

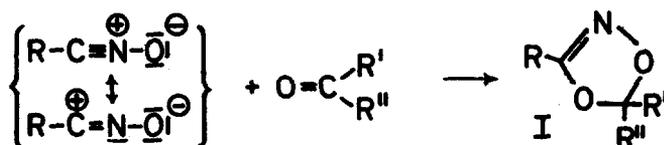
1.3 DIPOLARE ADDITIONEN DER NITRILOXYDE AN CARBONYLVERBINDUNGEN

Rolf Huisgen und Wilhelm Mack

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 12 September 1961)

NITRILOXYDE vermögen sich mit der Carbonylgruppe von Aldehyden, α -Ketoestern und α -Diketonen in 1.3-Dipolarer Addition¹ zu 1.3.4-Dioxazolen zu vereinigen (Tabelle). Von diesem Ringsystem waren bislang nur 2-Oxo-Derivate bekannt.²



Die Reaktion vollzieht sich bei Raumtemperatur, wenn man kristallisiertes Benzonitriloxyd etwa in Benzaldehyd löst (Methode A). Bequemer ist es, das als Generator dienende Hydroxamsäurechlorid in der überschüssigen Carbonylverbindung oder deren ätherischer Lösung aufzunehmen und durch langsame Zugabe von Triäthylamin in Äther bei 0-20° das Nitriloxyd

¹ R.Huisgen, Naturwiss.Rundschau 14, 43 (1961); Proc.Chem.Soc. im Druck.

² G.Peck, Chem.Ber. 84, 688 (1951).

Tabelle. 1.3-Additionen aromatischer Nitriloxys an Carbonylverbindungen

R-CNO	R'-CO-R''		Metho-	1.3.4-Dioxazol (I)	
R =	R' =	R'' =	de	Ausb.% d.Th.	Schmp.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	A	45	41-42°
			B	55	"
C ₆ H ₄	oCl-C ₆ H ₄	H	B	84	61°
C ₆ H ₅	α-Furyl	H	B	41	63-65°
C ₆ H ₅	α-Pyridyl	H	C	75	Fl. *
C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H	D	67	Fl.
C ₆ H ₅	CCl ₃	H	E	44	43-44°
C ₆ H ₅	CH ₃ -CO	CH ₃	E	65	Fl.
C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	E	91	Fl. **
C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	B	75	Fl. ***
pCl-C ₆ H ₄	CH ₃ -CO	CH ₃	E	81	41-42°
pCl-C ₆ H ₄	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	B	38	46-47°
pNO ₂ -C ₆ H ₄	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	B	71	78-80°

Schmp. * Pikrat 143-144°; ** Amid 110°; *** Diamid 214°

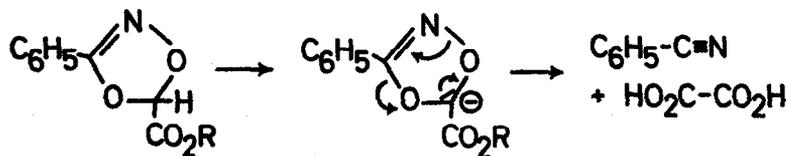
freizusetzen (Methode B). Hier, wie auch bei Methode C, langsamer Zugabe des Hydroxamsäurechlorids zur ätherischen Lösung der Carbonylverbindung und des tert.Amins, unterdrückt man mit einer niedrigen Stationärkonzentration des Nitriloxys dessen störende Dimerisation zum Furoxan. Besonders basenempfindliche Carbonylverbindungen versetzt man entweder mit Hydroxamsäurechlorid und Triäthylamin aus 2 Tropftrichtern gleichzeitig (Methode D) oder man setzt zunächst aus dem Hydroxamsäurechlorid mit 1 Moläquiv. Amin bei -20° das Ni-

triloxyl frei, gibt die Carbonylkomponente hinzu und läßt langsam auf Raumtemperatur kommen (Methode E).

Im Gegensatz zu aromatischen Aldehyden treten aliphatische Aldehyde erst dann mit Nitriloxylen zusammen, wenn durch Chlor am Nachbarkohlenstoff oder durch benachbarte Carbonyl- bzw. Carbonesterfunktionen der elektrophile Charakter der Carbonylgruppe erhöht ist. Acetophenon, Äthylformiat und γ -Butyrolacton reagieren nicht.

Die 1.3.4-Dioxazole wurden durch Elementaranalyse, IR- und UV-Spektren sowie Abbaureaktionen charakterisiert. Das Ringsystem birgt eine Imidoester- und eine Acetalgruppe, läßt somit Säureempfindlichkeit voraussehen. Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin in alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure lassen sich schon beim gelinden Erwärmen 90-98% der Carbonylverbindung festlegen; in der Lösung ist die Hydroxamsäure nachweisbar. Dagegen sind die Dioxazole, in denen R' oder R' und R'' Carbonestergruppen bedeuten, recht hydrolysenbeständig.

Das Benzonitriloxyl-Addukt des Diacetyls läßt sich mit K₂O₂ zu I (R = C₆H₅, R' = CO₂H, R'' = CH₃) oxydieren und nach Veresterung mit Diazomethan in das gleiche Carbonamid überführen, das aus dem Addukt des Brenztraubenesters mit Ammoniak entsteht. Während die Addukte des Mesoxalesters (I, R' und R'' = CO₂C₂H₅) mit Alkali nur an der Carbonestergruppe hydrolysiert werden, wird I (R = C₆H₅, R' = CO₂C₂H₅, R'' = H) zu Benzonitril und Oxalsäure abgebaut:



Die von A. Quilico³ studierten Additionen der Nitriloxys an Alkene und Alkine sind ebenfalls als 1.3-Dipolare Additionen zu betrachten. Auch Nitrile,⁴ Schiff-Basen⁵ und Dipolarophile mit CS-Doppelbindung⁶ vermögen das 1.3-System der Nitriloxys unter Bildung von heterocyclischen Fünfringen aufzunehmen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser und der folgenden Arbeit.

³ Letzte Mitteilung: N. Barbulescu, P. Grünanger, M. R. Langella und A. Quilico, Tetrahedron Letters 1961, 89.

⁴ R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser, nachstehend.

⁵ R. Huisgen und W. Mack, unveröffentlicht.

⁶ R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser, Angew. Chem. 1961, im Druck.