

SYNTHESE UND CYCLISCHE FRAGMENTIERUNG VON 2-ÄTHOXY-3,5-DIARYL-1,3,4-OXADIAZOLINEN

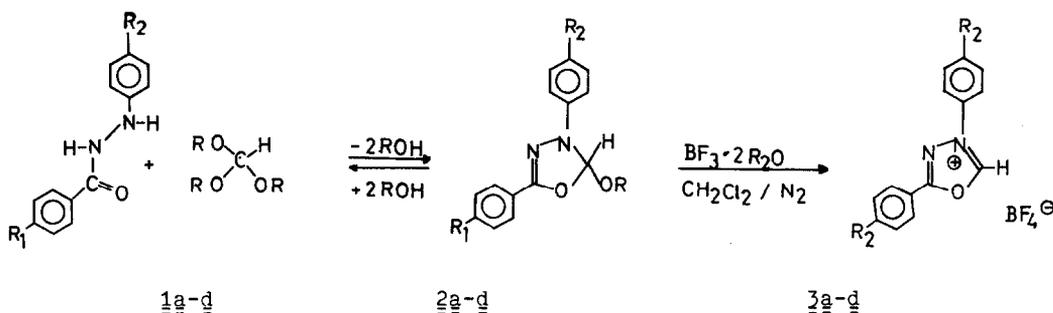
SYNTHESE VON 2,4-DIARYL-1,3,4-OXADIAZOLIUMFLUOBORATEN.

Günter Scherowsky und Bimal Kundu[†]

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany.

(Received in Germany 16 June 1972; received in UK for publication 22 June 1972)

Mit der Zielsetzung, die kinetische C-H Acidität von 2,4-Diaryl-1,3,4-oxadiazoliumsalzen (3) zu untersuchen und mit derjenigen der kürzlich von uns dargestellten 2,4-Diaryl-1,3,4-thiadiazoliumsalze (2) zu vergleichen, wurden die bisher nicht beschriebenen Titelverbindungen synthetisiert.



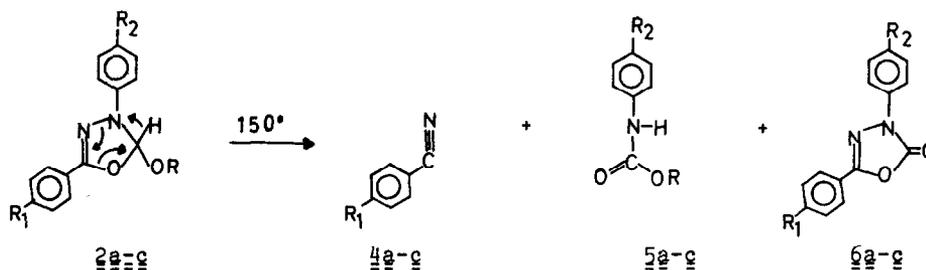
R = C₂H₅

	a	b	c	d
R ₁	H	H	NO ₂	NO ₂
R ₂	H	NO ₂	H	NO ₂

Benzoylphenylhydrazin (1a) cyclisiert bei 120° mit Orthoameisensäuretriäthylester zu 2-Äthoxy-3,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazolin (2a) (Schmp. 72°, 66%). 2a wandelt sich bei Raumtemp. in absol. Methylenchlorid bei Zugabe von Borfluorid-Ätherat in das Oxadiazoliumsalz 3a um. Die Cyclisierung (1→2) ist eine reversible Reaktion. Um 2 zu erhalten, muss das abgespaltene Äthanol aus dem Gleichgewicht entfernt werden. 2 wiederum zerfällt in alkoholischer Lösung innerhalb weniger Stunden bei Raumtemp. in die Ausgangskomponenten. Wird der Ringschluss

[†] z.T. Ergebnisse der Diplomarbeit B. Kundu, Techn. Universität Berlin 1970.

bei höherer Temperatur ($150-160^{\circ}$) durchgeführt, so werden an Stelle von 2a Benzonitril und Phenylurethan gebildet. Der gebildete Heterocyclus erleidet bei erhöhter Reaktionstemperatur eine $[3+2]$ Cycloeliminierung. Reines 2a fragmentiert bei 150° innerhalb von 4.5 Stunden vollständig. Als Spaltprodukte entstehen ausschliesslich Benzonitril (4a) (85%) und Phenylurethan (5a) (92% isoliert). Daneben wird in geringer Menge (8%) das Oxidationsprodukt 6a gebildet.



Ob die Cycloeliminierung (im Sinne der Pfeile) als Synchronprozess - einschliesslich einer Hydridverschiebung - verläuft, oder ob nach Eliminierung von Benzonitril intermediär ein 1.3-Dipol entsteht, der sich durch zweimalige Protonenverschiebung ($C^2-H \rightarrow O-H \rightarrow N-H$) stabilisiert, ist z. Zt. Gegenstand näherer Untersuchungen.

Eine paraständige Nitrogruppe am N^3 -Phenylrest ($R_2=NO_2$) verringert die Cycloeliminierungsgeschwindigkeit; die Fragmentierung ist unter gleichen Bedingungen (150°) erst nach 21 Stunden beendet. Ein 4-Nitrophenylrest in 5-Stellung ($R_1=NO_2$) dagegen erleichtert die Cycloeliminierung, wie die wesentlich kürzere Fragmentierungsdauer von 2.5 Stunden zeigt (s. Tab.1).

Verb.	R_1	R_2	Temp.	Fragm. Zeit/Std.
<u>2a</u>	H	H	150°	4.5
<u>2b</u>	H	NO_2	150°	21.0
<u>2c</u>	NO_2	H	150°	2.5
(<u>2a</u>)	H	OCH_3	140°	< 1

Tabelle 1

Die Thermolyse wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Art des Substituenteneinflusses auf die zunächst nur qualitativ ermittelte Fragmentierungsge-

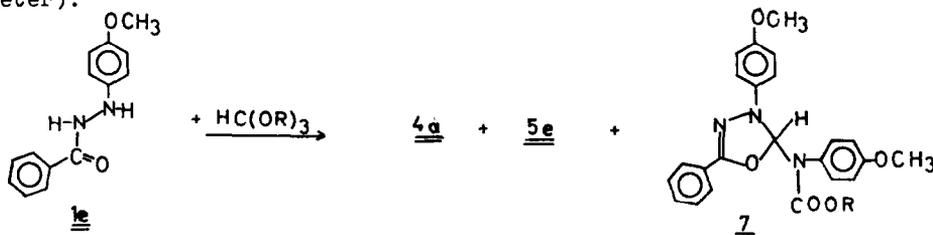
schwindigkeit spricht für eine Heterolyse (3) der N-N-Bindung des Heterocyclus als Start der Cycloeliminierung.

Wie 2a fragmentieren auch 2b-c ausschliesslich zu den entsprechend substituierten Benzonitrilen und Phenylurethanen, die in Ausbeuten von 75-90% isoliert wurden.

Die nitrosubstituierten Oxadiazoline 2b-d wurden analog wie 2a dargestellt:

2b: Schmp. 133° (82%); 2c: Schmp. 104° (58%); 2d: Schmp. 197° (88%).

Versuche, die in 3-Stellung 4-methoxyphenylsubstituierte Verbindung 2e zu synthetisieren, ergaben lediglich ihre Fragmentierungsprodukte Benzonitril (4a) und 4-Methoxyphenylurethan (5e). Daneben wurde 7 erhalten, dessen Struktur sich aus folgenden Daten ergibt: IR(CHCl₃) 1710⁻¹cm, NMR (CDCl₃) m τ = 2.0-2.3 (2), m 2.4-2.8 (7), s 2.85 (1), AB 3.2 (J = 9;4) s 6.25 (3); s 6.27 (3); q 6.3 (J = 7;2); t 8.75 (J = 7;3); MS (30 ev) m/e 252 (1), 222 (2); 195 (2), 149 (100) 134 (80), 106 (45), 103 (65). Mol.Gew. Ber: 447 Gef: 438 (Knauer Dampfdruckosmometer).

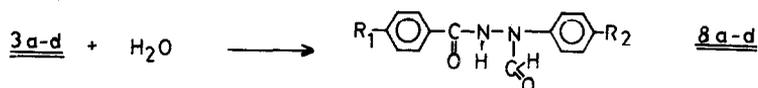


Die aus 2a-d in 60-70% Ausbeute erhaltenen 2,4-Diaryloxadiazoliumfluoborate 3a-d zeichnen sich aus durch eine extreme Verschiebung des NMR-Signals für das acide Proton, ein in dieser Stärke bei heterocyclischen Oniumsalzen bisher nicht beobachteter Effekt (s.Tab. 2). Der starke Sprung in dieser Reihe zwischen 3a und den nitrosubstituierten Vertretern, sowie die geringe Differenzierung zwischen Nitro- und Dinitrosubstitution harren einer Deutung.

	3	a	b	c	d	
δ -H	τ	-2.0	-4.38	-4.35	-4.40	[DMSO-d ₆]
$t_{1/2}$	[Std], 80°	9.0	3.1	2.0	1.8	[CF ₃ COOD]

Tabelle 2

Untersuchungen der kinetischen C-H-Acidität sind im Gange. Als H-D-Austauschmedium konnte infolge der Hydrolyseempfindlichkeit der Salze 2a-d bisher nur CF_3COOD verwendet werden. Für 2a-d wurden bei 80° Halbwertszeiten des H-D-Austausches von $t_{1/2} = 9.0$ bis 1.8 Stunden ermittelt (s. Tab. 2). Der H-D-Austausch ist mindestens über 2 Halbwertszeiten pseudo erster Ordnung. 2a und 2b haben eine höhere C-H-Acidität als die strukturell analogen 1.3.4-Thiadiazoliumsalze (2) (die in reiner CF_3COOD nicht messbar austauschen). 3c und 3d sind stärkere C-H Säuren als die von Rochar und Olofson (5) untersuchten Tetrazoliumsalze sowie die Pyrimidindikationen von Curphey (6). Die Hydrolyse von 3a-d ergibt die N^1 -Aroyl- N^2 -aryl- N^2 -formyl-hydrazine (8), die durch spektrale und analytische Daten gesichert sind.



LITERATUR

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- (1) Unlängst wurde eine Reihe von 1.3.4-Oxadiazoliumsalzen aus Diarylphenylhydrazinen mittels Acetanhydrid-Perchlorsäure erhalten, jedoch keine 2.4-Diaryl-5.-H subst. Vertreter, s. G.V. Boyd and S.R.Dando, J.Chem.Soc.London 1970, 1397.
- (2) G. Scherowsky, Tetrahedron Letters London 1971, 4985.
- (3) Eine homolytische Bindungsöffnung ist wenig wahrscheinlich, da sich 2 bei Photolyseversuchen (Hg-Hochdrucklampe Hanau) längere Zeit als stabil erwies.
- (4) Alle neuen Verbindungen sind durch spektrale und analytische Daten abgesichert.
- (5) A.C.Rochar and R.A.Olofson, Tetrahedron Letters 1969, 3377.
- (6) T.J.Curphey, J.Amer.chem. Soc. 87, 2063 (1965).