

ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE - XIV¹

DIELS-ALDER-REAKTIONEN NITROSUBSTITUIERTER BENZOFUROXANE

G. KRESZE und H. BATHOLT

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, Germany

(Received in Germany 28 October 1972; Received in the U.K. 22 November 1972)

Abstract - Nitro-substituted benzofuroxanes react as dienophiles in Diels-Alder reactions to give adducts of the structure 3 or 4, respectively. The *o*-bis-nitroso benzene form, intermediate in the interconversion of the two furoxan structures, could not be trapped by cycloaddition with butadienes.

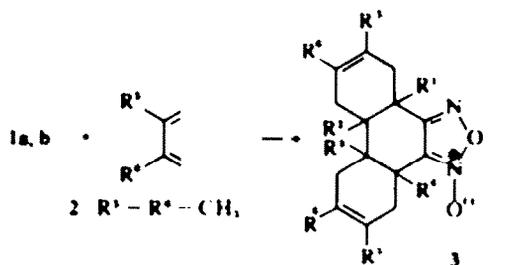
Zusammenfassung Nitrosubstituierte Benzofuroxane reagieren als Dienophile bei Diels-Alder-Reaktionen und geben Addukte der Struktur 3 bzw. 4. Die *o*-Bis-nitrosobenzolform, die als Zwischenprodukt bei der Umwandlung der beiden Furoxanstrukturen ineinander auftritt, konnte durch Butadiene nicht abgefangen werden.

Durch eine Reihe von NMR-Untersuchungen² ist sichergestellt, dass bei Benzofuroxanen I in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Formen A und B besteht.

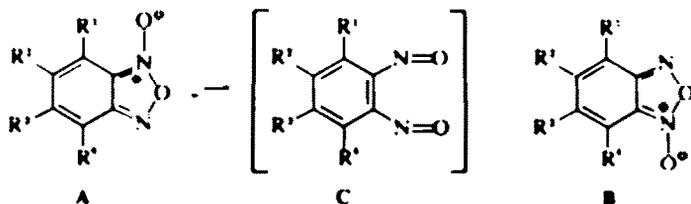
Die dabei gefundenen positiven Werte für die Aktivierungsentropien der Umwandlung³ sowie der Einfluss der Sperrigkeit von Substituenten in 4- und 7-Stellung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit⁴ sprechen dabei für eine intermediäre Öffnung des Furoxanringes und das Auftreten der *o*-Dinitrosobenzolform C als kurzlebiges Zwischenprodukt.

Diese Form C sollte sich durch rasche Reaktionen abfangen lassen. Versuche dazu (Zusammenstellung vgl.⁵) z.B. Umsetzung mit Anilin⁵ waren jedoch erfolglos geblieben. Wir hatten nun festgestellt,⁶ dass Nitrosobenzole sehr reaktive Heterodienophile darstellen, vor allem, falls sie Acceptorgruppen als Substituenten besitzen. Daher haben wir versucht, die intermediäre Dinitrosobenzolform C bei nitrosubstituierten Benzofuroxanen durch Diels-Alder-Reaktion mit Dienen abzufangen.

4,6 (1a), 5,6-Dinitro- (1b) sowie 4-Nitrobenzofuroxan (1c) reagieren bei längerem Stehen bei 0°-20° in massiger bis mittlerer Ausbeute mit 2,3-Dimethylbutadien (2), die Dinitroderivate geben 1:2-Addukte,^{7a-c} 1c ein 1:1-Addukt 4. Bei 1a wurden in gleicher Weise auch die 1:2-Addukte mit Butadien (3b) und Isopren (3c) dargestellt.

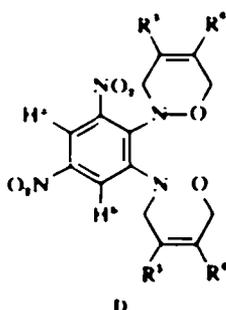


3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	NO ₂	H	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃
b	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H
c	NO ₂	H	NO ₂	H	H	CH ₃
d	H	NO ₂	NO ₂	H	CH ₃	CH ₃



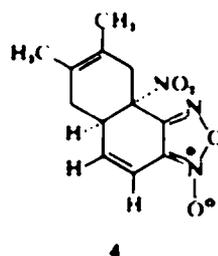
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1a	NO ₂	H	NO ₂	H
b	H	NO ₂	NO ₂	H
c	NO ₂	H	H	H

Bei den Addukten aus 1a konnte die Struktur aus den NMR-Spektren erschlossen werden. Wurde die Cycloaddition von der Form C aus erfolgen, so sollten 3a-3c die Struktur D besitzen

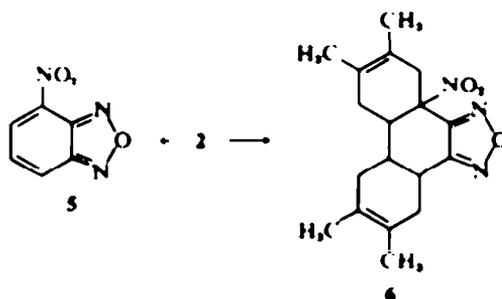


Bei dieser Struktur sollten die Signale von H^a und H^b weit entschirmt auftreten und keine vicinale Kopplung aufweisen. Die Addukte 3a-c zeigen jedoch diese Signale nicht, statt dessen treten in allen drei Fällen zwei deutlich abgesetzte Triplets mit Kopplungskonstanten von 7.5-8.2 Hz im Bereich 3.65-4.4 ppm auf (Tabelle 1), die einem Strukturelement $>CH-(CH_2)$ entsprechen.

Daraus ergibt sich für 3a-c die angegebene Struktur: Das Benzofuransystem hat also als *o*-chinoides Dienophil reagiert. Die Lage der N-Oxidbindung im Furoxansystem der 3 bleibt unentschieden, es ist jedoch wahrscheinlich, dass



Die Stammsubstanz, Benzofuroxan, liefert bei der Umsetzung mit 2 ein komplexes Produktgemisch, den Hauptbestandteilen kommt nach ihren Spektren keine Adduktstruktur zu. Dagegen reagiert 4-Nitrofurazan (5), wenn auch sehr langsam, mit 2 zu einem 1:2-Addukt 6.



Auch durch Diensynthese ist also die intermediäre *o*-Bisnitrosobenzolform C der Benzo-

Tabelle 1 NMR-Spektren der Addukte 3 bzw. 4 (in CDCl₃, Tetramethylsilan als interner Standard)

3a	3b	3c	3d	4	Zuordnung
1.65 S, br (12H)		1.70 S, br (6H)	1.73 S, br	1.60-1.72 (6H)	CH ₃ C=
1.80-3.30 M (8H)	2.07-3.28 M (8H)	1.90-3.35 M (8H)	1.90-3.75 N	1.80-4.00 M (5H)	CH ₂
3.82 T (1H)	3.90 T (1H)	3.92 T (1H)			
4.22 T (1H)	4.18 T (1H)	4.22 T (1H)			CH-(CH ₂)
	5.78 S, br (4H)	5.45 M (2H)		6.44 M (2H)	HC=

S - Singulett, T - Triplett, M - Multiplett, br - breit

die im Tautomeriegleichgewicht stark begünstigte Form (vgl. 2b) die Cycloaddition eingeht und dem Addukt daher die in der Formel gezeigte Struktur zukommt. Über die Stellung der CH₃-Gruppe im Isoprenaddukt 3c (R¹ oder R²) konnte aus dem NMR-Spektrum nichts entnommen werden, alle drei chromatographisch gereinigten Addukte waren jedoch einheitlich. Wegen des analogen NMR-Spektrums wurde auch 3d die hydrierte Phenanthrenstruktur zugeordnet, bei dem Monoaddukt 4 aus 1c erscheint uns Cycloaddition an der "elektronenärmeren" und daher reaktiveren 4,5-Doppelbindung des im Tautomeriegemisch begünstigten Isomeren¹⁰ am wahrscheinlichsten

furoxane nicht abzufangen, vielmehr reagieren die Nitroderivate analog den *o*-Chinonen⁷ als Dienophile.

EXPERIMENTELLER TEIL

5,6,9,10-Tetramethyl-4a,8a-dinitro-4,4a,7,7a,8,8a,11,11a-oktahydrophenanthro [9,10-c]furoxan (3a) 11.0 g (0.049 Mol) 1a werden in 150 ml Chloroform gelöst, die Lösung mit 54 g (0.66 Mol) 2 versetzt und 1 Woche bei 0° bis 5° stehengelassen. Lösungsmittel und überschüssiges 2 werden im Vakuum abgesaugt und der Rückstand unter Zusatz von Aktivkohle aus Äthanol/Aceton (4:1) umkristallisiert. Erhalten werden 16.2 g (85%) farblose Kristalle. Schmp 152° [C₂₂H₂₇N₂O₆ (390.4) Ber. C.

55 38, H, 5 68, N, 14 35 Gef. C, 55 49, H, 5 91, N, 13 64%

4a,8a-Dinitro-4,4a,7,7a,8,8a,11,11a-Oktahydrophenanthro [9 10-c] furoxan (3b). Analog 3a aus 5 0 g 1a und 60 ml Butadien in 60 ml Chloroform, 3 Wochen bei 0°–5° im Bombenrohr

Der Rückstand nach dem Abdestillieren von Butadien und Chloroform bestand in der Hauptsache aus nicht umgesetztem 1a, er wurde an einer Kieselgel-Säule mit CH_2Cl_2 als beweglicher Phase chromatographiert Die ersten Fraktionen erhielten das Addukt, Schmp. 148° (Aethanol), 590 mg (8%) [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ (334 3) Ber. C, 50 30, H, 4 22, N, 16 76 Gef. C, 50 19, H, 4 37, N, 15 91%]

5,9-(oder 6,10)-Dimethyl-4a,8a-dinitro-4,4a,5,5a,8,8a,11,11a-oktahydrophenanthro [9 10-c] furoxan (3c). Analog 3a aus 3 2 g (= 14 mMol) 1a und 100 ml Isopren in 100 ml Aceton, 5 Wochen bei 0° Der Rückstand nach Abdestillieren von Isopren und Lösungsmittel, ein braunes Öl, wurde in wenig Methanol aufgenommen und im Kühlschrank bei 25° stehen gelassen Nach einigen Tagen waren schmutzig-weiße Kristalle ausgefallen Ausbeute an Rohprodukt 2 2 g. Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel/ CHCl_3) und Umkristallisieren ergab lange farblose Nadeln Ausbeute 1 8 g (35%), Schmp. 125° (Methanol) [$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4$ (362 3) Ber. C, 53 04, H, 5 01, N, 15 46 Gef. C, 52 94, H, 5 12, N, 14 68%]

5,6,9,10-Tetramethyl-7a,8a-dinitro-4,5a,7,7a,8,8a,11,11a-oktahydrophenanthro [9 10-c] furoxan (3d). Aus 0 85 g (3 76 mMol) 1b und 50 ml 2, 2 Wochen bei Zimmertemperatur Reinigung nach Abdestillieren des überschüssigen 2 durch Chromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 als bewegliche Phase) Die ersten Fraktionen enthielten das Addukt, das zweimal unter Zugabe von Aktivkohle aus Aethanol umkristallisiert wurde, Ausbeute 250 mg (18%), Schmp. 192° (Zers.) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4$ (390 4) Ber. C, 55 38, H, 5 68, N, 14 35 Gef. C, 55 73, H, 5 79, N, 13 65%]

7,8-Dimethyl-9a-nitro-5a,6,9a-tetrahydronaphtho [1 2-c] furoxan (4) Analog 3a aus 10 8 g (0 06 Mol) 1e und 22 5 ml (0 2 Mol) 2 in 100 ml Chloroform, 170 Stunden am

Rückfluss. Nach Abdestillieren des 2 und des Lösungsmittels sowie Chromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2) wurde aus Aethanol umkristallisiert 3 3 g (21%) farblose Kristalle, Schmp. 112–113 5° [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ (263 3) Ber. C, 54 75, H, 4 97, N, 15 94 Gef. C, 54 68, H, 5 13, N, 15 63%] Molekulargew. (massenspektrometr.) 263

5,6,9,10-Tetramethyl-8a-nitro-4,4a,7,7a,8,8a,11,11a-oktahydrophenanthro [9 10-c] furazan (6). Aus 33 0 g (0 2 Mol) 5 und 32 8 g (0 4 Mol) 2 in 100 ml Benzol, 190 Stunden am Rückfluss, Aufarbeitung wie bei 4 5 6 g (9%) farblose Kristalle, Schmp. 191° (Aethanol/Aceton 3:1) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$ (329 4) Ber. C, 65 63, H, 7 04, N, 12 76 Gef. C, 65 81, H, 7 17, N, 12 55%] Molekulargew. (massenspektrometr.) 329

Danksagung – Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit

LITERATUR

- ¹XIII, vgl. G. Kresze, H. Saitner, J. Firl und W. Kosbahn, *Tetrahedron* 27, 1941 (1971)
- ²A. R. Katritzky, S. Oksne and R. K. Harris, *Chem. & Ind.* 990 (1961), ³R. K. Harris et al., *J. Chem. Soc.* 197 (1963), ⁴A. I. Boulton et al., *Ibid.* (B) 914 (1967); ⁵Altafur-Rahman, A. I. Boulton, D. P. Chifford and G. I. T. Tiddy, *Ibid.* (B) 1516 (1968)
- ⁶G. Englert, *Z. Elektrochem.* 65, 854 (1961), ⁷G. Englert, *Z. Anal. Chem.* 181, 447 (1961), ⁸G. Englert, *Z. Naturforsch.* 16b, 413 (1961), ⁹G. Englert und H. Prinzbach, *Ibid.* 17b, 4 (1962)
- ¹⁰P. Diehl, H. A. Christ and F. B. Mallory, *Helv. Chim. Acta* 45, 504 (1962), ¹¹F. B. Mallory and C. S. Wood, *J. Org. Chem.* 27, 4109 (1962), ¹²F. B. Mallory, S. I. Manatt and C. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5433 (1965), ¹³F. B. Mallory, A. Cammarata, *Ibid.* 88, 61 (1966)
- ¹⁴P. Ruggli, F. Buchmeier, *Helv. Chim. Acta* 28, 850 (1945)
- ¹⁵Zusammenfassung, G. Kresze und J. Firl, *Fortschr. chem. Forsch.* 11, 245 (1969)
- ¹⁶M. F. Ansell et al., *J. Chem. Soc. (C)* 1414 (1971)