

DIE BORTRIFLUORID KATALYSIERTE ADDITION VON NITRILOXIDEN AN

CN-DOPPELBINDUNGSSYSTEME (1)

Christoph Grundmann und Reinhard Richter

Mellon Institute der Carnegie-Mellon University

Pittsburgh, Pa., USA

(Received in USA 6 November 1967)

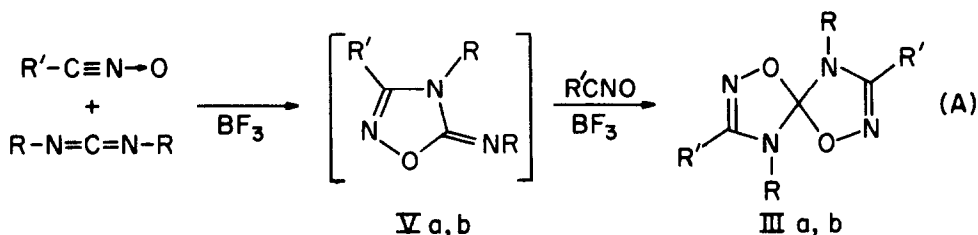
Nitrilimine lagern sich spontan in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an das kumulierte Bindungssystem des Diphenylcarbodiimids (I) an (2); eine analoge Reaktion ist bisher bei Nitriloxiden noch nicht beobachtet worden. Längeres Erwärmen von Mesitonitriloxid (II) und I in Benzol liefert nur unverändertes Ausgangsmaterial. Reaktion zwischen II und I findet jedoch statt in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat als Katalysator. Es läßt sich eine Verbindung III a isolieren, die die formale Zusammensetzung 2 Mesitonitriloxid - 1 Diphenylcarbodiimid hat (Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung dampfdruckosmotrisch in DMF).

Die katalytische Wirkung des Bortrifluorids bei 1,3-dipolaren Additionsreaktionen aromatischer Nitriloxide an Carbonyl-, Nitril- und Oximgruppen enthaltende Systeme wurde kürzlich beschrieben und der Mechanismus der Reaktionen diskutiert (3,4). Wir vermuten, daß auch hier die katalytische Wirkung des Bortrifluorids auf einer Aktivierung der CN-Doppelbindungen in I beruht.

Die aufgefundene Reaktion läßt sich auch auf andere Nitriloxide über-

tragen: *m*-Nitrobenzotriloxyd (IV) liefert in analoger Weise das 2:1-Addukt III b. Die günstigsten Resultate wurden in beiden Fällen folgendermaßen erzielt: 1 Mol Nitriloxyd und 0.5 Mol I werden in benzolischer Lösung oder Suspension bei Raumtemp. mit 1 Mol Bortrifluorid-Ätherat (5) versetzt und die Mischung anschließend für 20-30 min. auf 60-70° erwärmt. Die gebildeten Addukte werden nach Einengen der Lösung oder Suspension mit Methanol gefällt.

In Analogie zu Ergebnissen von Untersuchungen über 2:1-Addukte aus Diphenylnitrilimin und I von Huisgen et.al. (2), schreiben wir den Nitriloxyd-Diphenylcarbodiimid-Addukten Spiranstruktur zu.



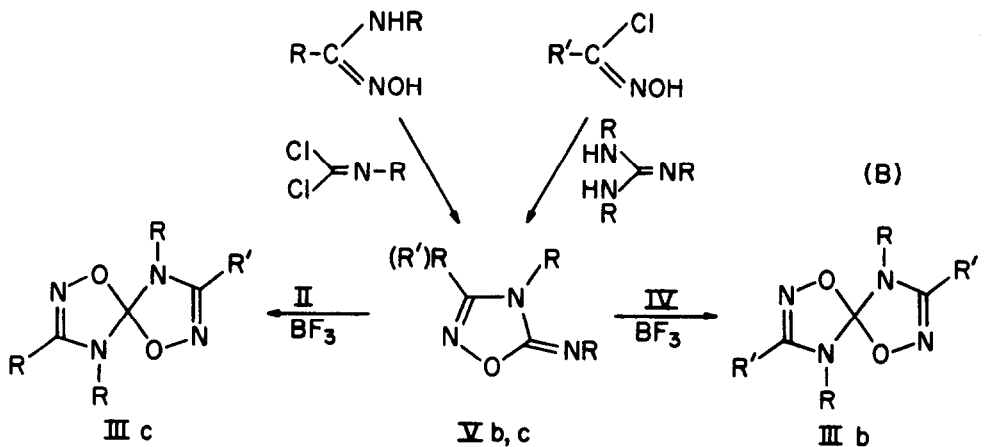
R = Phenyl R' = (a) Mesityl
 (b) *m*-Nitrophenyl

Wir nehmen an, daß die doppelte 1.3-dipolare Cycloaddition der Nitriloxyde an das Heterokumulen I nach Gleichung A über die Monoaddukte V a und b verläuft. Trotz Variation des Molverhältnisses von Nitriloxyd und I ließen sich die Oxidiazolin-imine jedoch nicht fassen.

Zur Strukturaufklärung versuchten wir, III a und b unabhängig auf anderem Wege darzustellen. Bei III a scheiterte die Synthese daran, daß es uns nicht gelang, das Monoaddukt V a darzustellen (versucht wurde die Cyclisation des Mesitanilidoxims mit Phenylisocyaniddichlorid oder mit I, als auch die Reaktion von II mit N.N'.N''-Triphenyl-guanidin). V b erhält man am einfachsten durch Umsetzung des *m*-Nitrobenzhydroxamylchlorids mit N.N'.N''-Triphenyl-guanidin in siedendem Äthanol (55%, Schmp. 134-35°) und V c (R = R' = Phenyl) wurde nach Literaturangaben

(6) oder - besser - aus Benzanilidoxim und Phenylisocyaniddichlorid in Gegenwart von Triäthylamin (75%) dargestellt.

Die Anlagerung eines Nitriloxids an die exocyclische Doppelbindung in V b und c verläuft ebenfalls nur in Anwesenheit von Bortrifluorid als Katalysator (V c mit II für 12 Stdn. in DMF auf 75° erwärmt liefert nur Ausgangsmaterial). Die Reaktionen werden auf dieselbe Art wie oben für die Spirane beschrieben, jedoch im Molverhältnis 1:1:1 (Oxdiazolinimin : Nitriloxid : BF₃-Ätherat), durchgeführt.



R = Phenyl
R' = Mesityl

(b): R = Phenyl
R' = m-Nitrophenyl

R = Phenyl
R' = m-Nitrophenyl

(c): R = R' = Phenyl

Das nach Reaktionsschema B erhaltene III b ist mit dem nach Gleichung A entstandenen Produkt identisch. Die Spirane III a, b und c zeigen im IR-Spektralbereich zwischen 1200 und 1600 cm⁻¹ sehr verwandte Bandenstrukturen; die Lage der CN-Doppelbindungsbanden ist in Tabelle I angegeben. Von allen neuen Verbindungen liegen zufriedenstellende Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen vor.

TABELLE I



III	R	R'	R''	Schmp.	Ausbeute (%)	IR C=N(cm ⁻¹)
a	Phenyl	Mesityl	Mesityl	237°	75	1585
b	Phenyl	m-Nitrophenyl	m-Nitrophenyl	235-36°	50/65 ⁺	1580
c	Phenyl	Phenyl	Mesityl	164-65°	52 ⁺	1585

⁺) Ausbeute erzielt nach Reaktion B.

Diese Arbeit wurde teilweise unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272-5 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland, USA.

- (1) XII. Mitteilung über Nitriloxide; Nitriloxide XI. C.Grundmann und R.Richter, J.Org.Chemistry, im Druck
- (2) R.Huisgen, R.Grashey, R.Kunz, G.Wallbillich und E.Aufderhaar, Chem.Ber. 98, 2174 (1965)
- (3) S.Morocchi, A.Ricca und L.Velo, Tetrahedron Letters 1967, 331
- (4) S.Morocchi und A.Ricca, La Chimica e l'Industria 49, 629 (1967)
- (5) Das Nitriloxid darf nicht in Abwesenheit von Carbodiimid mit BF₃-Ätherat zusammengebracht werden, da sonst die Bildung eines dimeren Nitriloxids erfolgt, welches im Falle von II nicht mit dem kürzlich beschriebenen (C.Grundmann et.al., J.Org.Chemistry, im Druck) Dimesitylfuroxan identisch ist (Privatmitteilung von Prof. A.Ricca, Milano).
- (6) M.W.Partridge und H.A.Turner, J.Chem.Soc. [London] 1958, 2086.