

NEUE 1.3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN DER NITRILYLIDE
UND EINE TAUTOMERIE BEI IMIDCHLORIDEN

Rolf Huisgen und Rainer Raab

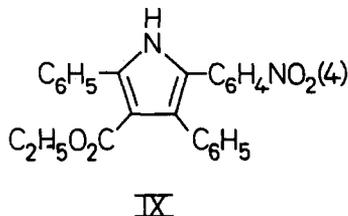
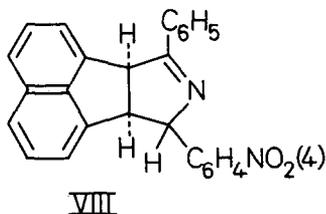
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 4 December 1965)

Der erste Vertreter der Nitrilylide, einer Klasse oktettstabilisierter 1.3-Dipole (1), wurde in unserem Laboratorium zugänglich gemacht (2). Das aus N-[4-Nitro-benzyl]-benzimidchlorid (I) mit Triäthylamin freigesetzte Benzonitril-[4-nitrobenzylid] (III) ließ sich in situ mit Acrylnitril, Propiolsäure-methylester, Phenylpropiolsäure-äthylester, Acetylendicarbonsäure-dimethylester u.a. Dipolarophilen abfangen.

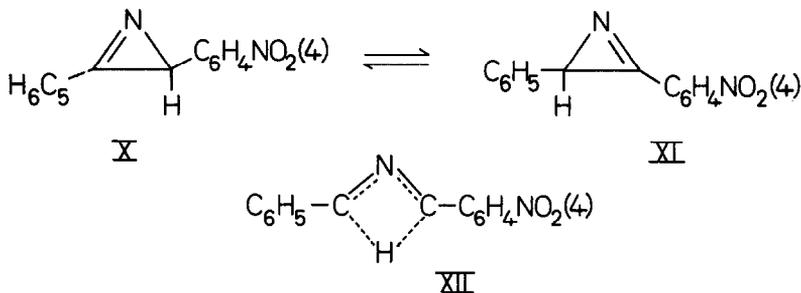
Wir machten die überraschende Beobachtung, daß sich die beiden stellungsisomeren Imidchloride I und II mit Triäthylamin und Acrylsäure-methylester in Benzol bei 20° zu den gleichen epimeren Δ^1 -Pyrrolinen V und VI in 82- bzw. 56-proz. Ausbeute vereinigen; das Imidchlorid II reagiert deutlich langsamer. Nach kurzer Reaktionszeit (unvollständ. Umsatz) stimmt das cis/trans-Verhältnis (V:VI) in beiden Fällen mit 70:30 überein. Bei 60° stellt Triäthylamin in Benzol ein Gleichgewicht ein, das ca. 20% cis- und 80% trans-Pyrrolin enthält.

UV-Spektren von Acenaphthen und Benzyliden-[4-nitro-benzylamin] superponieren; der Δ^1 -Pyrrolin-Kern in VIII ist mit Chloranil aromatisierbar. Phenylpropionsäure-äthylester setzt man vor- teilhaft bei -20° zum Addukt IX mit Schmp. $189-190^\circ$ um; IX wur- de auf synthetischem Wege strukturell gesichert.



Wir vermuten, daß sich das Nitrilylid IV zu III isomeri- siert und erst dieses in die Cycloadditionen eingeht; weniger wahrscheinlich ist eine Isomerisierung auf der Stufe des Carb- anions, das aus der Deprotonierung des Imidchlorids hervor- geht. Der Übergang der Imidchloride mit tertiärer Base in die Nitrilylide vollzieht sich im Rahmen eines Dehydrochlorie- rungs-Gleichgewichts; die Verhältnisse liegen ähnlich wie beim Übergang des Benz-phenylhydrazid-chlorids in Diphenylnitrilimin (3,4).

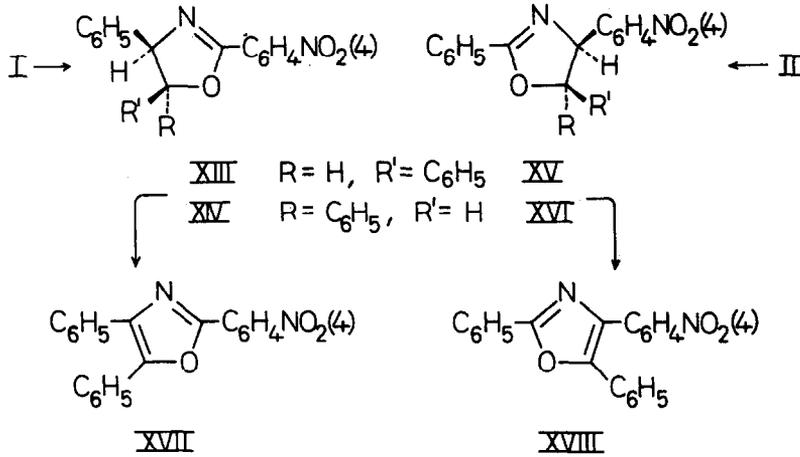
Die Kombination dieser Gleichgewichte läßt vermuten, daß in Abwesenheit eines Dipolarophils eine Isomerisierung des Imidchlorids II zu I eintritt. Tatsächlich wird in Gegenwart von 40 Mol% Triäthylamin in Benzol bei 20° von beiden Seiten her ein Tautomerie-Gleichgewicht der Imidchloride eingestellt, das 92% I und 8% II innerhalb $\pm 2\%$ enthält. Die aus der Hydro- lyse ohne Umlagerung hervorgehenden Carbonamide werden quan- titativ IR-analysiert und dünnschicht-chromatographisch ge- trennt. Ohne Triäthylamin unterbleibt die Isomerisierung $I \rightleftharpoons II$.



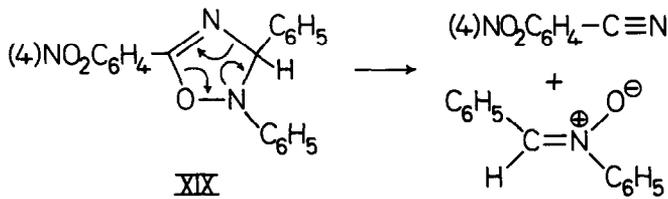
Die Möglichkeit, daß sich die Nitrilylide III und IV über die 3H-Azirine X und XI ins Gleichgewicht setzen, können wir ausschließen. 2-Phenyl-3-[2.4-dinitro-phenyl]-3H-azirin (5) geht keine Cycloadditionen ein. Außerdem wurde ein Gleichgewicht gemäß $X \rightleftharpoons XI$ schon früher nicht gefunden (6). Damit wird XII als Übergangszustand der Tautomerisierung $III \rightleftharpoons IV$ wahrscheinlich.

Mit hochaktiven Dipolarophilen sollte es möglich sein, die Gleichgewichtseinstellung zu unterbinden und auch das Nitrilylid IV in Addukten festzulegen. Benzaldehyd vereinigt sich mit den Imidchloriden I und II in Gegenwart von Triäthylamin in Benzol bei 20° zu zwei konstitutionell verschiedenen Diastereomeren-Paaren XIII und XIV bzw. XV und XVI. Die AB-Spektren der Protonen in 4- und 5-Stellung lassen keinen Zweifel daran, daß die zu erwartenden Primäraddukte vom Δ^3 -Oxazolin-Typ in die mesomeriestabilisierten Δ^2 -Oxazoline übergegangen sind.

Aus I erhält man 75% eines Adduktgemischs, das XIII und XIV im 45:55-Verhältnis aufweist. Aus II gehen 45% der Oxazoline XV und XVI im 30:70-Verhältnis hervor. Die Konfigura-



tionszuordnung bedarf des Vorbehalts, da die J_{45} -Werte nicht sehr verschieden sind. XIII und XIV ergeben, getrennt mit Chloranil dehydriert, das 2-[4-Nitro-phenyl]-4.5-diphenyl-oxazol (XVII, Schmp. 145-146°), das unabhängig synthetisiert (2) wurde. Das isomere Oxazol XVIII (Schmp. 179-180.5), das bei der Aromatisierung aus XVI entsteht, liefert beim Bromabbau (7) 87% 4-Nitro-benzil und 62% Benzamid.



Auch Nitrosobenzol scheint zu den aktiven Dipolarophilen zu gehören, die jedes der beiden Nitrilylide III und IV sogleich abfangen. Als Spaltstück des vermutlichen Cycloaddukts

aus III und Nitrosobenzol wurden 38% C-[4-Nitro-phenyl]-N-phenyl-nitron isoliert (2). Dagegen gelangt man, vom Imidchlorid II und Triäthylamin ausgehend, zu 29% 4-Nitro-benzonitril und C.N-Diphenyl-nitron, letzteres als Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon isoliert; XIX ist die postulierte Zwischenstufe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung gedankt.

LITERATUR

1. Systematik der 1,3-Dipole: R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963); Angew.Chem., internat.Edit. 2, 565 (1963).
2. R.Huisgen, H.Stangl, H.J.Sturm und H.Wagenhofer, Angew.Chem. 74, 31 (1962); Angew.Chem., internat.Edit. 1, 50 (1962).
3. R.Huisgen, M.Seidel, G.Wallbillich und H.Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1962).
4. Kinetische Versuche von R.Huisgen, A.Eckell und D.Peter, unveröffentlicht.
5. P.W.Neber und G.Huh, Liebigs Ann.Chem. 515, 283 (1935).
6. H.O.House und W.F.Berkowitz, J.Org.Chem. 28, 307 (1963).
7. T.v.Es und O.G.Backeberg, J.chem.Soc. 1963, 1371.