

Benzonitril-oxid reagiert mit Methyl-propiolat zum 5- und 4-Carbonsäureester im Verhältnis 72:28^[4].

Diese Cycloadditionen sind nur mit der kürzlich IR-spektroskopisch gesicherten^[6] Formonitriloxid-Struktur (2) der Knallsäure vereinbar, nicht dagegen mit der klassischen Carboxim-Formel.

Eingegangen am 20. März 1967 [Z 478]

[*] Prof. Dr. R. Huisgen und Dipl.-Chem. M. Christl
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] A. Quilico u. G. Stagno d'Alcontres, Gazz. chim. ital. 79, 654, 703 (1949).

[2] G. Stagno d'Alcontres u. G. Fenech, Gazz. chim. ital. 82, 175 (1952).

[3] A. Quilico u. L. Panizzi, Gazz. chim. ital. 72, 155 (1942).

[4] R. Sustmann, Dissertation, Universität München, 1965.

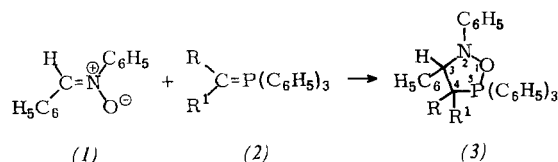
[5] Synthese auf anderem Wege: A. Quilico u. L. Panizzi, Gazz. chim. ital. 72, 458 (1942); Fp = 49–50 °C.

[6] W. Beck u. K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 525 (1966).

1,3-Cycloadditionen der Nitrone an Methylen-phosphorane

Von J. Wulff und R. Huisgen^[*]

Vor kurzem wurde gezeigt, daß Methylenphosphorane Dipolarophile sind und sich mit Nitriloxiden zu fünfgliedrigen Cycloaddukten vereinigen^[1,2]. Als 1,3-Dipole, die in der Sextett-Grenzformel keine Doppelbindung mehr besitzen^[3], haben wir die Azomethin-oxide (Nitrone) gewählt.

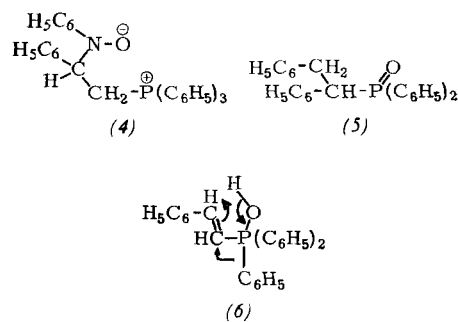


- (a), R = R¹ = H
(b), R = R¹ = D
(c), R = C₆H₅, R¹ = H
(d), R = R¹ = CH₃

Setzt man C,N-Diphenylnitron (1) mit Methylen-triphenylphosphoran (2a) im Verhältnis 1:1 in Äther bei 20 °C um, so scheidet sich das farblose kristalline 1,2,5-Oxazaphosphol-Derivat (3a), Zers.-P. 136–137 °C, mit 93 % Ausbeute aus; C-, H- und N-Analyse sowie die osmometrische Molegewichtsbestimmung ergaben für (3a) wie für die übrigen neuen Verbindungen korrekte Werte. NMR-Spektrum (CDCl₃) von (3a): H-4 und H-4' als Octupletts bei τ = 6,36 und 6,93 mit J_{44'} = -16,3, J₃₄ = 8,5, J₄₅ = 12,0, J_{34'} = 7,0 und J_{4'5} = 12,4 Hz. Die Ähnlichkeit der Koppelungen von H-3 (J₃₅ = 8,1 Hz) hat ein Quadruplett bei τ = 5,30 zur Folge. Das ³¹P-Signal bei +58,6 ppm (CDCl₃, 85-proz. Phosphorsäure als äußerer Standard) weist auf pentakovalenten Phosphor. Läge statt (3a) das isomere Phosphonium-Zwitterion (4) vor, so wäre eine große negative chemische Verschiebung zu erwarten^[4].

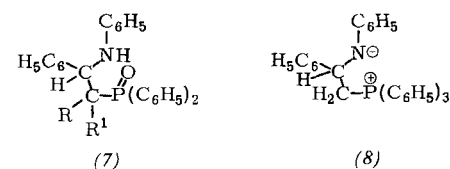
Die Deutung des ¹H-NMR-Spektrums gelang erst durch Vergleich mit der 4,4-Dideutério-Verbindung (3b). Mit Natriumamid in Benzol^[5] erhält man (2b) aus Trideutériomethyl-triphenylphosphonium-bromid ohne D-Austausch. NMR-Spektrum (CDCl₃) von (3b): H-3 als verbreitertes Dublett bei τ = 5,32 mit J₃₅ = 8,1 Hz.

Die Hydrolyse von (3a) in Dioxan/Wasser (5:1 v/v) bei 100 °C führt mit 81 % Ausbeute zum Diphenyl-(1,2-diphenyl-äthyl)phosphin-oxid (5), das mit einem authentischen Präparat^[6] übereinstimmt. Das daneben erwartete N-Phenylhydroxylamin läßt sich als C,N-Diphenylnitron isolieren,



wenn man (3a) in Gegenwart von Benzaldehyd hydrolysiert. Der zu (5) führende Reaktionsweg – (6) wäre als Zwischenstufe denkbar – ist ähnlich unklar wie die Bildung von (5) aus Methyl-triphenylphosphonium-Salz und Benzaldehyd mit Natriumäthylat in Äthanol^[7].

Undurchsichtig ist auch die Thermolyse von (3a) in siedendem Xylol, die unter formalem Verlust von Dehydrobenzol mit 38 % Ausbeute (7a) ergibt; Fp = 204–205 °C; IR (KBr): 3320 (NH), 1182 cm⁻¹ (P=O). Zur unabhängigen Synthese hydrolysiert man das aus (2a) und Benzyliden-anilin in Äther erhaltene Zwitterion (8) und erhält mit 91 % Ausbeute (7a).

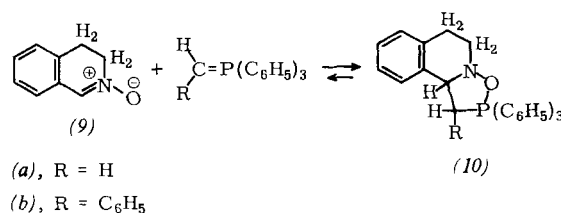


- (a), R = R¹ = H
(c), R = C₆H₅, R¹ = H
(d), R = R¹ = CH₃

Die langsamere Umsetzung von Benzyliden-triphenylphosphoran (2c) mit (1) in Benzol ergibt nach 24 Std. bei 60 °C das Cycloaddukt (3c) mit 39 % Ausbeute; Zers.-P. = 146–147 °C. NMR (CDCl₃): τ = 5,13 (H-3, t) mit J₃₄ = J₃₅ = 6,5 Hz, τ = 5,67 (H-4, q) mit J₄₅ = 10,0 Hz. Das ³¹P-Signal (CDCl₃) liegt bei +57,9 ppm. Die Thermolyse von (3c) in Xylol ergibt mit 24 % Ausbeute das Phosphinoxid (7c), Fp = 228–229 °C; IR (KBr): 3360 (NH), 1178 cm⁻¹ (P=O).

Auch Isopropyliden-triphenylphosphoran (2d) nimmt (1) in Äther bei 20 °C auf. Man isoliert mit 22 % Ausbeute das Addukt (3d), Zers.-P. = 142–143 °C, neben 15 % Triphenylphosphin. NMR-Spektrum (CDCl₃) von (3d): τ = 9,09 (4-CH₃, d) mit J₄₅ = 21 Hz, τ = 8,37 (4'-CH₃) mit J_{4'5} = 18 Hz, τ = 5,01 (H-3, s). ³¹P-Signal (CDCl₃): +46,3 ppm. Die Hydrolyse von (3d) in siedendem Dioxan/Wasser (10:3 v/v) sowie die Pyrolyse im Hochvakuum bei 150 °C führen zum gleichen Produkt (7d). Das (2-Anilino-1,1-dimethylphenyläthyl)diphenylphosphin-oxid schmilzt bei 217 bis 219 °C und stimmt mit einem aus (2d) und Benzyliden-anilin nach anschließender Hydrolyse erhaltenen Präparat überein. NMR-Spektrum (CDCl₃) von (7d): τ = 8,69 (CH₃, d) mit J = 14 Hz, τ = 8,89 (CH₃, d) mit J = 16 Hz, τ = 5,84 (tert. H, d breit) mit J = 7,0 Hz. IR (KBr): 3320 cm⁻¹ (NH).

N-Methyl-C-phenylnitron reagiert langsamer als (1) mit Methylen-triphenylphosphoran (2a) in Äther. Das Cyclo-



addukt (analog (3a), d.h. mit N-CH₃ statt N-C₆H₅) schmilzt bei 134 bis 135 °C; ³¹P-Signal (CDCl₃): +60,3 ppm. Bei der Hydrolyse mit Dioxan/Wasser erhält man mit 43 % Ausbeute das gleiche Phosphinoxid (5), das aus (3a) entsteht. Die 1,3-Dipolare Cycloaddition des 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxids (9) an Äthylcrotonat bei 100 °C ist 43-mal rascher als die des C,N-Diphenyl-nitrons (1) [8]. Mit (2a) vereinigt sich (9) jedoch langsamer als (1); nach einer Woche in Benzol bei Raumtemperatur isoliert man 73 % (10a), Fp = 146–147 °C, ³¹P-Signal (CDCl₃): +56,4 ppm.

Die Hydrolyse von (10a) in siedendem Dioxan/Wasser ist mit Rückspaltung verbunden: neben (9) treten 78 % Methyl-diphenylphosphin-oxid auf, als Hydrolyseprodukt von (2a) bekannt. Erhitzt man (10a) in Gegenwart von Benzaldehyd in wasserfreiem Äthanol, dann entsteht auf dem von Trippett und Walker [7] beschriebenen Weg Diphenyl-(1,2-diphenyl-äthyl)phosphin-oxid (5) mit 48 % Ausbeute.

Das N-Oxid (9) bleibt bei dreitägigem Kochen mit Benzyliden-triphenylphosphoran (2c) in Benzol zu 70 % unverändert. 81 % des verbrauchten (9) treten als farbloses Cycloaddukt (10b) auf, Zers.-P. = 150–152 °C; NMR (CDCl₃): τ = 5,24 und 5,80 (2 tert. H, q); J-Werte: 5,4, 15,0 und 15,5 Hz. ³¹P-Signal (CDCl₃): + 50,9 ppm.

Eingegangen am 28. März 1967 [Z 480]

[*] Dipl.-Chem. J. Wulff und Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Huisgen u. J. Wulff, Tetrahedron Letters 1967, 917.

[2] H. J. Bestmann u. H. Kunstmann, Angew. Chem. 78, 1059 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

[3] Zur Klassifizierung der 1,3-Dipole: R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[4] E. Fluck: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie. Springer, Berlin 1963, S.197.

[5] G. Wittig u. H. Pommer, DBP 1003 730 (BASF); Chem. Abstr. 53, 16063 (1959).

[6] L. Horner u. P. Beck, Chem. Ber. 93, 1371 (1960).

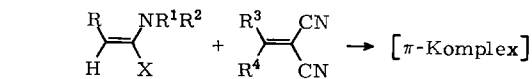
[7] S. Trippett u. D. J. Walker, Chem. Commun. 1965, 106.

[8] H. Seidl, Dissertation, Universität München, 1964, S. 50.

Stabile 1,4-Dipole aus Ketenacetalen und 1,1-Äthylen-dicarbonitrilen^[*]

Von R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller^[*]

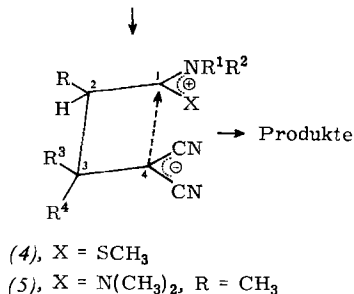
Elektronenreiche Olefine liefern mit elektronenarmen Olefinen 1:1- und 1:2- oder 2:1-Cycloaddukte (vier- bzw. sechsgliedrige Ringe); Synchron- oder Zweistufenprozeß sind die mechanistischen Alternativen^[2]. Bei der Umsetzung von Keten-S,N-acetalen (1) und Ketenaminalen (2) mit 1,1-Äthylen-dicarbonitrilen (3) ist es uns erstmals gelungen, 1,4-Dipole (4) und (5) abzufangen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.



(1), X = SCH₃ (3)

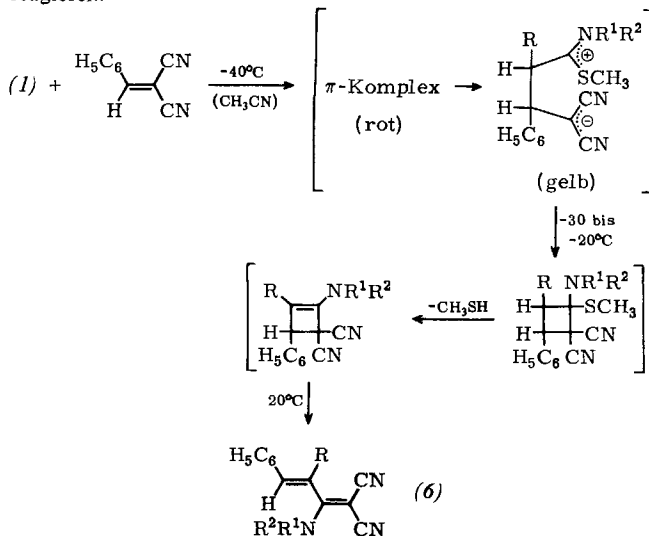
(2), X = N(CH₃)₂, R = CH₃

R = H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, C₆H₅
R¹ + R² = (CH₂)₂₋₄
R³ = C₆H₅, p-O₂N-C₆H₄, CF₃, CN
R⁴ = H, CF₃, CN

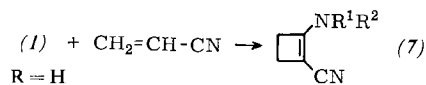


Versetzt man Lösungen von Äthylen-tetracarbonitril in Acetonitril bei ca. –50 °C mit (1) oder (2), so tritt augenblicklich eine tiefblaue Färbung auf (Bildung von π-Komplexen). Bei Temperaturerhöhung auf –20 bis 10 °C verschwindet die blaue Farbe, und es kristallisieren gelbe Verbindungen aus,

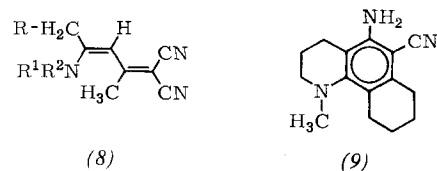
die bei Raumtemperatur abgesaugt und zur Reinigung mit Äther gewaschen werden. Nach den Elementaranalysen handelt es sich um 1:1-Addukte. Ihre Struktur als 1,4-Dipole (4) und (5), R³ = R⁴ = CN, folgt aus den IR-Spektren (in Hostafflonöl; ν C≡N: 2110, 2170 cm⁻¹; ν C=N: 1580–1610 cm⁻¹) und aus den NMR-Spektren (in flüssigem SO₂)^[**]. Besonders stabil sind die aus (1) und p-Nitrobenzyliden-malonsäuredinitril oder 2,2-Bistrifluormethyl-1,1-äthylen-dicarbonitril erhaltenen orangefarbenen bzw. gelben 1,4-Dipole. Im Gegensatz zu den übrigen 1,4-Dipolen, die sich nur bei –20 bis –40 °C aufbewahren lassen, sind sie bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar, z.T. zersetzen sie sich erst bei 60 bis 80 °C. Die bei den Umsetzungen von (1) mit Benzyliden-malonsäuredinitril anfallenden gelben kristallisierten 1,4-Dipole sind so instabil, daß sie mit einer Ausnahme [(4): R = CH₃, R¹ + R² = (CH₂)₄, R³ = C₆H₅, R⁴ = H] beim Versuch, sie zu isolieren, sofort zu den Butadien-Derivaten (6) weiterreagieren.



Bei der Einwirkung von Acrylnitril auf (1) haben wir keine 1,4-Dipole nachweisen können; isoliert wurden die Cyclobutene (7).



Isopropyliden-malonsäuredinitril (3), R³ = R⁴ = CH₃, reagiert mit (1) nicht zu 1,4-Dipolen, sondern wird an einer der aktivierten Methylgruppen substituiert und liefert so die Butadien-Derivate (8). Nach demselben Schema entsteht aus



Cyclohexyliden-malonsäuredinitril und (1), R=CH₃, R¹ + R² = (CH₂)₃, das Octahydrobenzo[h]chinolin (9), Fp = 119 bis 120 °C.

Eingegangen am 8. März 1967 [Z 474]

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. W. Elser und
Dipl.-Chem. H.-J. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Ein intramolekularer Charge Transfer würde die Farbe verständlich machen.

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

[2] Vgl. u.a. J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 84, 2210 (1962); R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964). St. Proskow, H. E. Simmons u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 88, 5254 (1966).