

## Über das 2-Phenyl-3,5-dioxoisoxazolidin und seine Kondensationsprodukte mit Aldehyden

Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 10. Mitt.\*

Von

**P. Margaretha und O. E. Polansky**

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien  
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,  
Mülheim-Ruhr

*(Eingegangen am 10. Oktober 1968)*

Die Darstellung und Eigenschaften verschieden substituierter Benzylidenderivate des 2-Phenyl-3,5-dioxoisoxazolidins werden beschrieben. Ihre  $pK'_L$ -Werte werden mit denen der analogen Benzylidenderivate des 1,2-Dimethyl-3,5-dioxopyrazolidins verglichen; es zeigt sich, daß der Ersatz einer  $\text{CH}_3\text{—N}$ -Gruppe durch ein O-Atom den  $pK'_L$ -Wert um etwa eine Einheit erniedrigt.

Ergänzend zu Literaturangaben<sup>2</sup> wird festgestellt, daß 2-Phenyl-3,5-dioxoisoxazolidin auch in Enolform vorliegt, wie durch NMR-Spektren sowie die Darstellung der beiden O-Methyläther bewiesen wird.

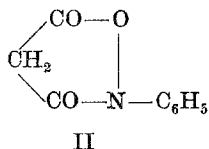
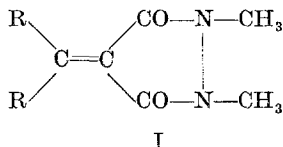
The preparation and the properties of various substituted benzylidene derivatives of 2-phenyl-3,5-dioxoisoxazolidine are described. Their  $pK'_L$ -values are compared to those of the similarly substituted benzylidene derivatives of 1,2-dimethyl-3,5-dioxopyrazolidine. On replacing a  $\text{CH}_3\text{N}$ -group by an O-atom the  $pK'_L$ -values decrease by about one unit.

In addition to literature it is shown by means of NMR-spectra and the preparation of the both enolic ethers that 2-phenyl-3,5-dioxoisoxazolidine forms also stable enols.

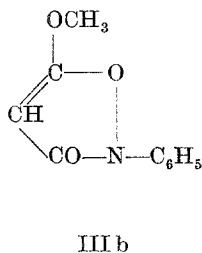
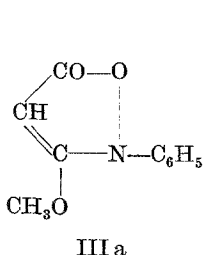
---

\* 9. Mitt.: Mh. Chem. 99, 1246 (1968).

Da sich Kondensationsprodukte des Typs I als Lewissäuren erwiesen hatten<sup>1</sup>, interessierte, in welcher Weise der Ersatz eines Ringstickstoffes durch ein Sauerstoffatom die  $pK'_L$ -Werte ändert. Die Ausgangssubstanz zu diesen Versuchen, 2-Phenyl-3,5-dioxoisoxazolidin (II), wurde kürzlich beschrieben<sup>2</sup>.



Ergänzend zu den Literaturangaben konnten wir feststellen, daß II nicht nur in der Ketoform, sondern auch in der Enolform vorliegt: während das NMR-Spektrum in  $CDCl_3$  2 Signale bei 7,47 und 3,60 ppm im Verhältnis 5 : 2 aufweist, treten in  $CD_3COCD_3$  3 Signale bei 7,47, 3,88 und 2,88 ppm im Verhältnis 5 : 1 : 1 auf. Um die enolische OH-Gruppe chemisch nachzuweisen, haben wir II mit Diazomethan in  $CHCl_3$  bei Zimmertemp. umgesetzt und erhielten erwartungsgemäß ein Gemisch der O-Methyläther IIIa und IIIb, deren Konstitution durch das NMR-Spektrum des Gemisches sichergestellt werden konnte. Wir haben daher auf die Trennung des Gemisches verzichtet. Nach Behandlung des Gemisches mit Aktivkohle deutet das NMR-Spektrum auf ein Produktverhältnis IIIa : IIIb von etwa 1 : 4 hin.



Die Ausbildung der Enolform ist durch die verbesserte Konjugation im Enol verständlich. Einfache HMO-Rechnungen<sup>3</sup> geben einen Unterschied der  $\pi$ -Elektronenenergie von 0,673  $\beta$  zugunsten der Enolform. Entscheidend für die Gleichgewichtslage in Lösungen scheint aber das Solvatationsvermögen des Lösungsmittels für acide H-Atome zu sein; dies erklärt, daß in  $CDCl_3$  praktisch nur die Ketoform vorliegt (bei Entfernen der Enolform aus dem Gleichgewicht durch Veräthern wird diese aber genügend rasch nachgeliefert),

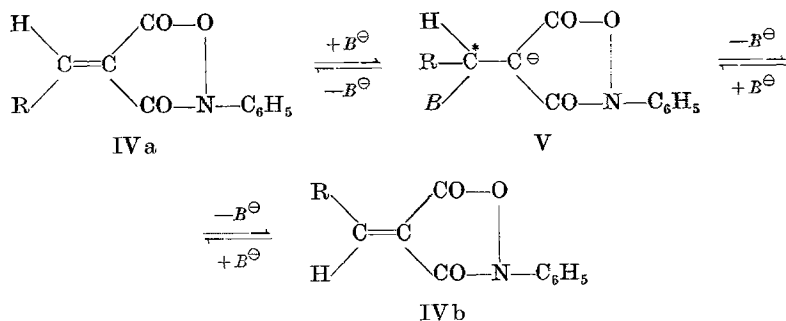
<sup>1</sup> P. Margaretha, P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **99**, 601 (1968).

<sup>2</sup> K. Michel, H. Gerlach-Gerber, M. Matter und Ch. Vogel, *Helv. chim. Acta* **48**, 1973 (1965).

<sup>3</sup> H. Lischka (Inst. f. Theor. Chem. d. Univ. Wien), Privatmitteilung.

in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  hingegen das Gleichgewicht fast vollständig auf die Seite der Enolform verschoben ist.

Die Kondensation von II mit Aldehyden am Wasserabscheider nach der Methode von Cope<sup>4</sup> liefert gute Ausbeuten an den gewünschten Doppelbindungsprodukten IV, welche erwartungsgemäß als ein Gemisch geometrischer Isomere anfallen. Die Verbindungen IV wurden in 80proz. MeOH mit 0,5*n*-NaOH potentiometrisch titriert, und ihre  $\text{p}K'_L$ -Werte mit denen der analogen Verbindungen des Typs I verglichen. Es zeigte sich dabei, daß der Ersatz der  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe in I durch ein O-Atom die  $\text{p}K'_L$ -Werte um etwa eine Einheit erniedrigt. Diese Beobachtung würde die Annahme nahelegen, daß der Übergang von Typ I zu Typ IV mit einer Zunahme der Polarität der Doppelbindung verbunden sei. Wie aber die Berechnung der  $\pi$ -Elektronenstruktur des 4-Methylen-3,5-dioxoisoxazolidins (IVc, R=H) mittels der HMO-Methode<sup>3</sup> zeigt, ist dies nicht der Fall: die positive Partialladung am  $\beta$ -C-Atom beträgt in IVc  $+0,1849$ , in Ic (R=H)<sup>5</sup>  $+0,1844$ , die negative Partialladung am  $\alpha$ -C-Atom in IVc  $-0,0588$ , in Ic  $-0,0586$  Elementarladungen. Die Polarität der C=C-Doppelbindung ist also in I und IV nahezu gleich. Die oben gemachte Beobachtung findet ihre Erklärung im Energieunterschied zwischen der Lewissäure IV und dem Lewissäure-Basen-Addukt V, welcher nach HMO-Rechnungen<sup>3</sup> sich zu  $+1,4299 |\beta|$  ergibt; für Methylenmeldrumsäure (VI)<sup>5, 6</sup> wurde er zu  $+1,4277 |\beta|$ , für Ic<sup>5</sup> zu  $+1,4327 |\beta|$  berechnet. Wie Tab. 1 zeigt, liegen die  $\text{p}K'_L$ -Werte von IV zwischen denen von I und VI.



Durch den Basenangriff an IVa und IVb wird das Lewissäure-Basen-Addukt V gebildet, in welchem die Behinderung der Rotation um die C—C-

<sup>4</sup> A. Cope, C. Hofmann, C. Wyckoff und E. Hardenbergh, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3455 (1941).

<sup>5</sup> P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **99**, 1234 (1968).

<sup>6</sup> P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Tetrahedron **1966**, Suppl. **8**, part II, 463.

Tabelle 1

Verbindung	Ausb., %	Schmp., °C	N ber. (%)	N gef. (%)	NMR ppm (rel. Intens.)	$pK_{a'}$ -Werte (80% MeOH) IV I <sup>7</sup> VI <sup>6</sup>
II	85 <sup>a</sup>	136	7,91	7,96	CDCl <sub>3</sub> 7,47 (5) 3,60 (2)	
					CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> 7,47 (5) 3,88 (1) 2,88 (1)	
III	95	Öl	7,32	7,10	CDCl <sub>3</sub> 7,37 (5) 4,70 + 4,00 (1) 3,93 + 3,83 (3)	
IV						
R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70 <sup>a</sup>	173	5,28	5,41	CDCl <sub>3</sub> 7,18 — 7,93 (8) <sup>c</sup> 8,13 + 8,22 (1) <sup>d</sup> 8,32 — 8,65 (2) <sup>c</sup>	7,0 7,9 <sub>5</sub> 6,0
R=p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90 <sup>a</sup>	183	9,04	8,95	CDCl <sub>3</sub> 8,23 + 8,45 (1) <sup>d</sup> 7,33 — 8,73 (9) <sup>c</sup>	5,0 6,1 <sub>5</sub> 4,0
R=p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93 <sup>a</sup>	168	4,70	4,92	CDCl <sub>3</sub> 7,17 — 7,97 (7) <sup>c</sup> 8,03 + 8,10 (1) <sup>d</sup> 8,22 — 8,60 (2) <sup>c</sup>	6,3 7,5 <sub>5</sub> 5,4
R=p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96 <sup>b</sup>	228	9,03	9,07	zuwenig löslich	nicht titrierbar

<sup>a</sup> umkristallisiert aus Benzol/Petroläther<sup>b</sup> umkristallisiert aus CHCl<sub>3</sub>/Petroläther<sup>c</sup> aromatische Protonen<sup>d</sup> olefinische Protonen<sup>7</sup> P. Margaretha, Dissertation Univ. Wien, in Vorbereitung.

Bindung aufgehoben ist. Die von uns gemessenen  $pK'_L$ -Werte können sich daher nur auf ein entsprechendes Isomerengemisch IV bzw. V beziehen. Aus diesem Grunde, und da wir die Konstitution der Verbindungen IV durch die NMR-Spektren der Gemische und durch die Stickstoffbestimmung sicherstellen konnten, haben wir die auf Trennung von IV a und IV b verzichtet.

Die potentiometrische  $pK'_L$ -Bestimmung der Verbindungen IV muß relativ rasch ausgeführt werden, da ansonsten im alkalisch-wässrigen Milieu die Öffnung des Ringes zu Fehlern führt.

### Experimenteller Teil

*Darstellung von III:* 3 g II in 150 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden bei Zimmertemp. mit äther.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lösung versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vak. wurde das zurückbleibende Öl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit Aktivkohle behandelt und eingedampft. Das Produkt zersetzt sich beim Destillieren. Mit  $\text{FeCl}_3$  in methanol. Lösung tritt eine starke Braunfärbung auf.

*Darstellung von IV:* 0,005 Mol II, 0,007 Mol Aldehyd, 0,06 ml Piperidin und 0,18 ml Eisessig in 50 ml Benzol oder  $\text{CHCl}_3$  wurden 20 Min. am Wasserabscheider erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde umkristallisiert (Tab. 1).

Die Titrationsen wurden mit einem Titrator TTT1 der Firma Radiometer durchgeführt, die NMR-Spektren auf einem Varian A-60-A aufgenommen.

Herrn *H. Bieler* danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen.