

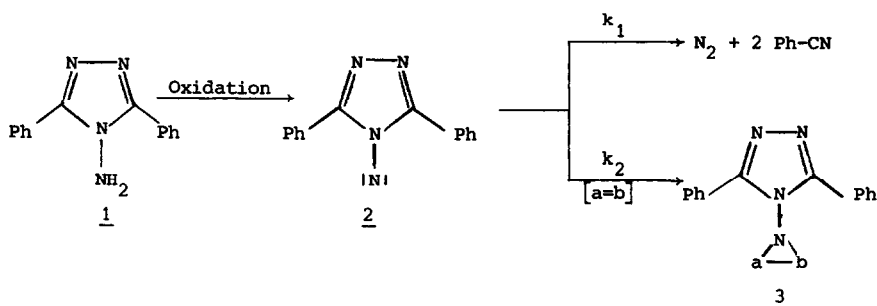
NACHWEIS EINER REAKTIVEN ZWISCHENSTUFE BEI DER
OXIDATION VON 4-AMINO-3.5-DIPHENYL-1.2.4-TRIAZOL

F. Schröppel und J. Sauer*

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg,
8400 Regensburg, Universitätsstraße 31, Germany

(Received in Germany 4 June 1974; received in UK for publication 4 July 1974)

Die Oxidation von 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (1) mit $Pb(OAc)_4$ lieferte quantitativ Benzonnitril und Stickstoff; in Gegenwart von geeigneten Alkenen $a=b$ konnten Aziridine 3 erhalten werden (1,2). Das Produktspektrum stand mit folgendem hypothetischen Reaktionsschema im Einklang:



Wir haben die Oxidation von 1 mit verschiedenen Oxidationsmitteln in Anwesenheit einer größeren Zahl von Alkenen (mit wechselnden Konzentrationen) durchgeführt und das im Formelbild enthaltene kinetische Schema überprüft. Die Oxidation von 1 ohne Abfänger liefert in sauberer Reaktion quantitativ zwei Äquivalente Benzonnitril und Stickstoff. In Gegenwart definierter, jedoch unterschiedlicher Abfängerkonzentrationen bestimmten wir die entstehende Benzonnitrilmenge quantitativ mit Hilfe der Gaschromatographie; die Adduktausbeute 3 wurde aus der Differenz zu 1 errechnet und in die Gleichung für die Konkurrenzkonstante

$$\kappa = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1/2 [Ph-CN] [a=b]}{[3]} \quad [Mol/l]$$

eingesetzt. In jedem System durchgeführte Kontrollversuche (die Ausbeutesumme an Benzonnitril und Addukt 3 übersteigt vielfach 90 %) überzeugten von der Zuverlässigkeit dieses Verfahrens (3). Die Tabelle gibt die bei den quantitativen Konkurrenzversuchen erhaltenen Ergebnisse wieder; folgende Befunde lassen sich aus den Daten ablesen:

- 1) Im Rahmen der von uns durchgeführten Konzentrationsvariation zeigt der κ -Wert innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode (meist $< \pm 10\%$ des κ -Wertes) keine systematische Abhängigkeit von der Konzentration des Abfängers $a=b$; die Konzentration der Abfangkomponente lag dabei teilweise recht hoch, so daß sich möglicherweise ein Lösungsmittelleffekt auf die κ -Werte auswirken kann, der die $k_{2,rel}$ -Werte etwas verfälscht. Arbeitet man in reinem Chloroform als Solvens, so sinkt der κ -Wert mit steigender Abfängerkonzentration; eine Erklärung für dieses Phänomen steht noch aus.
- 2) Ein Wechsel der Oxidationsmittel (Pb-haltig oder Pb-frei) hat keinen Einfluß auf die κ -Werte, die bei Styrol als Abfänger innerhalb der Fehlergrenze der Konkurrenzkonstanten unsystematisch schwanken.
- 3) Einführung elektronenspendender Gruppen ($p\text{-CH}_3\text{O}$, $p\text{-CH}_3$) fördert die Aziridin-Bildung relativ zur Fragmentierung; elektronenanziehende Substituenten ($p\text{-Cl}$) haben den entgegengesetzten Einfluß.
- 4) Bei der Aziridin-Bildung erweisen sich trans-Alkene als reaktiver verglichen mit den cis-Isomeren ($k_{trans} : k_{cis} = 39$ für β -Methylstyrol bei 20° ; $k_{trans} : k_{cis} = 3.6$ für Buten-2 bei 0°). Die präparative Untersuchung der Reaktion zeigt, daß die Aziridin-Bildung stereospezifisch verläuft.
- 5) Die Oxidation von 1 in Gegenwart von trans- β -Methylstyrol liefert ein Gemisch der invertomeren Aziridine, wie man leicht am Auftreten von zwei Dubletts für die Methylgruppe erkennen kann; die beiden Invertomeren entstehen näherungsweise im Verhältnis 56 : 44. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Signale, bei $154 \pm 4^\circ\text{C}$ beobachtet man den Koaleszenzpunkt.

Auch die NMR-Spektren der bei den Abfangversuchen mit trans-Buten-2 und Isobuten erhaltenen Aziridine zeigen, daß bei Raumtemperatur der Durchschwingvorgang am Dreiring langsam ist; es treten jeweils für die Methylgruppen zwei getrennte Signale auf. Bei etwa 155°C ($\pm 4^\circ\text{C}$) beobachtet man in deuteriertem Nitrobenzol wie im Fall des Cycloaddukts an trans- β -Methylstyrol eine Koaleszenz der Signale.

Eine Messung der NMR-Spektren bei höherer Temperatur verbietet sich wegen der thermischen Unbeständigkeit der Produkte.

Tabelle: Oxidation von 1 in Gegenwart von Abfängern a=b in Methanol bei 20°C (1: Oxidationsmittel=
1:1.05-1.10)

Abfänger [Mol/l]	<u>1</u> [mmol]	% PhCN	$\kappa = \frac{k_1}{k_2} [\text{Mol/l}]$	$k_{2\text{rel}}$
1) <u>Pb(OOC-CH₃)₄ als Oxidationsmittel:</u>				
a) Bei 20°				
Styrol: 0.41-2.52	10.0	87 - 51	2.52 ± 0.3	≡ 100
p-Methoxystyrol: 0.26-1.07 ⁺	5.18 - 6.34	72 - 39	0.70 ± 0.05	360
p-Chlorstyrol: 1.07-1.57	4.77 - 6.19	78 - 69	3.58 ± 0.2	70
p-Methylstyrol: 0.90-1.40	5.90 - 7.57	58 - 47	1.25 ± 0.02	202
trans-β-Methylstyrol: 0.92-2.57	3.69 - 7.35	25 - 11	0.31 ± 0.015	812
cis-β-Methylstyrol: 3.37-3.81	3.44 - 5.34	78 - 75	12.0 ± 0.6	21
b) Bei 0°				
Styrol: 0.79-1.45	5.77 - 7.63	39 - 50	0.79 ± 0.1	≡ 100
trans-Buten-2: 1.98-6.39	6.15 - 6.42	27 - 19	1.45 ± 0.1	54
cis-Buten-2: 8.04-8.55	6.00 - 9.70	42 - 40	5.40 ± 0.6	15
Isobuten: 5.25-8.20	9.09 - 9.83	50 - 37	4.70 ± 0.6	17
2) <u>Pb(OOC-C₆H₅)₄ als Oxidationsmittel:</u>				
Styrol: 0.81-1.71	4.65 - 5.43	72 - 55	2.20 ± 0.2	
3) <u>C₆H₅J(OOCH₃)₂ als Oxidationsmittel:</u>				
Styrol: 0.81-1.47	5.74 - 6.15	75 - 64	2.53 ± 0.2	
4) <u>C₆H₅J(OOCHCl₂)₂ als Oxidationsmittel:</u>				
Styrol: 1.35-1.46 ⁺	4.68 - 5.87	60 - 59	2.03 ± 0.2	

⁺ Es wurden die Ringöffnungsprodukte der Aziridine mit Methanol isoliert.

Die einfachste und sinnvollste Deutung der experimentellen Befunde, die auch mit Literaturdaten im Einklang steht (4), bietet die Annahme, daß die Oxidation von 1 zum Aminonitren 2 führt, das entweder der Fragmentierung zu Benzonitril und N_2 unterliegt oder mit Abfängern $a=b$ zu Aziridinen reagiert. Der stark elektronenanziehende Charakter des 1.2.4-Triazolkerns macht 2 zu einer elektrophilen Sextett-Zwischenstufe, der stereospezifische Reaktionsablauf legt für 2 eine Singulett-Nitren-Zwischenstufe nahe.

Dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE sei an dieser Stelle für großzügige finanzielle Förderung herzlich gedankt.

LITERATUR

- (1) K. SAKAI und J.P. ANSELME, Tetrahedron Letters, 1970, 3851;
C.W. REES, Privatmitteilung.
- (2) K.K. MAYER, F. SCHRÖPPEL und J. SAUER, Tetrahedron Letters, 1972,
2899.
- (3) Alle Ansätze wurden auch präparativ aufgearbeitet. Soweit die Aziridine nicht bereits beschrieben sind (2) wurden sie durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten in ihrer Konstitution und Konfiguration gesichert.
- (4) W. LWOWSKI "Nitrenes", Interscience Publishers, John Wiley, New York 1970; S. PATAI, "The Chemistry of Functional Groups", Volume 12 "The Chemistry of the Azido Group", Interscience Publishers, New York 1971.