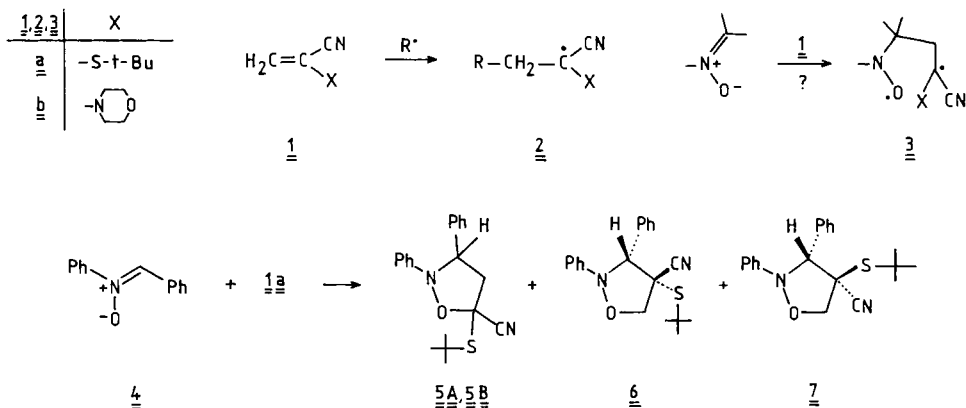
Fachgebiet Organische Chemie, Universität Duisburg – Gesamthochschule –,  
Postfach 101 629, D-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 8. Juli 1981

### Cycloaddition of $\alpha$ -(*tert*-Butylthio)acrylonitrile to *C,N*-Diphenylnitrone

The radicophilic olefin **1a** undergoes a smooth 1,3-dipolar cycloaddition to *C,N*-diphenylnitrone (**4**) with formation of 5,5-disubstituted isoxazolidines **5A, B** as the major products accompanied by minor amounts of the regioisomeric adducts **6** and **7**. No products other than 1 : 1 cycloadducts have been detected.

Die radicophilen<sup>1)</sup> Olefine **1a, b** addieren Radikale am  $\beta$ -C-Atom und bilden dabei captotativ<sup>1)</sup> stabilisierte – oder merostabilisierte<sup>2)</sup> – Radikale **2**, deren Dimere isoliert werden können<sup>1)</sup>. Im Hinblick auf die von Huisgen<sup>3)</sup> mit eindrucksvollen Argumenten abgelehnte Diradikal-Theorie<sup>4)</sup> der 1,3-dipolaren Cycloaddition untersuchten wir die Addition von **1a, b** an verschiedene Nitrone. Da denkbare stabilisierte diradikalische Zwischenstufen des Typs **3** wegen eines fehlenden Substituenten in der  $\beta$ -Stellung von **1** nicht an einer stereounspezifischen Addition erkannt werden können, suchten wir sehr sorgfältig nach Produkten, die nicht auf eine 1 : 1-Cycloaddition zurückzuführen sind.



Folgende Trends fielen auf: **1a** wurde rascher addiert als **1b**, die Addukte beider Olefine waren allerdings meist instabil. Addukte von **1a** spalteten *tert*-Butylmercaptan, **1b**-Addukte dagegen Blausäure ab. Hierüber und über die sich daraus ergebenden Einsatzmöglichkeiten von **1a** als Ketenäquivalent<sup>5)</sup> oder als Ethincarbonitril-Äquivalent (ggf. mit einer von Ethincarbonitril abweichenden Additionsrichtungsselektivität<sup>6)</sup>) soll an anderer Stelle berichtet werden. Von einer

1 : 1-Zusammensetzung abweichende oder nicht auf 1 : 1-Primäraddukte zurückgehende Produkte wurden bisher *nicht* gefunden.

Im Falle der Addition von **1a** an *C,N*-Diphenylnitron (**4**) ist die Reaktion auffallend übersichtlich, die Produkte sind überdies stabiler als in den anderen untersuchten Fällen. Vorversuche ließen nennenswerte Umsätze allerdings erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb 60 °C erwarten.

Einstündiges Erwärmen von **4** und **1a** (in geringem Überschuß) in Benzol auf 80 °C lieferte außer sämtlichen zu erwartenden 1 : 1-Cycloaddukten (**5A**, **B**, **6**, **7**) keine weiteren Produkte. **5A** und **B** (zusammen 85%) fallen als bisher in präparativem Maßstab nicht getrenntes Diastereomerenmisch an, **6** (0.90%) und **7** (8.2%) konnten dagegen getrennt werden. Das Produktbild entspricht dem der Addition verschiedener monosubstituierter Alkene an **4**<sup>7)</sup>.

Beim Erwärmen knapp über den Schmelzpunkt geht **7** ausschließlich in **5A**, **B** über, was die letztgenannten Addukte als die thermodynamisch stabileren ausweist.

Dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn *J. Gündel* sind wir für HPLC-Analysen, Herrn *W. van Hoof* für Massenspektren und Frau *I. Süß*, Karlsruhe, für eine osmometrische Molekülmassenbestimmung zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmpp.: Kofler-Heizmikroskop, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. – 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard): Varian EM 360. – Massenspektren (unter Angabe der Temp. des Einlaßsystems): Varian MAT 311 A.

Eine Mischung von 1.970 g (10.0 mmol) *C,N*-Diphenylnitron (**4**), 10 ml Benzol und 2.00 g (14.2 mmol)  $\alpha$ -(*tert*-Butylthio)acrylonitril<sup>8)</sup> (**1a**) erwärmte man rasch zur klaren Lösung, hielt 1 h auf 80 °C, konzentrierte so weit wie möglich i. Vak. und chromatographierte den öligen Rückstand an vier Platten (40 cm × 20 cm, Kieselgel Merck PF<sub>254</sub>, Schichtdicke 2 mm) mit Toluol/Cyclohexan (1 : 1). Man erkannte drei Zonen, die jeweils mit Aceton eluiert wurden.

*5-tert-Butylthio-2,3-diphenyl-5-isoxazolidin-carbonitril* (als Diastereomerenmisch **5A**, **B**): Zone 1 ( $R_F = 0.5-0.28$ ) gab bei der Kristallisation aus Pentan 2.457 g farblose Kristalle, Schmelzbereich 67–81 °C, sowie eine zweite Fraktion (155 mg) gleicher Qualität. Die Mutterlauge enthielten neben 190 mg **1a** weitere 250 mg. Gesamtausbe. 2.862 g (85%). Trennversuche an Kieselgelschichten blieben erfolglos, doch zeigt die hochdruckflüssigchromatographische Analyse (Waters HPLC, Merck Hibar Säule, 25 cm, innerer Durchmesser 4 mm, LiChrosorb Si 60 5 $\mu$ , isokratisch mit 20% *n*-Hexan/80% Dichlormethan, 69 bar, Retentionszeiten 4.60 und 4.94 min) das Vorliegen zweier Komponenten im Verhältnis 1 : 0.65 (unter Annahme gleicher Extinktionskoeffizienten bei 254 nm). – IR (KBr): CN-Valenzschwingung nicht sichtbar. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.64$  (s, 9H), 2.4–3.7 (mehrere m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.2–5.0 (m, 1H, 3-H), 6.8–7.8 (mehrere m, 10H, Aryl-H). – MS (70 eV, 112 °C):  $m/e = 338$  (M<sup>+</sup>, 12%), 231 (20), 199 (37), 198 (37), 197 (21), 195 (13), 182 (20), 181 (30), 180 (40), 174 (100), 109 (14), 105 (10), 104 (37), 91 (67), 77 (50), 57 (86). – Eine unterschiedliche Verdampfungsrate beider Diastereomeren war wegen der Konstanz des Totalionenstroms während der gesamten Meßzeit nicht feststellbar. – Molekülmasse (osmometr., in CHCl<sub>3</sub>): 333 ± 16; 331 ± 16.

*4-tert-Butylthio-2,t-3-diphenyl-r-4-isoxazolidincarbonitril* (**6**)<sup>9)</sup>: Zone 2 ( $R_F = 0.24$ ) gab 33 mg (0.9%) farblose Kristalle, Schmp. 114 °C (aus Pentan). – IR (KBr): 2230 w cm<sup>-1</sup> (C≡N). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.40$  (s, 9H), AB ( $\delta_A = 4.82$ ,  $\delta_B = 4.40$ ,  $|J_{AB}| = 8.8$  Hz, CH<sub>2</sub>), 4.97 (s, 1H, 3-H), 6.7–7.8 (mehrere m, 10H, Aryl-H). – MS (70 eV, 121 °C):  $m/e = 338$  (M<sup>+</sup>, 1%), 231 (2), 198 (46), 197 (41), 181 (28), 180 (30), 174 (5), 141 (8), 105 (25), 104 (9), 91 (100), 77 (37), 57 (23).

4-*tert*-Butylthio-2, *c*-3-diphenyl-*r*-4-isoxazolidincarbonitril (**7**)<sup>9</sup>): Zone 3 ( $R_F = 0.15$ ) gab 276 mg (8.2%) farblose Kristalle, Schmp. 119–120°C (aus Cyclohexan/Pentan). – IR (KBr): 2230  $\text{cm}^{-1}$  (CN). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.50$ , (s, 9H), AB ( $\delta_A = 4.86$ ,  $\delta_B = 4.21$ ,  $|J_{AB}| = 8.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.52 (s, 1H, 3-H), 6.7–8.0 (mehrere m, 10H, Aryl-H). – MS (70 eV, 116°C):  $m/e = 338$  ( $\text{M}^+$ , 0.005%), 198 (20), 197 (14), 181 (31), 180 (28), 141 (26), 105 (10), 104 (4), 91 (47), 77 (23), 57 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$  (338.5) Ber. C 70.97 H 6.55 N 8.28 S 9.47

**5A, B**: Gef. C 70.78 H 6.40 N 8.35 S 9.55

**6**: Gef. C 71.03 H 6.52 N 8.50 S 9.39

**7**: Gef. C 70.93 H 6.33 N 8.25 S 9.37

*Isomerisierung von 7 in 5A, B*: 50 mg (0.15 mmol) **7** erwärmte man 1 h auf 120°C und trennte die hellbraune Schmelze an einer Platte (48 cm  $\times$  20 cm, Schichtdicke 1 mm, Kieselgel Merck PF<sub>254</sub>, lufttrocken) mit Toluol in zwei Zonen. Zone 1 ( $R_F = 0.55$ ) gab 40 mg (80%) farblose Kristalle, Schmelzbereich 68–81°C (aus Pentan). Das IR-Spektrum dieser Probe stimmte mit dem des oben beschriebenen Gemisches überein. Zone 2 ( $R_F = 0.27$ ) gab 5 mg (10%) **7**, Schmp. 117–118°C (aus Pentan) zurück (IR-Vergleich). Weitere Produkte wurden nicht gefunden.

- <sup>1</sup>) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979).
- <sup>2</sup>) „Merostabilisierung“: R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky und F. Soti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1422. – „Push-pull-Stabilisierung“: A. T. Balaban, M. T. Căproiu, N. Negoită und R. Baican, *Tetrahedron* **33**, 2249 (1977), und dort zit. Lit.
- <sup>3</sup>) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- <sup>4</sup>) R. A. Firestone, *Tetrahedron* **33**, 3009 (1977), und dort zit. Arbeiten desselben Autors.
- <sup>5</sup>) S. Ranganathan, D. Ranganathan und A. K. Mehrotra, *Synthesis* **1977**, 289.
- <sup>6</sup>) S. dazu J. Sims und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5798 (1973).
- <sup>7</sup>) S. Asrof Ali, P. A. Senaratne, C. R. Illig, H. Meckler und J. J. Tufariello, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4167.
- <sup>8</sup>) K. D. Gundermann und R. Thomas, *Chem. Ber.* **89**, 1263 (1956).
- <sup>9</sup>) Stereochemische Bezeichnungsweise gemäß Empfehlung E – 2.3.4 in: IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry Sect. A, B, C, D, E, F and H*, S. 478, Herausgeber J. Rigaudy und S. P. Klesney, Pergamon Press, Oxford 1979.

[252/81]