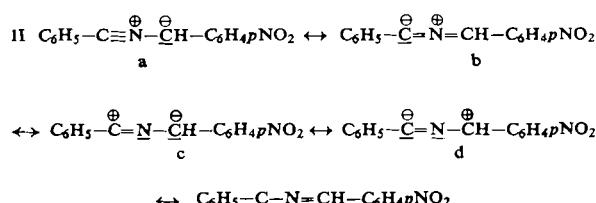
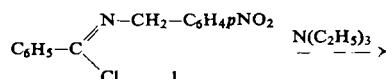


### 1.3-Dipolare Additionen mit Nitril-yliden

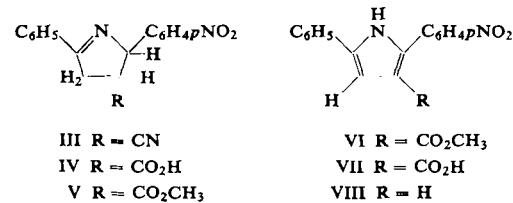
Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Stangl, Dr. H. J. Sturm und H. Wagenhofer

Institut für Organische Chemie der Universität München

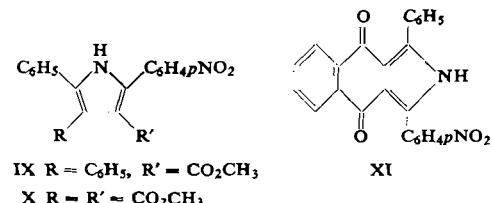
Nitril-ylide sind oktett-stabilisierte 1.3-Dipole mit Doppelbindung [1]. Das erste Nitril-ylid erhielten wir durch HCl-Abspaltung aus dem Imidchlorid I mit Triäthylamin bei 0–20 °C, wobei unter Abscheidung von Triäthylammoniumchlorid eine tiefviolette Lösung von II (a–e) entsteht.



II ist nicht isolierbar, läßt sich aber leicht mit Dipolarophilen abfangen. In Gegenwart von Acrylnitril gelangt man unter Verschwinden der violetten Farbe zu 86 % zweier diastereomerer  $\Delta^1$ -Pyrroline III, die mit 40-proz. Schwefelsäure ein



und dieselbe Carbonsäure IV liefern. Deren Methylester ist identisch mit dem aus Methylacrylat und II zu 58 % isolierten Addukt V. Chloranil dehydriert V zu 92 % des Pyrroliderivats VI (NH bei 3205/cm); die gleiche Verbindung entsteht zu 64 % bei der 1.3-Addition von II an Propiolsäure-methylester. VI läßt sich über die Carbonsäure VII in das rote 2-[p-Nitrophenyl]-5-phenyl-pyrrol (VIII) überführen. Dessen



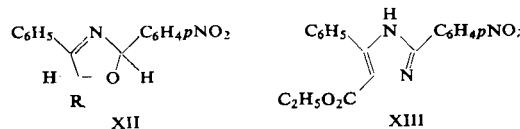
unabhängige Synthese gelang über die strukturell gesicherte 4-Carbonsäure, die mit VII nicht identisch ist. Bei VII muß es sich also um die 3-Carbonsäure handeln, womit die Orientierung in III–VI festgelegt ist.

Anlagerung von II an Phenyl-propiolsäureester oder Acetylen-dicarbonsäureester gibt IX und X (49 %). Das Addukt an Acenaphthylen (37 %) hat noch  $\Delta^1$ -Pyrrolin-Charakter, während aus II und überschüssigem 1,4-Naphthochinon das aromatische XI (CO-Bande 1658/cm) erhalten wird.

Auch die Aldehydgruppe ist ein geeigneter Dipolarophil gegenüber II. Mit Benzaldehyd oder Acetaldehyd gelangt man zu 63 % bzw. 37 % der  $\Delta^3$ -Oxazoline XII ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3$ ), deren Dehydrerungsprodukte mit eindeutig synthetisierten

[1] R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); Proc. chem. Soc. [London] 1961, 357.

Oxazolen übereinstimmen. Das Orientierungsverhalten bei der Bildung von III, V, VI und XII wird mit den Grenzformeln II b und d symbolisiert.



An die Nitrilgruppe des Cyanameisensäure-äthylesters addiert sich II zum Imidazol-Derivat XIII. Bei den 1:1-Addukten von II an Schwefelkohlenstoff bzw. an  $\alpha$ -Dithionaphthoësäure-methylester steht die Sicherung der Additionsrichtung noch aus; das letztere spaltet spontan  $\text{CH}_3\text{SH}$  ab unter Bildung eines Thiazol-Abkömlings.

Auf die 1.3-Dipolare Addition von II an Nitrosobenzol folgt eine 1.3-Eliminierung; 38 % C-[p-Nitrophenyl]-N-phenylnitron werden isoliert.

Analoge Additionen wurden mit dem Nitril-ylid aus p-Methoxy-benzoësäure-[p-nitrobenzylimid]-chlorid ausgeführt; auch die phenyl-konjugierte Doppelbindung des 1,2-Dihydronaphthalins nimmt das Ylid auf.

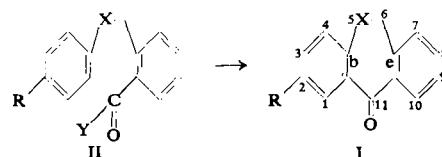
Eingegangen am 16. November 1961 [Z 173]

### Neuartige heterocyclische Ringsysteme

Von Dr. K. Stach und Dr. H. Spangler

Chemische Forschungslaboratorien der C. F. Boehringer u. Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof

Die Synthese von Dibenzo-[b,e]-oxepin-11-on (I,  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) bzw. Dibenzo-[b,e]-thiepin-11-on (I,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) und ihrer in 2-Stellung substituierten Derivate gelang in glatter Reaktion und sehr guten Ausbeuten durch Dehydratisierung der o-(Phenoxy-methyl)-benzoësäuren (II,  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{Y} = \text{OH}$ ) mit Polyphosphorsäureestern (hergestellt aus Phosphorpanoxyd in Äthanol [1]) bzw. der o-(Phenylmercapto-methyl)-benzoësäuren (II,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Y} = \text{OH}$ ) mit Polyphosphorsäure bei 100–150 °C und einer Reaktionszeit von etwa 30 Minuten.



Interessanterweise erhält man die Dibenzo-[b,e]-oxepin-11-one in guten Ausbeuten auch durch einfaches Erwärmen der

	R	Kondensationsmittel	Reaktions-temp. °C	Ausb. %	Kp mm/ <sup>°</sup> C	Fp °C
I, $\text{X} = \text{O}$	H	Poly-phosphorsäureester	100–110	85,5	0,2/142–145	71–72
	$\text{CH}_3$		100–110	82,0	—	108–109
	$\text{OCH}_3$		130–140	81,0	0,05/158–162	93–94
	Cl		130–140	71,5	0,5/162–166	126–127
I, $\text{X} = \text{S}$	H	Poly-phosphorsäure	100–110	84,5	0,03/162–165	86–88
	$\text{CH}_3$		100–110	86,5	0,2/167–175	119–120
	Cl		130–140	81,0	0,2/175–181	133–134

entspr. o-(Phenoxy-methyl)-benzoylchloride (II,  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ), welche leicht aus den Säuren mit Thionylchlorid erhalten werden können.

Die als Ausgangsstoffe benötigten o-(Phenoxy-methyl)- bzw. o-(Phenyl-mercapto)-benzoësäuren werden durch Umsetzung von  $\omega$ -Brom-o-toluylbromid [2] mit dem Natriumsalz der entspr. Phenole bzw. Thiophenole und anschließende Verseifung gewonnen.

Mit Ketone reagentien lassen sich die Dibenzo-[b,e]-oxepinone bzw. Dibenzo-[b,e]-thiepine nicht umsetzen, geben aber