Tetrahedron Letters No.4, pp. 405-409, 1966. Pergamon Press Ltd.
Printed in Great Britain.

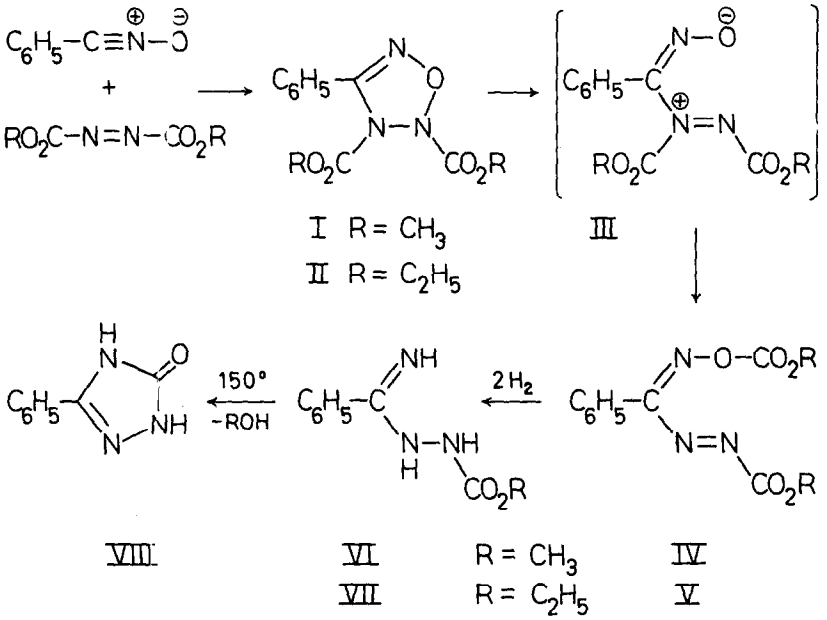
ZUR 1.3-DIPOLAREN CYCLOADDITION AROMATISCHER NITRILOXIDE AN AZODICARBONSÄUREESTER

Rolf Huisgen, Heinz Blaschke und Erwin Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 25 November 1965)

Setzte man aus Benzhydroxamsäure-chlorid in Äther bei -15° mit einem Äquiv. Triäthylamin das Benzonitriloxid frei und fügte ein Äquiv. Azodicarbonsäure-dimethylester hinzu, schieden sich 67% der farblosen Nadeln des schwerlöslichen Cycloaddukts I ab. Der analysenreine 4-Phenyl-Δ^4-1.2.3.5-oxatriazolin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester zeigte Zers.-P. ≈ 74°. Das IR-Spektrum (KBr) wies Carbonylbanden bei 1760 und 1782/cm und die C=N-Schwingung bei 1564/cm auf; die Estermethyl-Signale traten im NMR ($CDCl_3$) bei 6.10 und 6.22 τ auf. Elementaranalyse und osmometr. Molekulargewichts-Bestimmung gaben hier wie bei allen Verbindungen der Arbeit befriedigende Resultate.

Die farblose Lösung von I in Benzol oder Äthylacetat färbte sich in Minutenfrist gelb; in einigen Stdn. bei Raumtemp. vollzog sich die Isomerisierung zu den hellgelben Nadeln von IV (Ausbeute 54%). Für die Azoverbindung IV (Schmp. 93-93.5°) sprachen die Oxidation von Jodid in saurem Medium sowie die UV-Maxima ($CHCl_3$) bei 245 mμ (ε = 14 400) und 418 mμ (ε = 67). IR ($CHCl_3$): C=O 1777/cm.

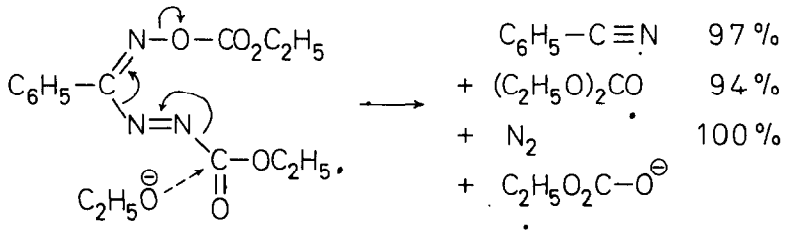


Bei der Hydrierung mit Platindioxid nahm IV zwei Mol-äquivv. Wasserstoff auf. N-O-Hydrogenolyse und Absättigung der Azogruppe führten zum Benzamidrazon-N-carbonsäure-methylester (VI); Schmp. 110°; IR (KBr): NH 3325 und 3460/cm, C=O 1699/cm, C=N 1631/cm. Beim Erhitzen ging VI in 3-Phenyl-1.2.4-triazol-5-on (VIII) über; Schmp. 321°, IR (KBr): breite NH-Region, C=O 1742/cm. Aus Benzimidsäure-äthylester und Hydrazincarbonsäure-äthylester bei 150° war VIII (75%) unabhängig zugänglich.

Aus der entsprechenden Umsetzung des Azodicarbonsäure-diäthylesters mit Benzonitriloxid in Äther bei -20° schied sich das leichter lösliche Cycloaddukt II nicht ab, sondern isomerisierte in situ zu den orangefarbenen, bei 56-58°

schmelzenden Blättchen des Sekundärprodukts V; IR ($CHCl_3$): C=O 1777/cm. Die UV-spektrale Ähnlichkeit, die katalyt. Hydrierung zu 90% VII (Schmp. 122-124°) und dessen Cyclisierung zu 89% VIII sicherten die Analogie von V mit IV.

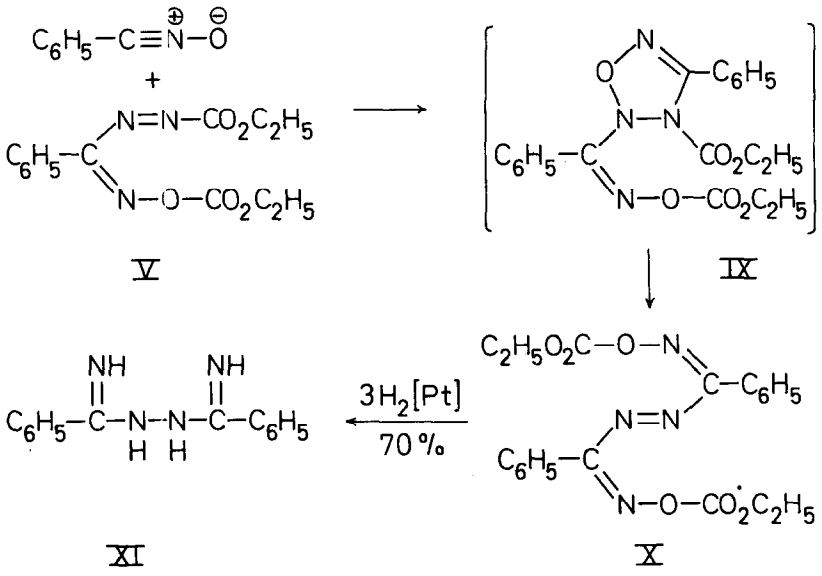
Die Abkömmlinge IV und V des Benzoyl-azo-carbonsäure-esters sind alkali-labil. Die Fragmentierung von V, die sich unter dem Einfluß von 1.5 Äquivv. Natriumäthylat in kaltem Äthanol vollzog, bedeutet einen zusätzlichen Konstitutionsbeweis. Die Ausbeuten an Benzonitril und Diäthylcarbonat wurden gaschromatographisch, die des Stickstoffs volumetrisch bestimmt.



Die Isomerisierung von I und II zu IV bzw. V entspringt der geringen Stabilität des 1.2.3.5-Oxatriazolin-Systems. Aus der Ringöffnung geht vermutlich das Zwitterion III hervor; nach Drehung um die C-N-Bindungsachse wird die Carbonestergruppe des Immonium-Stickstoffs vom Oximat-Anion übernommen.

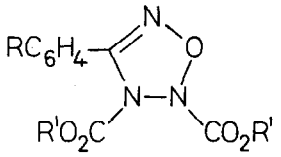
Bei der Darstellung von V wurde ein schwerlöslicher Begleitstoff isoliert, der sich als 2:1-Addukt aus Benzonitriloxid und Azodicarbonsäure-diäthylester erwies. Die Vermutung, daß die NN-Doppelbindung in V noch eine weitere Molekel des 1.3-Dipols aufnimmt, traf zu. Die Umsetzung von V mit einem Äquiv. Benzonitriloxid in Äther bei -15° erbrachte 45% des Bisaddukts X, das vermutlich über IX auf einem Wege analog

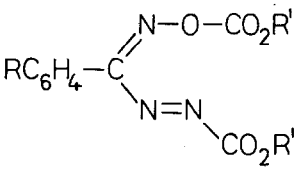
II ⟶ III ⟶ V entstanden ist.



Die gelben Nadeln von X (Zers.-P. 167-168°) zeigten im IR (KBr) eine scharfe Carbonylbande bei 1793/cm; UV ($CHCl_3$): 247 mμ (ε = 29400) und 422 mμ (ε = 70). Daß im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) nur <u>ein</u> Äthylsignal (q 5.64 τ , t 8.61 τ) auftrat, bewies die Symmetrie. Die katalytische Hydrierung erbrachte das bekannte N.N'-Bis-[α-imino-benzyl]-hydrazin (XI); IR (KBr): NH 3270, 3330 und 3440/cm, starke C=N bei 1564, 1580 und 1608/cm.

Die Isomerisierung I ⟶ IV wurde colorimetrisch verfolgt. Sie vollzieht sich in Benzol, Äthylacetat bzw. Acetonitril bei 20° mit Halbreaktionszeiten von 33.5, 28 bzw. 21 Minuten. 5-Proz. Zusätze von Chloressigsäure oder Pyridin lösen keine Beschleunigung aus.





XII R = (4)Cl, R' = CH_3 XIV
XIII R = (3)NO_2, R' = C_2H_5 XV

Aus der Reaktion des 4-Chlor-benzonitriloxids mit Azodicarbonsäure-dimethylester bei -20° ließ sich nur wenig des farblosen Primäraddukts XII, zu 39% aber das Sekundärprodukt XIV isolieren: Zers.-P. 112-114°; IR ($CHCl_3$): C=O 1778/cm; UV-Maxima ($CHCl_3$): 249 mμ (ε = 17 700) und 418 mμ (ε = 76). Wir bestätigen den Befund von P.Rajagopolan (1), der bei der Umsetzung des 3-Nitro-benzonitriloxids mit Azodicarbonsäure-diäthylester ein orangegelbes, bei 69-71° schmelzendes 1:1-Addukt erhielt. Die spektralen Eigenschaften, nämlich IR ($CHCl_3$): C=O 1777/cm sowie die UV-Maxima ($CHCl_3$) bei 235 mμ (ε = 24 400) und 426 mμ (ε = 74), lassen keinen Zweifel daran, daß es sich nicht, wie früher angegeben (1), um das Cycloaddukt XIII, sondern um die ringoffene Azoverbindung XIV handelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. P.Rajagopolan, Tetrahedron Letters 1964, 857.