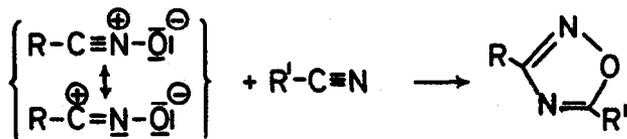


DIE SYNTHESE VON 1.2.4-OXDIAZOLEN AUS  
NITRILKOXYDEN UND NITRILEN

Rolf Huisgen, Wilhelm Mack und Elisabeth Anneser  
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 12 September 1961)

NITRILE lagern an der CN-Dreifachbindung das 1.3-System der Nitrilkoxyde unter Bildung von 1.2.4-Oxadiazolen an. Bei den vornehmlich mit Benzonitrilkoxyd ausgeführten Versuchen (Tabelle) erweisen sich aromatische Nitrile als reaktiv, nicht dagegen einfache aliphatische Nitrile. Erst unter dem Einfluß elektronenanziehender Substituenten erlangt die aliphatische Nitrilgruppe die Additionsbereitschaft.



Am einfachsten erzeugt man die Nitrilkoxyde in situ durch HCl-Abspaltung aus Hydroxamsäurechloriden mittels Base. Die verschiedenen möglichen Methoden dazu (C, D und E der Tabelle) wurden in der vorstehenden Arbeit <sup>1</sup> erörtert und sind

<sup>1</sup> R.Huisgen und W.Mack, Tetrahedron Letters vorstehend.

Tabelle. 1.3-Additionen der Nitriloxys an Nitrile

R-CNO R =	R'-CN R' =	Metho- de	1.2.4-Oxadiazol Ausb.% d.Th.	Schmp.
$C_6H_5$	$C_6H_5$	A	56	107-109°
$C_6H_5$	$C_6H_5$	C	69	"
$C_6H_5$	$\beta$ -Pyridyl	C	56	118°
$C_6H_5$	Cl-CH <sub>2</sub>	E	89	38°
$C_6H_5$	CH <sub>3</sub> O-CH <sub>2</sub>	E	31	F1.
$C_6H_5$	$C_6H_5$ O-CH <sub>2</sub>	C	62	75-76°
$C_6H_5$	$C_6H_5$ -CO	D	61	61-62°
$C_6H_5$	CH <sub>3</sub> -CO	A	68	106°
$C_6H_5$	CH <sub>3</sub> (CN)C-   CH <sub>3</sub> -CO-O	E	64	59-60°
$C_6H_5$	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	D	71	53-53.5°
$C_6H_5$	CN	D	73	75-76°
pCl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$C_6H_5$	C	> 50	111-112°
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$C_6H_5$	C	gering	50°

sinngemäß auf die Umsetzung mit Nitrilen zu übertragen. Die Addition an Acetylcyanid - dessen Neigung zur Dimerisation stört - gelingt nur mit der ätherischen Lösung des reinen Benzonitriloxys (Methode A). Die Dimerisation des Carbäthoxy-nitriloxys zum Furoxanderivat läßt sich auch in verdünnter Lösung in Benzonitril nicht ausschalten.

Der Nitrilgruppe kommt offensichtlich eine höhere dipolarophile Aktivität zu als dem Carbonylsystem.<sup>1</sup>  $\alpha$ -Ketonitrile nehmen das Nitriloxyd ausschließlich an der CN-Dreifach-

bindung auf.

Einige der 1.2.4-Oxadiazole sind literaturbekannt, andere wurden mit Präparaten identifiziert, die aus Benzamidoxim und den Carbonsäurechloriden  $R'-COCl$  synthetisiert wurden.