

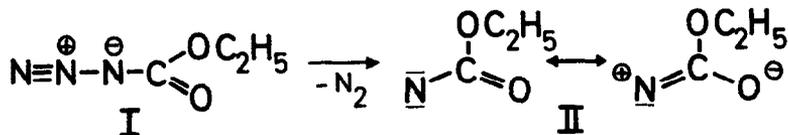
1.3-CYCLOADDITIONEN DES ÄTHOXYCARBONYL-AZENS  
 AN ALKINE

Rolf Huisgen und Heinz Blaschke

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 10 April 1964)

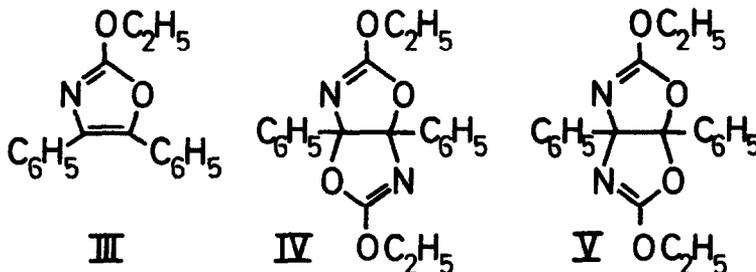
IM Gegensatz zu den zahlreichen Cycloadditionen der Carbene finden sich in der Reihe der Azene (1) nur zwei Beispiele beschrieben, nämlich die Additionen des photochemisch oder thermisch aus Äthyl-azidoformiat (I) freigesetzten Äthoxycarbonylazens (II) an Cyclohexen (2) sowie an Benzol (3), wobei, zumindest primär, dreigliedrige Ringe geschlossen werden.



Das aus Äthyl-diazoacetat hervorgehende Äthoxycarbonylcarben vermag als Ketocarben in eine 1.3-Cycloaddition mit Benzonitril einzutreten, die 42% 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol ergibt (4). Auch das analoge Äthoxycarbonyl-azen entfaltet 1.3-Reaktivität.

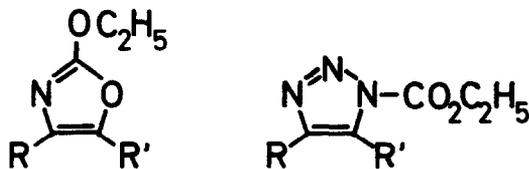
Läßt man I in 5 Äquivalente auf 130° erhitzten Diphenylacetylen einfließen, gelangt man unter Freisetzung von 88 Mol% Stickstoff nach chromatographischer Reinigung (basi-

ches  $Al_2O_3$ ) zu 33% 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol (III), identisch mit einem unabhängig bereitetem Präparat (5) und leicht sauer zu 4,5-Diphenyl-oxazol-(2) hydrolysierbar.



Beim Erhitzen äquimolarer Mengen I und Diphenylacetylen in siedendem Tetrachloräthylen erhält man 19% eines Addukts zweier Äquivalente II an Tolan; die gleiche Verbindung tritt zu 45% bei der Thermolyse von I in Gegenwart von III auf. Die saure Hydrolyse zu Benzil sowie die Gleichwertigkeit der beiden Äthoxygruppen im NMR-Spektrum sind mit den Strukturen der 3a,6a-Dihydro-oxazolo-oxazole IV und V vereinbar, zwischen denen wir noch nicht zu unterscheiden vermögen. Der Zerfall des Propyl-azidoformiats in 2-Äthoxy-4,5-diphenyloxazol sowie der des Äthyl-azidoformiats in 2-Propoxy-4,5-diphenyloxazol liefern ein und dasselbe Produkt  $C_{21}H_{22}N_2O_4$ . Das unterstreicht die gleiche Bindungsweise der Alkoxy-carbonyl-azens-Reste in den Bisaddukten.

Die Reaktionen von I mit weiteren Alkinen  $RC \equiv CR'$  (Überschuß) bei  $120-130^\circ$  ergeben neben den 2-Äthoxy-oxazolen auch Triazol-1-carbonsäureester:



R, R'	% Ausb.	Schmp.	% Ausb.	Schmp.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30	64°	-	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , H	16	<0°	16	52-55°
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3	61.5-62°	23	78°
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , H	3	<0°	50	{ 90-92° 64-66°

Sämtliche Produkte lieferten befriedigende Analysenwerte; die Äthoxy-oxazole wurden spektral charakterisiert (C=N bei 1585-1615/cm) und zu Oxazolonen-(2) hydrolysiert. Das Produkt aus Phenylpropionsäure-äthylester ist 2-Äthoxy-5-phenyl-oxazol-4-carbonsäure-äthylester, wie die Synthese des zugehörigen Oxazolons aus  $\alpha$ -[Äthoxycarbonyl-amino]-benzoylessigsäure-äthylester lehrt.

Die aromatischen Triazol-1-carbonester sind nicht Zwischenstufen auf dem Weg zu den 2-Äthoxy-oxazolen, sondern erwartungsgemäß bei 130° stabil. Die Gabelung der Reaktionswege tritt schon bei I auf. Wir haben die Stickstoff-Freisetzung aus Propyl-azidoformiat bei 130° in verschiedenen Medien volumetrisch verfolgt:

Tolan	$10^4 k_1 / \text{Sec}$	5.99
Phenylacetylen		4.56
Diphenyläther		5.98
Benzonitril		6.90
Mesitylen		3.40
Tafelparaffin		2.90

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach den ohne Stickstoffverlust ablaufenden Simultanreaktionen korrigiert, deren Ausmaß bei Tolan 13%, bei Phenylacetylen 44% betrug.

Die innerhalb eines Faktors 2 liegenden  $k_1$ -Werte bieten für die Annahme eines durch Alkine induzierten Zerfalls keinen Anhaltspunkt. Man muß vielmehr annehmen, daß I erst nach der Stickstoffabgabe, also als Äthoxycarbonyl-azens, Cycloadditionen mit Alkinen zu Äthoxy-oxazolen eingeht. N-[p-Nitrobenzolsulfonyloxy]-urethan und Triäthylamin, ebenfalls als Quelle für das Azen II bekannt (6), tritt mit Phenylpropionsäure-äthylester zum oben erwähnten Oxazol-Derivat, allerdings in geringerer Ausbeute, zusammen.

Azepine als Ringerweiterungsprodukte des Benzolkerns (3) wurden aus den phenylierten Acetylenen nicht erhalten. Die 1.3-Addition des Äthoxycarbonyl-azens scheint den bevorzugten Reaktionsweg zu bieten. Als mechanistische Alternative zur 1.3-Dipolaren Addition von II wird eine zu 1H-Azirinen führende Anlagerung an CC-Dreifachbindungen mit nachfolgender Umlagerung des dreigliedrigen Ringes in Derivate des Oxazols diskutiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds  
der Chemischen Industrie schulden wir für die Förderung des  
Arbeitsprogrammes Dank.

## LITERATUR

1. Die Bezeichnung "Nitrene" (2) erscheint uns wegen des Wortstammes Nitro sprachlich unglücklich. Vertreter der von H.Staudinger 1919 als Nitrene bezeichneten, völlig andersartigen Verbindungsklasse wurden jüngst dargestellt: R.Huisgen, R.Grashey und E.Steingruber, Tetrah.Letters 1963, 1441; R.Huisgen, H.Gotthardt, H.O.Bayer und F.C.Schaefer, Angew.Chem. 76, 185 (1964).
2. W.Lwowski und T.W.Mattingly, Tetrah.Letters 1962, 277.
3. K.Hafner und C.König, Angew.Chem. 75, 89 (1963).
4. R.Huisgen, H.König, G.Binsch und H.J.Sturm, Angew.Chem. 73, 368 (1961).
5. R.Gompper und F.Effenberger, Chem.Ber. 92, 1928 (1959).
6. W.Lwowski, T.J.Maricich und T.W.Mattingly, J.Amer.chem. Soc. 85, 1200 (1963).