

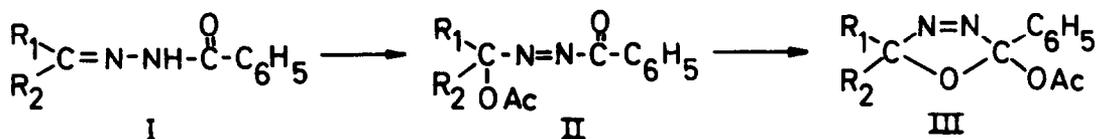
BILDUNGSMECHANISMUS DER Δ^3 -OXDIAZOLINE-(1.3.4.) BEI DER BLEITETRAACETAT-OXYDATION VON BENZOYLHYDRAZONEN

Reinhard W. Hoffmann *) und H.J. Luthardt

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 29 May 1967)

Kürzlich beschrieben wir die Bildung von Δ^3 -Oxidiazolinen-(1.3.4) (III) durch Oxydation von Benzoylhydrazonen (I) mit Bleitetraacetat (1). Führte man die Umsetzung bei Temperaturen von -40° bis -70° aus, so erhielt man zunächst eine tiefrotbraune Lösung

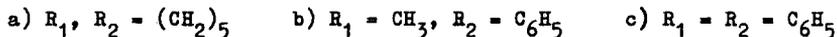
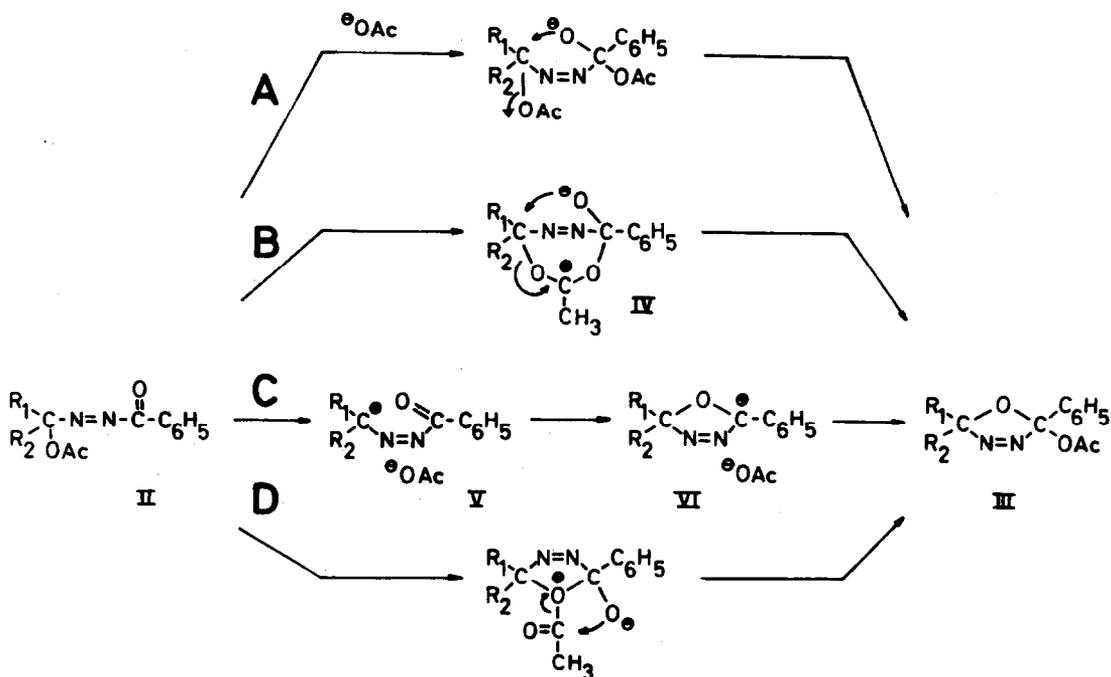


a) $R_1, R_2 = (CH_2)_5$ b) $R_1 = CH_3, R_2 = C_6H_5$ c) $R_1 = R_2 = C_6H_5$

von II (2,3), deren Farbe der anderer Verbindungen (4) mit einem Benzoyl-azo-Chromophor entsprach. Beim Erwärmen auf -20° bildete sich dann III unter Entfärbung.

Für die Umlagerung von II in III lassen sich vier Mechanismen diskutieren. Mechanismus A besteht in einem Acetat-induzierten Ringschluß. Bei Mechanismus B wandert hingegen die Acetyl-Gruppe intramolekular, wobei die Bildung des Δ^3 -Oxidiazolin-(1.3.4)-Ringes aus IV sowohl nach S_N1 als auch nach S_Ni stattfinden kann. Bei Mechanismus C wird die Acetat-Gruppe zunächst unter Freisetzung des Carbonium-Ions V ionisiert; weiß man doch, daß sich Carbonium-Ionen in α -Stellung zu einer Azo-Gruppe leicht ausbilden (5). V stabilisiert sich dann zum Carbonium-Ion VI, ein Vorgang, der auch die jüngst beschriebene Bildung von Δ^1 -1.2.4-Triazolinen bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Keto-carbohydrazonen (6) erklärt. Im letzten Schritt kombiniert dann VI mit dem Gegenion zu III.

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2



Mechanismus D schließt sich an die Vorstellungen an, die Iffland (7) bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Semicarbazonen entwickelte.

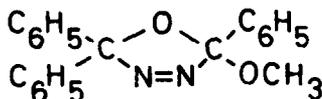
Nach Mechanismus D muß das Sauerstoffatom des Δ^3 -Oxidiazolin-(1.3.4)-Ringes aus der Acetoxy-Gruppe von II stammen, während es nach den Mechanismen A-C aus der Benzoyl-Gruppe kommt. Die Oxydation von Ia, das in der Benzoyl-Gruppe mit 10% ^{18}O markiert war, ergab IIIa, das mit äthanolischer Natriumäthylat-Lösung zu Benzoesäure-äthylester und Cyclohexanol abgebaut (1) wurde. Laut Massenspektrum enthielt das Cyclohexanol (als Phenylurethan bestimmt) $10 \pm 1\%$ ^{18}O , während der Benzoesäure-äthylester innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 1\%$ frei von ^{18}O war. Somit stammt das Sauerstoffatom des Δ^3 -Oxidiazolin-Ringes von III vollständig aus der Benzoyl-Gruppe in II.

Von den verbleibenden Mechanismen A - C verlangt der erstere, daß ein Zusatz von Acetat die Umwandlung von II in III beschleunigt. In der Tat verlief die Umlagerung von II nach Zugabe von 5 Äquival. Natriumacetat schon bei einer um 10° niedrigeren Temperatur, wie man qualitativ anhand der Entfärbung feststellen kann. Jedoch beschleunigte ein Zu-

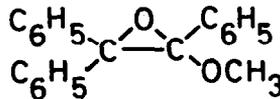
satz von 10 Äquival. Lithiumperchlorat die Umlagerung noch stärker. Die Reaktion unterliegt also nicht einer speziellen Acetat-Katalyse, wie Mechanismus A fordert, sondern zeigt einen allgemeinen positiven Salzeffekt. Auf Zugabe katalytischer Mengen von Bortrifluorid-Ätherat ließ sich selbst bei -70° die Umwandlung von II in III momentan erreichen. Vermutlich ist auch die normal bei -20° einsetzende Umlagerung von II in III durch die bei der Oxydation von I entstehende Essigsäure katalysiert. Denn, bindet man die Essigsäure durch Arbeiten in Pyridin oder durch Abfangen mit Diazomethan, so wird die Umlagerung von II in III verlangsamt. Die Säurekatalyse und der positive Salzeffekt sind sowohl mit Mechanismus B wie C vereinbar, wenn auch diese Effekte vor allem bei C hervortreten sollten.

Eine Entscheidung zugunsten von Mechanismus C ließ sich aus dem Einfluß der Substituenten R auf die Umlagerung treffen. Denn bei IIb und IIc mit aromatischen Resten R setzte die Entfärbung der Lösung bei um $20 - 30^{\circ}$ tieferen Temperaturen ein, als bei IIa, mit rein aliphatischen Resten. Nur bei einer Ionisierung von II zu V, nicht aber bei einer Umlagerung von II über IV, ist ein so ausgeprägter Substituenteneffekt verständlich.

Mechanismus C verlangt, daß auch andere Nucleophile bei der Umlagerung mit dem Ion VI kombinieren können. Darauf weist eine Beobachtung von Gladstone und Norman (3) hin, die bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Ic in Methanol VIII erhielten, ein Produkt, das über VII entstanden sein kann.



VII



VIII

Demnach stehen alle bisherigen Befunde mit dem Mechanismus C für die Umlagerung von II in III im Einklang.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

L i t e r a t u r

- (1) R.W.Hoffmann und H.J.Luthardt, Tetrahedron Letters 1966, 411.
- (2) D.C.Iffland, L.Salisbury und W.R.Schafer, J.Amer.Chem.Soc. 83, 747 (1961).
- (3) W.A.F.Gladstone und R.O.C.Norman, J.Chem.Soc. 1966, (C) 1531.
- (4) R.W.Hoffmann und K.R.Eiken, Chem.Ber. 100, 1465 (1967).
- (5) S.Goldschmidt und B.Acksteiner, Liebigs Ann.Chem. 618, 173 (1958); E.Benzing, Liebigs Ann.Chem. 631, 1, 10 (1960); W.A.F.Gladstone und R.O.C.Norman, J.Chem.Soc. 1965, 3048.
- (6) J.Warkentin und P.R.West, Tetrahedron Letters 1966, 5815.
- (7) D.C.Iffland und T.M.Davies, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2182 (1963).