

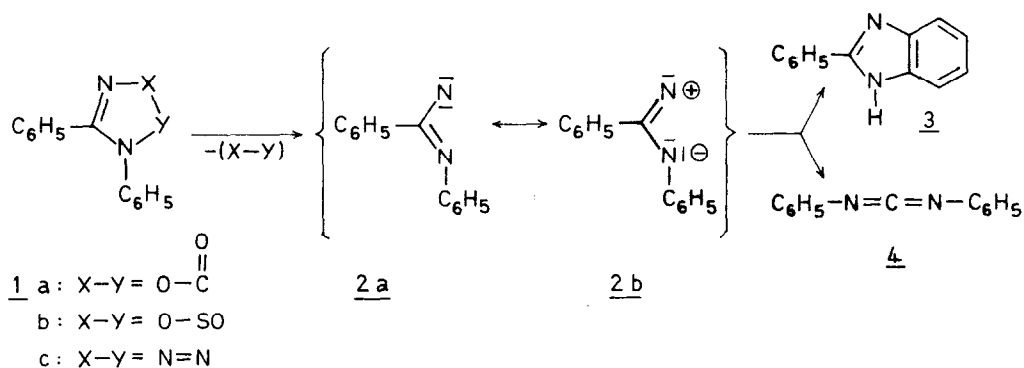
THERMOLYSE UND PHOTOLYSE VON 3,4-DIPHENYL- Δ^2 -1.2.4-OXDIAZOLINON-(5) UND
2,4-DIPHENYL- Δ^2 -1.3.4-OXDIAZOLINON-(5)

J. Sauer und K.K. Mayer^{*)}

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 6 October 1967)

Diphenyloxidiazolinon 1a geht bei 220° unter CO₂-Austritt praktisch quantitativ in 2 über (1), 1b liefert dagegen bei 80-100° ausschließlich 4 (2)

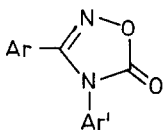
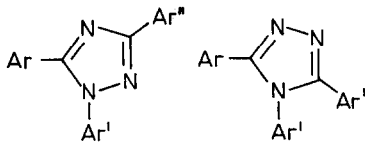


während sich aus 1c bei etwa 180-200° ein Gemisch von 2 und 4 bildet (3). Die Reaktionen lassen sich über die hypothetische Zwischenstufe 2a \leftrightarrow 2b formulieren; es schien von Interesse, den Nachweis für deren Existenz zu führen.

Die Photolyse von 1a in Dioxan mit Hochdruckbrennern (4) läßt sich nicht bei Raumtemperatur, glatt dagegen bei 65-70° durchführen; neben 100 % CO₂ entstehen 75 % 2. Niederdruckbrenner (5) wandeln 1a dagegen auch bei 20° glatt in CO₂ (100 %) und 2 (71 %) um. Versuche, 2a \leftrightarrow 2b mit Benzotrinitril, Schwefelkohlenstoff oder Acrylnitril abzufangen, schlugen fehl. Bei der Photolyse (5) wurde neben CO₂ lediglich 2 in 87, 70 und 64 % gefaßt. In Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester und Fumarsäureester konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Auch Abfangversuche mit 1c verliefen erfolglos; in Gegenwart von Bicyclo(2.2.1)hepten oder 1.1-Bis(dimethylamino)-

äthylen bzw. in Äthanol oder Cyclohexen als Solvens wurde nur 2 (60-71 %) neben CO_2 (100 %) gefaßt. Die Photolyse (5) von 1c ohne Abfänger führt in vergleichbarer Ausbeute zu 2 (66 %), wie schon W.KIRMSE berichtete (6). Die Bestrahlung (5) von 1b in Essigester ergab neben 4 als Hauptprodukt (62 %) auch 2 in 3proz. Ausbeute.

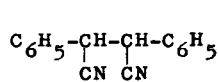
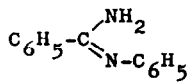
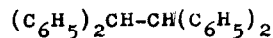
Die für die Zersetzung von 1a benötigte Zerfallstemperatur von 200-220° läßt sich durch Zusatz von Cu-Katalysatoren (Cu-Pulver oder Cu-Acetylacetonat) erheblich senken. Nach einer kurzen Induktionsperiode bei 180° kann man die Thermolyse rasch bei 150° durchführen. In Benzonitril als Solvens

5a: Ar=Ar'=C₆H₅b: Ar=C₆H₅; Ar'=Mesityl
(Schmp. 146-147.5°)c: Ar=pNO₂-C₆H₄; Ar'=Mesityl
(Schmp. 164-165°)d: Ar=C₆H₅; Ar'=pCH₃-C₆H₄6a: Ar=Ar'=Ar''=C₆H₅b: Ar=Ar'=C₆H₅; Ar''=pCH₃-C₆H₄
(Schmp. 145-145.5°)c: Ar=Ar''=C₆H₅; Ar'=Mesityl
(Schmp. 129.5-131°)d: Ar=pNO₂-C₆H₄; Ar'=Mesityl; Ar''=C₆H₅
(Schmp. 201-202.5°)7

konnten 77 % 6a isoliert werden, formal ein 1:1-Addukt aus 2a ↔ 2b und Benzonitril. In p-Tolunitril kann 6b in 62proz. Ausbeute gefaßt werden (7); 6b erwies sich von dem bekannten 2 (Ar=Ar'=C₆H₅; Ar''=pCH₃-C₆H₄) und 1.3-Diphenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazol als verschieden. Analog gingen 5b und 5c bei der Cu-katalysierten Zersetzung in Benzonitril als Solvens in 6c und 6d über (Beweis der Orientierung durch Ausschluß der entsprechend substituierten Verbindungen 7).

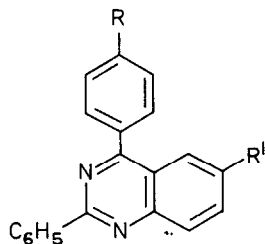
In Benzylcyanid ist dagegen das Produktspektrum völlig verschieden. Die

Zersetzung von 5a (Cu-Acetylacetonat) liefert 8 (26 %) als D.L- und meso-Gemisch neben 86 % 9 und 98 % CO₂ (Vergleich mit authentischen Präparaten). 9 ist formal das H-Abstraktionsprodukt des hypothetischen 2a (Iminoketozen).

8910

Diphenylmethan dient nur dann als H-Donator, wenn man die Cu-katalysierte Zersetzung von 5a in Gegenwart von Benzonitril durchführt. Während 5a in Diphenylmethan auch bei Zusatz von Cu-Acetylacetonat bei 200° (30 Minuten) stabil ist, bewirkt die Zugabe von 10 Mol-Prozent Benzonitril raschen Zerfall: 71 % 9 werden neben 26 % 3 (als Cu-Komplex) und 50 % Tetraphenyläthan 10 isoliert.

5a unterliegt auch in Schiffbasen einem Cu-katalysierten Zerfall. In Benzalanilin (12a) kann man zu 52 % 11a isolieren; 11a erhält man auch in Benzalmethylamin (12b) zu 54 % neben Methylamin (96 %). Analog lassen sich

11 a: R=R'=Hb: R=CH₃; R'=H

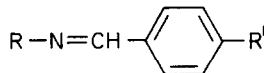
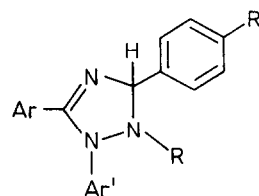
(Schmp. 128.5-130°)

c: R=H; R'=CH₃

(Schmp. 178-179°)

d: R=R'=CH₃

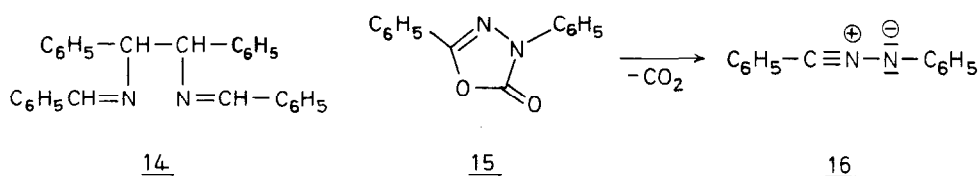
(Schmp. 179-180.5°)

12 a: R=C₆H₅; R'=Hb: R=CH₃; R'=Hc: R=CH₃; R'=CH₃d: R=C₆H₅-CH₂; R'=H13

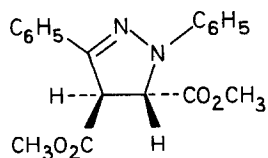
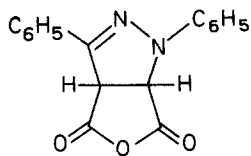
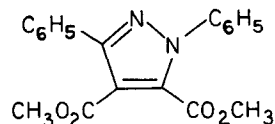
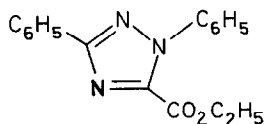
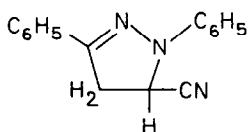
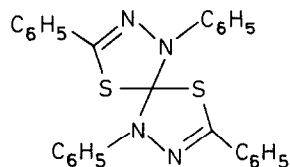
11b - 11d zu 30-63 % fassen, wenn man 5a mit 12c bzw. 5d mit 12b und 12c umsetzt. Die Chinazoline 11a - 11d wurden auch auf unabhängigem Wege analog

Lit. (8) bereitet. Für das Entstehen der Chinazolin-Derivate diskutieren wir als Arbeitshypothese die intermediäre Bildung eines thermolabilen Triazolins 13; 13 ist formal ein 1:1-Addukt aus 2a \leftrightarrow 2b und den Schiffbasen 12. Die Orientierung ist die gleiche wie die in den Triazolen 6 gefundene. Inwieweit es sich bei den skizzierten Reaktionen um echte Cycloadditionen bzw. H-Abstraktionen der Zwischenstufe 2a \leftrightarrow 2b oder deren Cu-Komplex handelt, bedarf noch der Klärung und wird zur Zeit von uns untersucht.

Die Thermolyse von 5a in Benzalbenzylamin 12d verläuft wieder unter H-Übertragung. Neben 86 % N-Phenyl-benzamidin 9 lassen sich 63 % der zweifachen Schiffbase 14 als Gemisch der D.L- und meso-Form (9) erhalten; die meso-Verbindung wurde auch rein isoliert.



Im Gegensatz zu den 1.2.4-Oxdiazolinonen-(5) 1a sind die 1.3.4-Isomere 15 thermostabil und lassen sich unzersetzt oberhalb 300° destillieren (10). Die Photolyse (5) in Dioxan liefert CO₂; definierte Reaktionsprodukte, beispielsweise das Dimere des Nitrilimins 16, konnten bis jetzt noch nicht isoliert werden. Führt man dagegen die Photolyse (11) in absolutem Essigester in Gegenwart von Abfängern (7-18 Moläquivalente) durch, so lassen sich die 1:1-Addukte von 16 in guten Ausbeuten abfangen. Mit Fumarsäuredimethylester, Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäuredimethylester, Cyanameisensäure-äthylester und Acrylnitril erhält man die literaturbekannten (12) Addukte 17 - 21. Die Orientierung ist die gleiche (20, 21) wie bei der thermischen Erzeugung von 16. Selbst in Gegenwart eines 250-fachen Überschusses an CS₂ isoliert man nur die Spiroverbindung 22.

17 (75 %)18 (62 %)19 (71 %)20 (74 %)21 (96 %)22 (53 %)

Die Frage, ob bei der Photolyse von 15 die gleiche Zwischenstufe des Diphenylnitrilimins 16 entsteht, wie sie bei der Photolyse des Diphenyltetrazols oder aus Benz-phenylhydrazidchlorid gebildet wird (13), wird zur Zeit geprüft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungstiftung sei für die finanzielle Förderung der Untersuchungen aufrichtig gedankt.

Literatur

- +) Teil der Diplomarbeit K.K.Mayer, Universität München 1966. Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Saarbrücken April 1967.
- (1) T.Bacchetti und A.Alemagna, Gazz.chim.ital. 91, 1475 (1961), dort weitere Literaturhinweise.
 - (2) P.Rajagopalan und B.G.Advani, J.Org.Chemistry, 30, 3369 (1965).
 - (3) P.A.S.Smith und E.Leon, J.Amer.chem.Soc. 80, 4647 (1958); J.Vaughan und

- P.A.S.Smith, J.Org.Chemistry 23, 1909 (1958).
- (4) Brenner Q 81 der Firma Hanau oder Brenner HPK 125W der Firma Philips, Pyrexmantel.
- (5) Brenner NK 6/20 der Firma Hanau, Quarzmantel.
- (6) W.Kirmse, Angew.Chem. 71, 537 (1959).
- (7) Alle neuen Verbindungen zeigten korrekte Werte bei der Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung
- (8) H.Meerwein, P.Laasch, R.Mersch und J.Nentwig, Chem.Ber. 89, 224 (1956).
- (9) G.Grossmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 2298 (1889); F.Feist und H. Arnstein, ebenda 28, 3167 (1895).
- (10) M.Freund und B.B.Goldsmith, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 2461 (1888).
- (11) Brenner NK 25/7 der Firma Hanau, Quarzmantel.
- (12) R.Huisgen, M.Seidel, G.Wallbillich und H.Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1962).
- (13) J.S.Clovis, A.Eckell, R.Huisgen und R.Sustmann, Chem.Ber. 100, 60 (1967).