

203. Die Produkte der Thermolyse von *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroaniliden sind keine Triaziridine, sondern 1,2-Bis[(2'-nitrophenyl)-azoxy]-benzole

von Hans Hilpert, Lienhard Hoesch¹⁾ und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(9.VII.81)

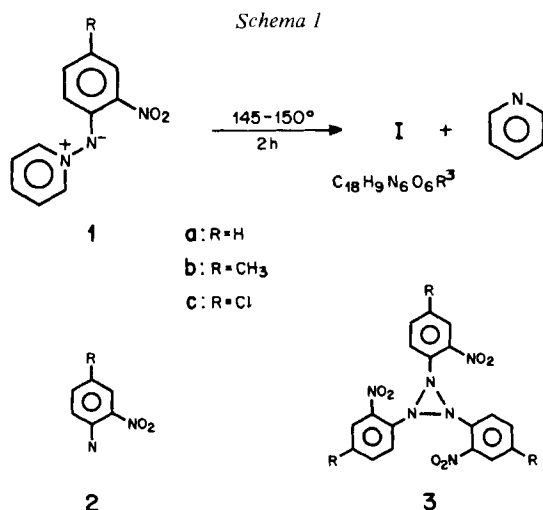
The Products of Thermolysis of *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilides are not Triaziridines, but 1,2-Bis[(2'-nitrophenyl)azoxy]benzenes

Summary

The products of the thermolysis of *N*-(1-pyridinio)-2-nitroanilides (**1**) had previously been interpreted as tris(2-nitrophenyl)-triaziridines (**3**). The present work shows them to be actually 1,2-bis[(*Z*)-(2'-nitrophenyl)-ONN-azoxy]benzenes (**5**). The revised structural assignment is based on the chemical and the spectroscopic (especially ¹H-NMR.) properties of **5** and on the results of a X-ray structural analysis.

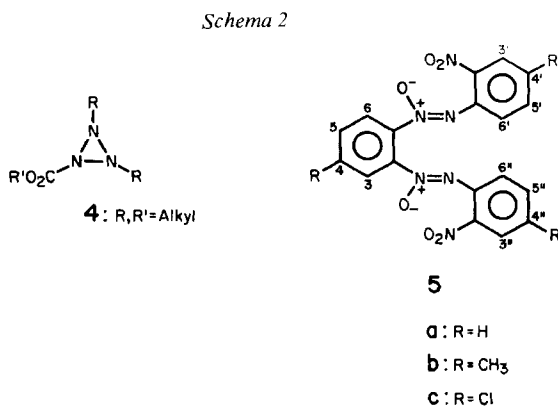
1. Einleitung. – Aus der Thermolyse der *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilide **1** unter energischen Bedingungen (2 Std. Schmelze bei 140–150°) isolierte eine japanische Arbeitsgruppe [1], neben Pyridin, Produkte, die nach elementarer Zusammensetzung und Molekulargewicht formell Trimere **I** der entsprechenden 2-Nitrophenyl-nitrene **2** sind (*Schema 1*). Die japanischen Autoren haben diesen Produkten die Konstitution von Tris(2-nitrophenyl)-triaziridinen **3** zugeschrieben, und zwar auf der Basis von spektroskopischen Befunden sowie einigen Reduktionsexperimenten [1] [2]: Katalytische Hydrierung von **Ia** unter Ausbildung von 81% *o*-Phenylendiamin zeigte die Gegenwart von drei Benzolringen mit je zwei *ortho*-ständigen *N*-haltigen Funktionen [1]. Aus den IR.-Banden bei 1520 und 1350 cm⁻¹ und einigen MS.-Piken (*M*–O, *M*–NO und *M*–NO₂) [1], sowie aus einer (allerdings nur) 40proz. Ausbeute an *o*-Nitroanilin bei der Reduktion von **Ia** mit *O,O*-Diäthyl-dithiophosphorsäure [2] glaubten die Autoren schliessen zu können, dass jeweils eine dieser zwei *N*-haltigen Funktionen eine Nitrogruppe sei. Das (vermeintlich) beobachtete (1:3)-Verhältnis von zwei Multipletten für aromatische Protonen bei 8,1 und 7,6 ppm im ¹H-NMR.-Spektrum von **Ia** erschien [1] als Bestätigung der konstitutionellen Äquivalenz der drei Benzolringe mit jeweils einem H-Atom *ortho* zur Nitrogruppe und mit drei weiteren H-Atomen an jedem

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.



Benzolring. Das (2:1)-Verhältnis der Methyl-Singulette von **1b** könnte von den Autoren mit einer *cis/trans*-Konfiguration der Nitrotolylgruppen am Triaziridin-Ring gedeutet worden sein.

Unser Interesse an Triaziridinen (z. B. **4** [3]) veranlasste uns, den erwähnten Resultaten Beachtung zu schenken. Insbesondere erstaunte uns die thermische und chemische Stabilität der Produkte **I**: Sie sind offenbar gegenüber den relativ hohen Herstellungstemperaturen resistent [1] [2] und **1a** wird auch von Methyljodid, Acetylchlorid, Natriumäthylat [1] oder Thiophenol [2] nicht angegriffen. Wir haben daher die Thermolyseprodukte **1a** und **1b** nach den Angaben in [1] aus **1a** bzw. **1b** noch einmal hergestellt. Das Produkt **1a** fiel in zwei kristallinen Modifikationen an, Smp. 132° und Smp. 146°. Hier berichten wir von chemischen und spektroskopischen Befunden, die die Triaziridin-Strukturen **3** für **I** ausschliessen. Die Produkte **I** sind in Wirklichkeit 1,2-Bis[(2'-nitrophenyl)-azoxy]-benzole (**5**, *Schema 2*).

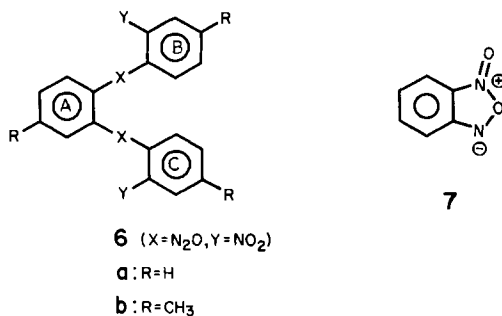


2. Strukturzuordnung von 5. - Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** in CDCl_3 weist bei 90 MHz zwei deutlich strukturierte Multiplette bei 8,3–8,0 und 7,9–7,3 ppm in einem von den bisherigen Angaben [1] abweichenden Intensitätsverhältnis von 1:2 auf. Bei 360 MHz ergeben sich in CDCl_3 und in $\text{D}_6\text{-DMSO}$ nach erster Ordnung interpretierbare $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. *Tabelle*). Diese zeigen für **1a**, dass einer der drei Benzolringe symmetrisch *ortho*-disubstituiert ist ($AA'MM'$ -System für Ring A in **6**, $\text{R}=\text{H}$) und dass die beiden anderen Benzolringe unsymmetrisch *ortho*-disubstituiert und untereinander homotop sind (zwei identische $ABCD$ -Systeme für die Ringe B und C in **6**, $\text{R}=\text{H}$). Aufgrund der in *Kap. 1* zusammengefassten früheren Befunde [1] [2] sind in **1** mindestens zwei Nitrogruppen vorhanden. Wir setzen daher $\text{Y}=\text{NO}_2$ in **6**. Die nach der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_6$ von **1a** noch verbleibenden vier N- und zwei O-Atome sind je zur Hälfte in X zu lokalisieren. Die beiden X müssen also identische zweibindige Funktionen N_2O sein, welche den Ring B und den Ring C mit Ring A verknüpfen. Damit resultiert für **1a** die Formel **6a** (*Schema 3*, $\text{R}=\text{H}$). Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1a** (s. *exper. Teil*) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** in C_6D_6 (s. *Tabelle*) sind im Einklang mit den Symmetrieeigenschaften von **6a** bzw. **6b**.

Von den möglichen Substrukturen kommt für $\text{X}=\text{N}_2\text{O}$ wegen der Stabilität von **1** praktisch nur die Azoxygruppe in Frage. Die bekannten Daten lassen aber keinen Schluss auf die Lage des O-Atoms und auf die Konfiguration an den N,N-Doppelbindungen zu, ausser dass beide Aspekte in beiden Gruppen X dieselben sein müssen. Eine *Röntgen*-Strukturanalyse [5] zeigt, dass **1a** die 1,2-Bis[(*Z*)-(2'-nitrophenyl)-*ONN*-azoxy]-benzol-Struktur **5a** besitzt. Für **1b** und **1c** dürften entsprechend die Strukturen **5b** und **5c** gelten.

3. Hypothese über die Umwandlung 1→5. - Für die Bildung von **5** aus **1** stellen wir die in *Schema 4* gezeigte Reaktionsfolge zur Diskussion. Sie basiert auf der Annahme, dass intermediär kein 2-Nitrophenyl-nitren (**2**, $\text{R}=\text{H}$) auftritt, da dieses sich bekanntlich [6] intramolekular zum thermisch stabilen Benzofuroxan (**7**) cyclisiert²⁾. Die zwei zur Bildung von **5** erforderlichen N,N-Verknüpfungen dürften

Schema 3



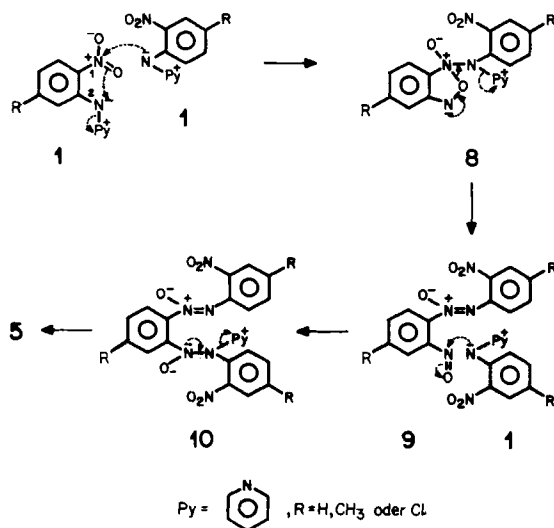
²⁾ Benzofuroxan (**7**) war unter den Produkten der Thermolyse von **1a** nicht zu finden; auch soll bei der Thermolyse von **7** das Produkt **5a** nicht gebildet werden [1].

Tabelle. 360-MHz-¹H-NMR-Signale von 1,2-Bis[(Z)-(2-nitrophenyl)-ONN-azoxy]-benzol (5a) und 1,2-Bis[(Z)-(4-methyl-2-nitrophenyl)-ONN-azoxy]-4-methylbenzol (5b)^{a)}

Verbindung	Lösungsmittel	H-C(3)		H-C(4)		H-C(3')		H-C(4')		H-C(5')		H-C(6')	
		H-C(3)	H-C(6)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(3')	H-C(3'')	H-C(4')	H-C(4'')	H-C(5')	H-C(5'')	H-C(6')	H-C(6'')
5a (= Ia)	CDCl ₃	8,15 ^{b)}	8,15 ^{b)}	7,76 ^{b)}		8,15 (d × d)		7,48 (d × d × d)		7,69 (d × d × d)		7,43 (d × d)	
						(8, 1,5)		(8, 8, 1,5)		(8, 8, 1,5)		(8, 1,5)	
5a (= Ia)	D ₆ -DMSO	8,15 ^{b)}		7,99 ^{b)}		8,20 (d × d)		7,88 (d × d × d)		7,66 (d × d × d)		7,46 (d × d)	
						(8, 1,5)		(8, 8, 1,5)		(8, 8, 1,5)		(8, 1,5)	
5b (= Ib)	D ₆ D ₆	7,73 (d)		1,64 (s) ^{c)}		7,41 (d)		1,66 (s) ^{d)}		6,65 (d × d) ^{e)}		7,36 (d) ^{f)}	
		(1,5)				(1,5)				(8, 1,5)		(8)	
		7,81 (d)		6,47 (d × d)		7,41 (d)		1,66 (s) ^{d)}		6,63 (d × d) ^{e)}		7,33 (d) ^{f)}	
		(8)		(8, 1,5)		(1,5)				(8, 1,5)		(8)	

^{a)} Die chemischen Verschiebungen (δ, TMS_{int.} = 0 ppm) und die Kopplungskonstanten in Klammern (Hz) wurden z.T. durch Entkopplungen ermittelt (s. exper. Teil). ^{b)} AA' bzw. MM'-Teil eines AA'MM'-Systems ($J_{AM} = J_{A'M'} = 8$ Hz; $J_{A'M} = J_{A'M'} = 1,5$ Hz). ^{c)} CH₃-C(4). ^{d)} CH₃-C(4') und CH₃-C(4''). ^{e)} Zuordnung zu H-C(5') bzw. H-C(5'') oder umgekehrt. ^{f)} Zuordnung zu H-C(6') bzw. H-C(6'') oder umgekehrt.

Schema 4



eher durch nukleophile Angriffe des formal negativ geladenen Imid-N-Atoms von **1** (vgl. [7]) an zwei positiv polarisierte N-Zentren zustandekommen, zunächst an dasjenige einer Nitro- (in **1**) und dann einer Nitrosogruppe (in **9**). Die Übertragung eines O-Atoms von N(1) zu N(2)³ und die Ausbildung der beiden Azoxyfunktionen wird durch die Abspaltung von insgesamt drei Molekeln Pyridin ($1 + 1 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$, $10 \rightarrow 5$) gefördert.

Dieses mechanistische Konzept ist im Einklang mit dem Befund, dass das *m*- bzw. das *p*-Isomere von **1** (d. h. *N*-(1-Pyridinio)-3- bzw. -4-nitroanilid) bei der Thermolyse ausser Pyridin nur *m*- bzw. *p*-Nitroanilin liefert [1]. Die vereinfachten Formulierungen in *Schema 4* sollen lediglich die Umbindungen plausibel machen, nicht aber deren Reihenfolge oder Schlüsse über Zwischenprodukte implizieren.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Siehe [8].

2. Thermolyse der *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilide **1.** – 2.2. *1,2-Bis[(Z)-(2'-nitrophenyl)-ONN-azoxy]-benzol (5a)*. Eine Probe von 108 mg (0,50 mmol) **1a**, bereitet nach [9], wurde unter Rückfluss zum Schmelzen erhitzt und 2 Std. unter Rühren auf 145–150° gehalten. Durch Filtration einer Suspension des schwarzen Reaktionsgemisches in $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ 1:1 über wenig Kieselgel und anschliessende Chromatographie auf einer Lobar-A Säule (*Merck*) in $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ 2:1 wurden nach Eindampfen der Hauptfraktion und Versetzen mit Äther 33 mg (48%) **5a** als beige Schuppen, Smp. 125–130° erhalten; analytische DC. (Kieselgel, Pentan/Äther 1:1): Rf 0,30. Aus der Ätherlösung resultierte nach Eindampfen 6 mg (9%) 2-Nitroanilin, Smp. 70–72,5° ([10]: 71,5°). Zur Analyse wurde das rohe **5a** 2mal aus

³) Thermisch hervorgerufene intramolekulare Wanderungen eines O-Atoms von einem N-Atom auf ein anderes sind unseres Wissens noch nicht beobachtet worden.

C₂H₅OH umkristallisiert: 18 mg (26%) **5a**, beige Schuppen, Smp. 131,9-132,7° ([1]: 132-133°). - UV. und IR. identisch mit den Angaben in [1]. Gelegentlich kristallisierte aus C₅H₅OH eine zweite kristalline Modifikation von **5a**, Smp. 145,5-146,5°. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich im Fingerprintbereich der IR.-Spektren in fester Phase, jedoch nicht in ihren ¹H-NMR.-Spektren. Kristallisation der ersten Modifikation aus C₅H₅OH nach Animpfen mit der zweiten Modifikation ergab Smp. 146°. - ¹H-NMR. (360 MHz, CDCl₃): für die Signale siehe *Tabelle*. - Einstrahlen bei 8,15 (H-C(3), H-C(6), H-C(3') und H-C(3'')) ergab: 7,76 (*s*, H-C(4) und H-C(5)); 7,48 (*d* × *d*, *J* = 8 und 1,5, H-C(4') und H-C(4'')). - Einstrahlen bei 7,76 (H-C(4) und H-C(5)) ergab: 8,15 (*s*, H-C(3) und H-C(6)); 8,15 (*d* × *d*, *J* = 8 und 1,5, H-C(3') und H-C(3'')). - Einstrahlen bei 7,69 (H-C(5') und H-C(5'')) ergab: 7,48 (*d* × *d*, *J* = 8 und 1,5, H-C(4') und H-C(4'')); 7,43 (*d*, *J* = 1,5, H-C(6') und H-C(6'')). - ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 142,7 (*s*), 141,8 (*s*), 138,1 (*s*) im Intensitätsverhältnis von ca. 1:1:1 (C(1), C(2), C(1'), C(1''), C(2') und C(2'')); 134,3 (*d*), 132,2 (*d*), 128,6 (*d*), 125,7 (*d*), 125,0 (*d*), 124,3 (*d*) im Verhältnis von ca. 1:1:1:1:1:1 (C(3), C(4), C(5), C(6), C(3'), C(3''), C(4'), C(4''), C(5'), C(5''), C(6') und C(6'')). - ¹H-NMR. (360 MHz, D₆-DMSO): für die Signale siehe *Tabelle*. - MS.: 392/3 (*M*-O); 378/0,5 (*M*-NO); 362/14 (*M*-NO₂); 272/20; 270/36; 257/33; 256/99; 241/22; 240/31; 196/18; 182/15; 179/14; 168/15; 167/14; 166/58; 150/70; 140/12; 139/15; 136/12; 122/20; 106/78; 94/25; 93/20; 92/61; 90/13; 78/74; 77/27; 76/38; 65/15; 64/67; 63/39; 53/24; 52/27; 51/100; 50/34.

2.2. 1,2-Bis[(Z)-(4'-methyl-2'-nitrophenyl)-ONN-azoxy]-4-methylbenzol (**5b**). Wie in 2.1 wurden 229 mg (1,0 mmol) **1b** [9] geschmolzen und 2 Std. auf 145-150° erhitzt. Das Gemisch wurde chromatographisch in Pentan/Äther 1:1 aufgetrennt. Aus einer farblosen Fraktion wurden nach Versetzen mit Äther 24 mg (16%) **5b** als beige Schuppen, Smp. 166-168°, erhalten; analytische DC. (Kieselgel Pentan/Äther 1:1): Rf 0,32. Umkristallisation aus C₂H₅OH ergab 21 mg (14%) **5b** in beigen Schuppen, Smp. 168-169,5° ([1]: 168-169°). - UV. (C₂H₅OH): 323/9100; 251/19000 (*S.*). - IR. (CHCl₃): 3020w br.; 2930w; 2860w br.; 1615m; 1570m; 1530s br.; 1480s br.; 1400m; 1350s; 1295m; 1140m; 820m. - ¹H-NMR. (360 MHz, C₆D₆): für die Signale siehe *Tabelle*. Einstrahlen bei 7,81 (H-C(6)) ergab: 6,47 (br. *s*, H-C(5)). - Einstrahlen bei 6,64 (H-C(5') und H-C(5'')) ergab: 7,41 (*s*, H-C(3') und H-C(3'')); 7,36 und 7,33 (2 *s*, H-C(6') und H-C(6'')). - Einstrahlen bei 1,65 (CH₃-C(4), CH₃-C(4') und CH₃-C(4'')) ergab: 7,73 (*d*, *J* = 1,5, H-C(3)); 7,41 (*d*, *J* = 1,5, H-C(3') und H-C(3'')); 6,65 und 6,63 (je *d* × *d*, je *J* = 8 und 1,5, H-C(5') und H-C(5'')); 6,47 (*d* × *d*, *J* = 8 und 1,5, H-C(5)). - MS.: 450/2 (*M*); 434/4 (*M*-O); 420/0,5 (*M*-NO); 404/17 (*M*-NO₂); 300/13; 298/14; 285/31; 284/75; 269/19; 268/37; 224/11; 210/12; 207/12; 195/13; 180/20; 164/48; 152/10; 120/67; 107/13; 105/16; 92/34; 91/19; 90/13; 89/25; 78/54; 77/31; 66/20; 65/100; 64/12; 63/15; 53/30; 52/21; 51/22.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Tamura, N. Tsujimoto, M. Ikeda & K. Tomita, Abstr. Third Intern. Congress Heterocycl. Chem., Tohoku University, Sendai, Japan 1971, S. 252.
- [2] S. Oae, N. Tsujimoto & A. Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 535 (1973).
- [3] C. Leuenberger, L. Hoesch & A. S. Dreiding, Chem. Commun. 1980, 1197.
- [4] K. G. Taylor & T. Riehl, J. Am. Chem. Soc. 94, 250 (1972).
- [5] H. J. Bieri, R. Prewo, H. Hilpert, L. Hoesch & A. S. Dreiding, in Vorbereitung.
- [6] W. Meigen & W. Normann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 33, 2711 (1900); A. G. Green & F. M. Rowe, J. Chem. Soc. 101, 2443 (1912); P. A. S. Smith & J. H. Boyer, Org. Synthesis 31, 14 (1951); J. H. Boyer & F. C. Canter, Chem. Rev. 1954, 1; J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie & R. J. G. Searle, J. Chem. Soc. 1965, 4831.
- [7] H. J. Timpe, Z. Chem. 12, 250 (1972); W. J. McKillip, E. A. Sedor, B. M. Culbertson & S. Wawzonek, Chem. Rev. 1973, 255.
- [8] L. Hoesch, Helv. Chim. Acta 64, 38 (1981).
- [9] Y. Tamura, N. Tsujimoto & M. Uchimura, Yakugaku Zasshi 91, 72 (1971).
- [10] Handbook of Chemistry and Physics, C-111, (1975-76).