

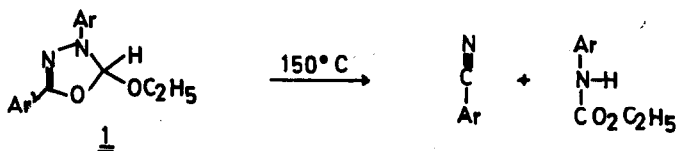
THERMOLYSE VON 2-Methoxy-2.3.5-triaryl-1.3.4-oxadiazolinen IN GEGENWART VON
ABFANGREAGENZILIEN

Günther Scherowsky und Hermann Franke^{†)}

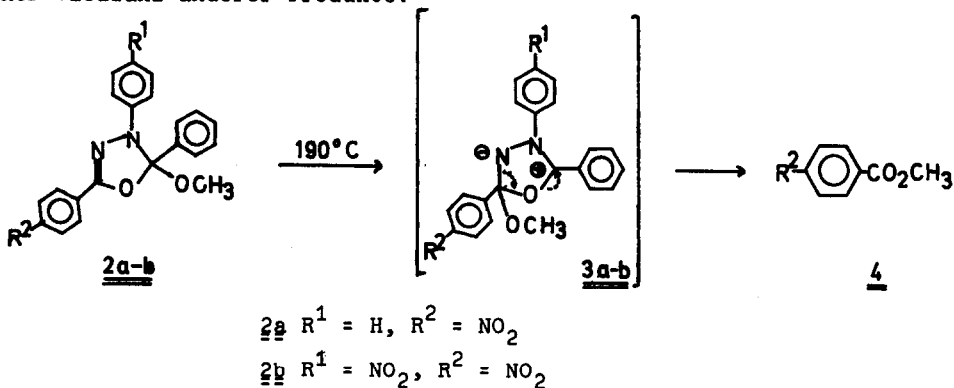
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany.

(Received in Germany 6 February 1974; received in UK for publication 25 March 1974)

Bei 2-Äthoxy-3.5-diaryl-1.3.4-oxadiazolinen des Typs 1 beobachteten wir eine thermische Fragmentierung in Benzonitrile und Phenylurethane (1).



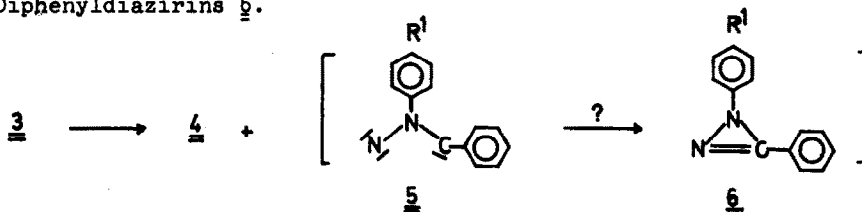
Im Rahmen der mechanistischen Untersuchung dieser Cycloeliminierung führten wir u.a. auch die Thermolyse der 2-phenylsubstituierten Vertreter 2a und b durch (2). Hierbei beobachtet man einen völlig andersartigen Fragmentierungsverlauf. Aus 2a entsteht in 69% Ausbeute 4-Nitrobenzoesäuremethylester (4) neben einer Vielzahl anderer Produkte.



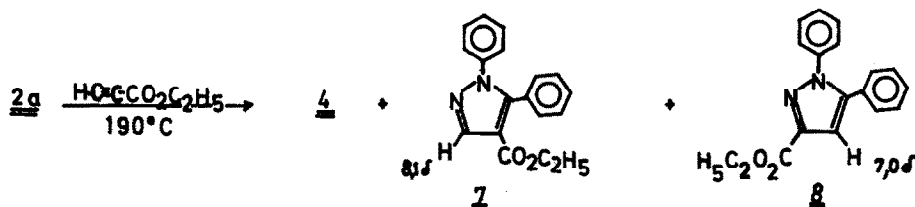
Die Eliminierung von 4 wird verständlich bei Annahme einer Wanderung der Methoxygruppe von C-2 zum δ^+ -Zentrum am C-5 unter Ausbildung des 1.3-Dipols³,

^{†)} z.T. Ergebnisse der Diplomarbeit H.Franke, Technische Universität Berlin 1973

der im Sinne der Pfeile fragmentiert. Für das zweite Molekülfragment diskutieren wir die in situ-Struktur des Nitrencarbens 5 oder des antiaromatischen Diphenyldiazirins 6.



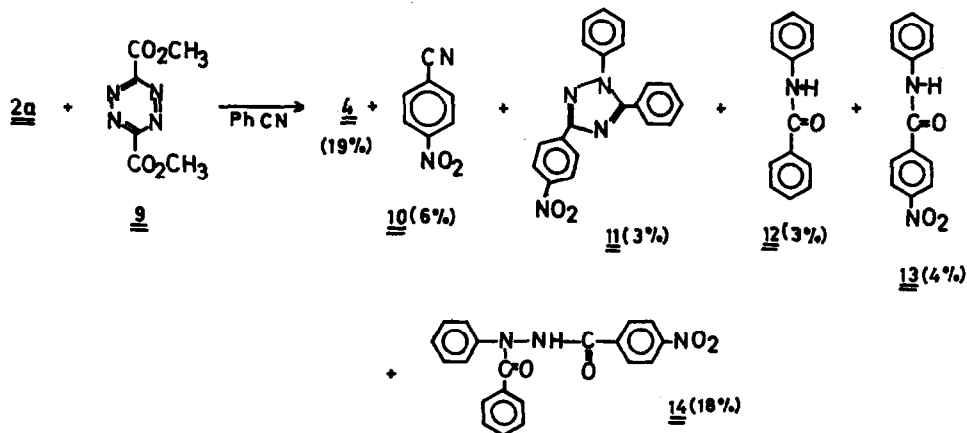
Die Zwischenstufe 3 sollte mit Dipolarophilen reagieren und sich so nachweisen lassen. Thermolysiert man 2a in Gegenwart von Propiölester, so erhält man ausser 4 als Hauptprodukt (31%) das Pyrazol 7 neben wenig 8 (6%).



Bewiesen wurde die Struktur von 7 (Schmp. 116°C) durch Verseifung und Decarboxylierung (in Gegenwart von $\text{Ba}(\text{OH})_2$) zum 1.5-Diphenylpyrazol und durch die unabhängige Vergleichssynthese aus 3.4-Diphenylsydnon und Propiölester. 8 ist durch den Schmp. = 90°C (4), die NMR-Daten und den Abbau zum 1.5-Diphenylpyrazol gesichert. Die Bildung von 7 sehen wir als Beweis für das Durchlaufen der postulierten Zwischenstufe 3 an (Cycloaddition von Propiölester, Eliminierung von 4).

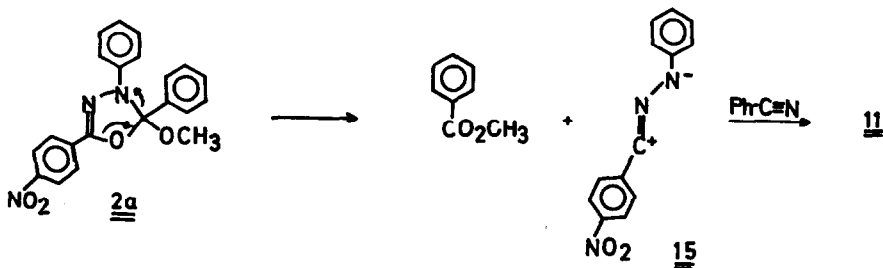
Um das Diphenyldiazirin 6 als reaktives Folgeprodukt des Zerfalls von 3 nachzuweisen, wurden der bei inversen Diensynthesen bewährte Tetrazin-3.6-dicarbonester 9 (8) und 2.6-Diphenylisobenzofuran (10) als Abfangreagenzien eingesetzt.

Die Thermolyse von 2a in Gegenwart von 9 und Benzonitril als Lösungsmittel lieferte nach chromatographischer Trennung die Produkte 4 und 10 - 14.



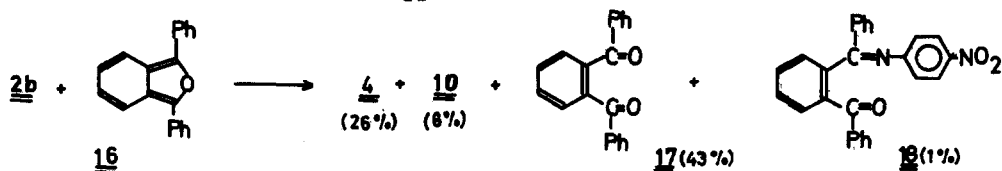
In diesem Falle werden neben der Hauptfragmentierung von 2a in 4 und die noch unbekannte Spezies (5 bzw. 6) zwei weitere Zerfallswege beobachtet.

a) Die Cycloeliminierung von 4-Nitrobenzonitril (wie bei den Oxadiazolinen 1) und b) als neuer Spaltungsweg der Verlust von Benzoesäuremethylester unter Bildung des Nitrilimins 15, das vom Lösungsmittel Benzonitril zum Cycloaddukt 11 abgefangen wird. (6).

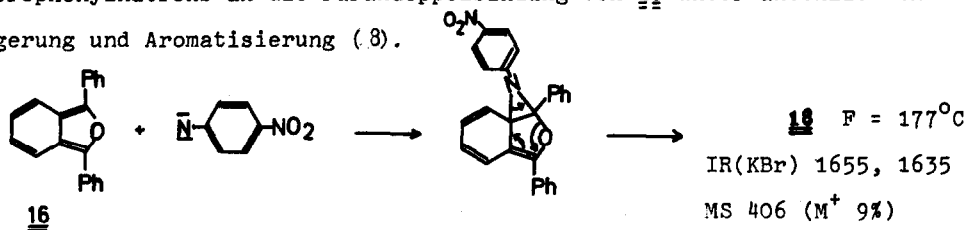


12 deuten wir als Folgeprodukt der Eliminierung von 4-Nitrobenzonitril aus 2a unter gleichzeitigem Verlust von CH_2O . 13 kann als Produkt des Angriffs von Phenylnitren auf 4-Nitrobenzoesäureester (unter Verlust von CH_2O) interpretiert werden (7). 14 entsteht durch Hydrolyse von nicht fragmentiertem 2a bei der chromatographischen Trennung. Ein Reaktionsprodukt mit 9 konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Thermolyse von 2b in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran (16) wurde das Nitrenabfangprodukt 18 isoliert.



Die Bildung von 18 ist plausibel erklärbar durch eine 2+1 Cycloaddition des 4-Nitrophenylnitrens an die Furandoppelbindung von 16 unter anschließender Umlagerung und Aromatisierung (8).



Die Herkunft des Nitrens ergibt sich aus der Fragmentierung von 2b in 4-Nitrobenzonnitril, Benzoesäureester und 4-Nitrophenylnitren. 17 ist sicher das Produkt der Autoxidation von 16 mit anschließender Hydrolyse bei der Aufarbeitung. Weitere Abfangversuche zum Nachweis der reaktiven Spezies 5 bzw. 6 werden z.Zt. durchgeführt.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

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

- (1) G.Scherowsky und B.Kundu, Tetrahedron Lett. **1972**, 3169.
- (2) 2a und b wurden aus den Benzoylphenylhydrazinen und Orthobenzoesäuretrimethylester bei 160°C erhalten. 2a: Schmp. 145°C (80%), 2b: Schmp. 169°C (77%)
- (3) Ein vergleichbarer - allerdings mesomeriestabilisierter - Dipol liegt in den Sydnonen vor, die z.B. mit Acetylendicarbonester unter CO₂ Abspaltung in Pyrazole übergehen. R.Huisgen, H.Gotthardt und R.Grashey, Chem. Ber. **101**, 536 (1968).
- (4) M.Ahmed, A.Samir und A.Wafia, Can.J.Chem. **41**, 1813 (1963).
- (5) J.Sauer, A.Mielert, D.Lang und D.Peter, Chem.Ber. **98**, 1435 (1965). Über die
- (6) Reaktion von Nitrilimininen mit Benzonnitril, s.a. R.Huisgen, K.Adelsberger, E.Aufderhaar, H.Knupfer und G.Wallbillich, Monatsh.Chem. **98**(4) 1618 (1967).
- (7) Über eine analoge Einschleibungsreaktion des Phenylnitrens in die -C-O-Bindung des Acetanhydrids, s.W.Lwowski NITRENES Interscience Publ. New York
- (8) Eine analoge Reaktion ist vom Phthalimidonitren bekannt: 1970, S.111
D.W.Jones, J.C.S.Perkin I 1972, 2728.