

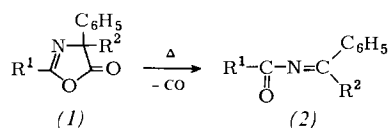
- [2] R. Köster, W. V. Dahlhoff, ACS Symp. Ser. 39, 1 (1977).  
 [3] W. V. Dahlhoff, R. Köster, J. Org. Chem. 42, 3151 (1977).  
 [4] W. V. Dahlhoff, W. Fenzl, R. Köster, IMEBORON IV, Salt Lake City 1979, Abstr. of Papers, S. 72.

## Acylierte Ketenimine und Allene aus Oxazol-5(4H)-onen und Furan-2(3H)-onen<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Michael Berstermann, Raymond Harder, Hans-Wilhelm Winter und Curt Wentrup<sup>[\*]</sup>

Die Blitzpyrolyse von 4-substituierten Isoxazol-5(4H)-onen führt unter CO<sub>2</sub>-Eliminierung zu Alkinen, Isocyaniden und verwandten Verbindungen<sup>[1]</sup>. Oxazol-5(2H)-one eliminieren thermisch CO<sub>2</sub> unter Bildung von Nitrilyliden<sup>[2a]</sup>, während von Oxazol-5(4H)-onen sowohl CO<sub>2</sub>- als auch CO-Abspaltungen bekannt sind<sup>[2b]</sup>. Wir fanden jetzt, daß bei der Blitzpyrolyse von Oxazol-5(4H)-onen (1) und (3) und Furan-2(3H)-onen (5) nur CO eliminiert wird. Die Reaktion von (5) ermöglicht eine nützliche Synthese von Propadienylketonen (6).

Die Oxazol-5(4H)-one (1) wurden nach Standardmethoden<sup>[3]</sup> erzeugt und bei 500–900 °C/ca. 10<sup>−4</sup> Torr pyrolysiert<sup>[4]</sup>. Unter diesen Bedingungen entstanden fast quantitativ (95–99% bei 600 °C) die *N*-Alkylidenamide (2).



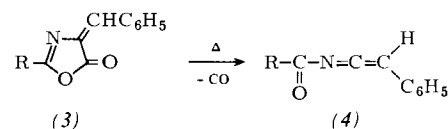
(a), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (b), R<sup>1</sup> = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

(c), R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H

Diese einfache Reaktion bietet Vorteile gegenüber den üblichen Methoden zur Synthese aroylierter Imine (2). Beispielsweise wurde (2b) zu Vergleichszwecken aus *p*-Toluoylchlorid und Benzophenonimin in 20% Ausbeute hergestellt; das Imin selbst ist in 80% Ausbeute aus Phenylmagnesiumbromid und Benzonitril zugänglich.

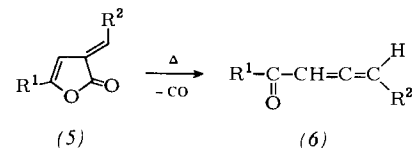
Analoge CO-Eliminierung aus den Derivaten (3) sollte zu Ketenimininen (4) führen. Einen indirekten Hinweis auf die Bil-

dung von (4a) hatte bereits die Pyrolyse von (3a) ergeben<sup>[5]</sup>. Wir konnten jetzt die Entstehung von (4) durch Pyrolyse von (3) direkt IR-spektroskopisch nachweisen. Dazu wurde (3) bei 600 °C/ca. 10<sup>−4</sup> Torr in einem 10 cm langen Pyrolyserohr aus Quarz umgesetzt; die Produkte wurden auf einer auf ca. −196 °C gekühlten drehbaren Scheibe aus KBr gesammelt. Bei der Pyrolyse von (3a) und (3b) trat eine scharfe Absorptionslinie bei 2019 cm<sup>−1</sup>, d.h. im typischen Ketenimin-Bereich<sup>[6]</sup>, auf.



(a), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; (b), R = CH<sub>3</sub>

Wir prüften daraufhin die Blitzpyrolyse von 3-Arylmethylenfuran-2(3H)-onen (5), die analog zu Propadienylketonen (6) führen sollte. Die Verbindungen (5) (Tabelle 1) sind leicht durch Kondensation der 5-substituierten Furan-2(3H)-one mit aromatischen Aldehyden zugänglich<sup>[7]</sup> und liegen nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in der *E*-Form vor<sup>[8]</sup>. Bei der Blitzpyrolyse von (5) bei 700 °C/ca. 10<sup>−4</sup> Torr wurden die Produkte auf einem mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlten Finger abgeschieden und durch Schichtchromatographie auf SiO<sub>2</sub> gereinigt. Die Allene (6) wurden durch ihre IR- (siehe Tabelle 1) sowie <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren charakterisiert. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigten typische Signale bei δ=215 (=C=) und 190 (CO). Die Allene (6) sind bei Raumtemperatur unbeständig; die Furoylderivate (6c) und (6f) konnten nicht isoliert werden.



Die einzige bisher bekannte Verbindung dieser Reihe, (6a), war zusammen mit einem isomeren Alkin erhalten wor-

Tabelle 1. Blitzpyrolyse der Furanone (5) bei 700 °C/ca. 10<sup>−4</sup> Torr. Die Verbindungen (5) wurden etwa 10 °C unterhalb ihres Schmelzpunktes in die Apparatur sublimiert, (5d) wurde bei 50–60 °C in die Apparatur destilliert.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(5), Fp [°C]	(6), Ausb. [%]	(6), ν <sub>C=C=C</sub> [cm <sup>−1</sup> ]
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	154–155	50	1935 [a]
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	171–172.5	45	1935 [b]
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-Furyl	117–119	[c]	1930
d	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Öl	85	1928 [d]
e	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97–98	80	1935
f	CH <sub>3</sub>	2-Furyl	77–78.5	[c]	1940

[a] IR (Film): 3000 w, 1935 s, 1650 s, 1595 m, 1448 m, 1395 m, 1272 s, 1210 s cm<sup>−1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=6.60 (d, J<sub>HC=CH</sub>=6.5 Hz, 1H), 6.73 (d, J<sub>HC=CH</sub>=6.5 Hz, 1H), 7.2–8.0 (m, 10H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=97.2, 98.1, 127.1, 127.8, 128.0, 128.4, 128.6, 130.9, 132.5, 137.1, 190.1, 215.4. [b] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=3.74 (s, 3H), 6.52 (d, J=6.5 Hz, 1H), 6.65 (d, J=6.5 Hz, 1H), 6.81 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.17 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.1–7.9 (m, 5H). [c] Nicht isolierbar; Ausbeuten von (6c) und (6f) in Lösung: 50 bzw. 80%. [d] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=2.2 (s, 3H), 3.7 (s, 3H), 6.03 (d, J=6.3 Hz, 1H), 6.51 (d, J=6.3 Hz, 1H), 6.80 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.74 (d, J=8.8 Hz, 2H).

[\*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. H.-M. Berstermann, Dipl.-Chem. H.-W. Winter, Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg, Dr. R. Harder, Institut de Chimie Organique de l'Université, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – Auszug aus der Diplomarbeit von H.-M. Berstermann, Universität Marburg 1979, und der Dissertation von R. Harder, Université de Lausanne 1976.

den<sup>[9]</sup>. Wir fanden bei der Synthese von (6a–f) IR-spektroskopisch keinen Hinweis auf die Entstehung isomerer Alkine. Auch dieser Befund zeigt, daß die Blitzpyrolyse eine milde präparative Methode ist.

### Arbeitsvorschrift

(2b): (1b) (Fp=135 °C) wurde in 69% Ausbeute aus Benzilsäure und *p*-Tolunitril in Anlehnung an die Methode für

(1a) in<sup>[2]</sup> synthetisiert. Pyrolyse von 250 mg (1b) bei 600 °C/10<sup>-4</sup> Torr in einem Quarzrohr (25 × 2 cm) ergab 200 mg (95%) (2b), Fp = 152 °C nach Umkristallisieren aus Ethanol. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.4 (s, 3H), 7.1 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.2–7.6 (m, 10H), 7.7 (d, J = 8 Hz, 2H); IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 (C–N) cm<sup>-1</sup>.

(6): 500 mg (5a) wurden bei 145–150 °C sublimiert und bei 700 °C/10<sup>-4</sup> Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde bei –196 °C auf einem Kühlfinger gesammelt, schnell in CHCl<sub>3</sub> gelöst und auf einer 20 cm-SiO<sub>2</sub>-Platte (0.5 mm Schichtdicke) chromatographiert. Die Verbindung mit R<sub>f</sub> ≈ 0.1 wurde mit Aceton extrahiert und als (6a) identifiziert (siehe Tabelle 1). – (6b, d, e) wurden ähnlich synthetisiert und durch Schichtchromatographie isoliert; (6c, f) dimerisieren unter diesen Bedingungen.

Eingegangen am 5. November 1979 [Z. 508a]

- [1] Siehe C. Wenstrup, B. Gerecht, H. Briebl, Angew. Chem. 91, 503 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 467 (1979), zit. Lit.
- [2] a) G. Höfle, W. Steglich, Chem. Ber. 104, 1408 (1971); W. Steglich, P. Gruber, H. U. Heininger, F. Kneidl, ibid. 104, 3816 (1971); b) P. Gruber, L. Müller, W. Steglich, ibid. 106, 2863 (1973); S. Götz, W. Steglich, ibid. 109, 2327 (1976); M. R. Johnson, L. R. Sousa, J. Org. Chem. 42, 2439 (1977).
- [3] F. R. Japp, A. Findley, J. Chem. Soc. 75, 1027 (1899); C. W. Bird, J. Org. Chem. 27, 4091 (1962).
- [4] Siehe C. Wenstrup, Chimia 31, 258 (1977).
- [5] C. Wenstrup, W. Reichen, Helv. Chim. Acta 59, 2615 (1976).
- [6] C. L. Stevens, J. C. French, J. Am. Chem. Soc. 76, 4398 (1954); R. B. Woodward, R. A. Olofson, Tetrahedron Suppl. 7, 415 (1966); S. Stankovsky, S. Kovac, Chem. Zvesti 28, 234 (1974).
- [7] J. Thiele, Justus Liebigs Ann. Chem. 306, 142 (1899); J. Thiele, R. Tischbein, E. Lossow, ibid. 319, 180 (1901); F. W. Schueler, C. Hanna, J. Am. Chem. Soc. 73, 3528 (1951); R. Filler, E. J. Piasek, H. A. Leipold, Org. Synth. 43, 3 (1963).
- [8] (5a): Nachweis der E-Konfiguration von A. Maquestiau, Y. van Haverbeke, R. N. Muller, Bull. Soc. Chim. Belg. 83, 259 (1974); (5d-f): Nachweis durch die relativ große Kopplung (ca. 0.7 Hz) zwischen CH<sub>3</sub>-Gruppe und exocyclischem H-Atom. Beispiel: (5e), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.18 (X<sub>3</sub>), 6.24 (B), 7.21 (A) [ABX<sub>3</sub>-System für Methinproton (A), H-4 (B) und C-5-CH<sub>3</sub>(X<sub>3</sub>), J<sub>AB</sub> = 0.9, J<sub>AX</sub> = 0.7, J<sub>BX</sub> = 1.2 Hz (Zuordnung durch Computersimulation und Spinentkopplungsexperimente)]; 3.84 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.92 (d, J = 8.8 Hz, 2 arom. H), 7.49 (d, J = 8.8 Hz, 2 arom. H).
- [9] T. L. Gilchrist, D. P. Pearson, J. Chem. Soc. Perkin I, 1976, 989.

## Cyclische Carbodiimide bei Umlagerungen von Nitrenen<sup>[\*\*]</sup>

Von Curt Wenstrup, Célestin Thétaz, Enrico Tagliaferri, Hans Jörg Lindner, Brigitte Kutschke, Hans-Wilhelm Winter und Hans Peter Reisenauer<sup>[\*]</sup>

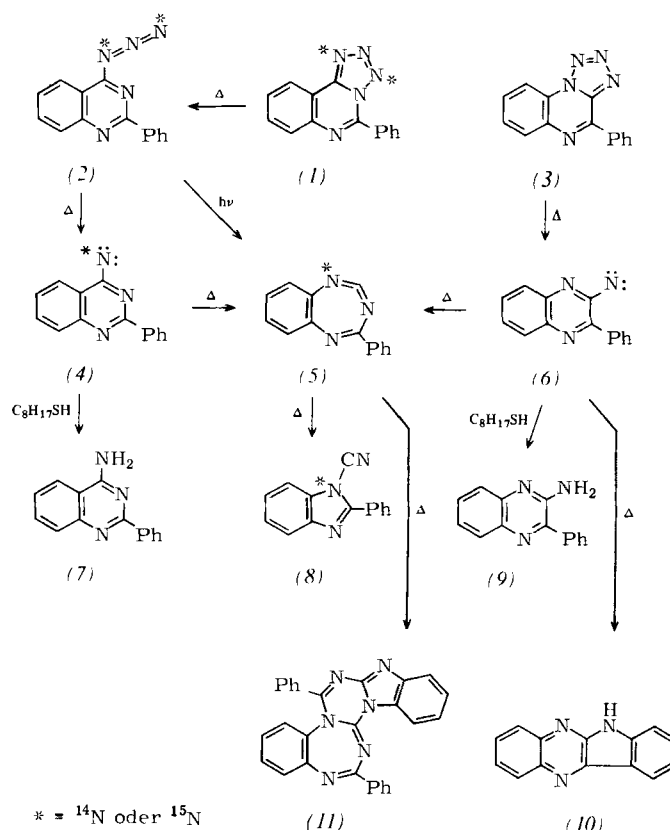
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen über Umlagerungen heterocyclischer Nitrene mußten wir cyclische Carbodiimide bei einigen Re-

aktionen als Schlüssel-Zwischenstufen postulieren<sup>[2]</sup>. Damals waren solche Zwischenstufen noch nie direkt beobachtet worden. Wir berichten jetzt über schlüssige chemische Beweise für ein cyclisches Carbodiimid und über seine direkte spektroskopische Beobachtung bei derartigen Reaktionen.

Das Tetrazolo[1,5-c]chinazolin (1) liegt im festen Zustand nur als solches vor<sup>[3]</sup>, bildet aber bei Sublimation (100 °C/10<sup>-4</sup> Torr) und anschließender Kondensation des Dampfes (–196 °C, KBr-Scheibe) das Azid (2), das durch intensive IR-Banden bei 2150, 2120, 1620, 1570 und 1370 cm<sup>-1</sup> charakterisiert wurde. Das feste Azid läßt sich durch Erwärmen auf ca. –40 °C wieder in das Tetrazol (1) umwandeln. Man kann demnach davon ausgehen, daß die Gasphasen-Thermolyse von (1) über das Azid (2) verläuft<sup>[4]</sup>.

Die Blitzpyrolyse von (1) bei Temperaturen oberhalb 300 °C/10<sup>-3</sup> Torr ergab 2-Phenylbenzimidazol-1-carbonitril (8) in quantitativer Ausbeute<sup>[5]</sup>. (8) wurde in 92% Ausbeute zusammen mit 8% Indolo[2,3-b]chinoxalin (10)<sup>[5]</sup> auch bei der Thermolyse des Tetrazolo[1,5-a]chinoxalins (3) bei 380 °C/10<sup>-3</sup> Torr erhalten. Bei (3) waren nur schwache IR-Banden des entsprechenden Azids zu sehen, und zwar beim Abschrecken des Dampfes (auf –196 °C) nach dem Erwärmen von (3) bis fast auf die Temperatur der Reaktion (3) → (8) (300–400 °C).



\* = <sup>14</sup>N oder <sup>15</sup>N

Die Ringverengung zu (8) trat auch bei der Thermolyse von (1) oder (3) in Benzol im verschlossenen Röhrchen bei 160–180 °C auf (59 bzw. 88% Ausbeute). Außerdem führte die Thermolyse von (1) und (3) in mehreren Lösungsmitteln immer zu einem gelben Dimer (in wechselnden Ausbeuten). So ergab (1) (in Cyclohexan, 72 h bei 180 °C) 57% Dimer, (3) (in Mesitylen, 240 h bei 165 °C) 25% Dimer. IR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren zeigten, daß aus (1) und (3) das gleiche Dimer entstanden war. Durch Röntgen-Strukturanalyse wurde das Dimer als Derivat des neuartigen Imidazo[1,2-a][1,3,5]triazino[6,5-a][1,3,5]triazepins (11) erkannt<sup>[6]</sup>. Thermolyse von (1) und (3) in Lösung ergab auch die Amine (7) bzw. (9), d. h. die Produkte, die bei Wasserstoffabstraktion

[\*] Prof. Dr. C. Wenstrup [1], Dipl.-Chem. H.-W. Winter  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg  
Dr. C. Thétaz, Dipl.-Chem. E. Tagliaferri  
Institut de Chimie Organique de l'Université CH-1005 Lausanne (Schweiz)  
Prof. Dr. H. J. Lindner, B. Kutschke  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule D-6100 Darmstadt  
Dr. H. P. Reisenauer, Institut für Organische Chemie der Universität  
D-6300 Gießen

[+] Korrespondenzautor. Diese Arbeit wurde an der Université de Lausanne begonnen.

[\*\*] Hetaryl nitrene. 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (1972–1977), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. G. Maier (Gießen) für die Benutzung seiner Matrixphotolyse-Apparatur. – Auszug aus der Dissertation von C. Thétaz, Université de Lausanne 1977, und der Diplomarbeit von E. Tagliaferri, Université de Lausanne 1976; teilweise vorgetragen bei der Herbsttagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (E. Tagliaferri und C. Wenstrup), 8. Okt. 1977 in Bern. – 6. Mitteilung: [1].