

SYNTHESE VON 4H-3,1-BENZOXAZIN-4-ON-DERIVATEN
CYCLOADDITIONEN DURCH THERMOLYSE VON DIAZONIUM-IONEN¹⁾

Richard R. Schmidt und Wolfgang Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 16 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

R.Hoffmann et al.²⁾ berechneten die Wechselwirkung von Orbitalen, die durch σ -Bindungen getrennt sind und ihre Vorzugsrichtung in der Ebene des σ -Gerüsts haben. Dabei wurde die Wechselwirkung über die Bindungen und den Raum berücksichtigt und Termdifferenzen von etwa 1eV gefunden. Sind die Moleküle Grundzustand-Singulets mit zwei Elektronen im niedrigsten Orbital, dann gelten für synchrone Cycloadditionen analog die Auswahlregeln von Woodward und Hoffmann³⁾. Für Cycloadditionen des 1,2-Dehydrobenzols und des 1,8-Dehydronaphthalins konnte dies experimentell bestätigt werden^{4,5,6)}.

Polare Analoga solcher Systeme liegen vor, wenn ein kationisches Zentrum ein unbesetztes Orbital besitzt und davon durch ein, zwei oder drei σ -Bindungen getrennt ein zweifach besetztes, nichtbindendes Orbital in der Ebene des σ -Gerüsts angeordnet ist (siehe Formeln 1 - 3). Die Erzeugung einer solchen kationischen Spezies kann formal durch Thermolyse eines entsprechenden Diazonium-Salzes erfolgen, denn der thermische Diazonium-Zerfall gilt als Prototyp der aromatischen S_N1-Reaktion^{7,8)}.

Als Cycloadditionspartner und Solvens wurden Nitrile eingesetzt. Die hohe Elektrophilie der vermutlich in situ gebildeten Phenylkationen legt nahe, daß bei der Cycloaddition an Nitrile der synchrone Prozeß vom zweistufigen Über-

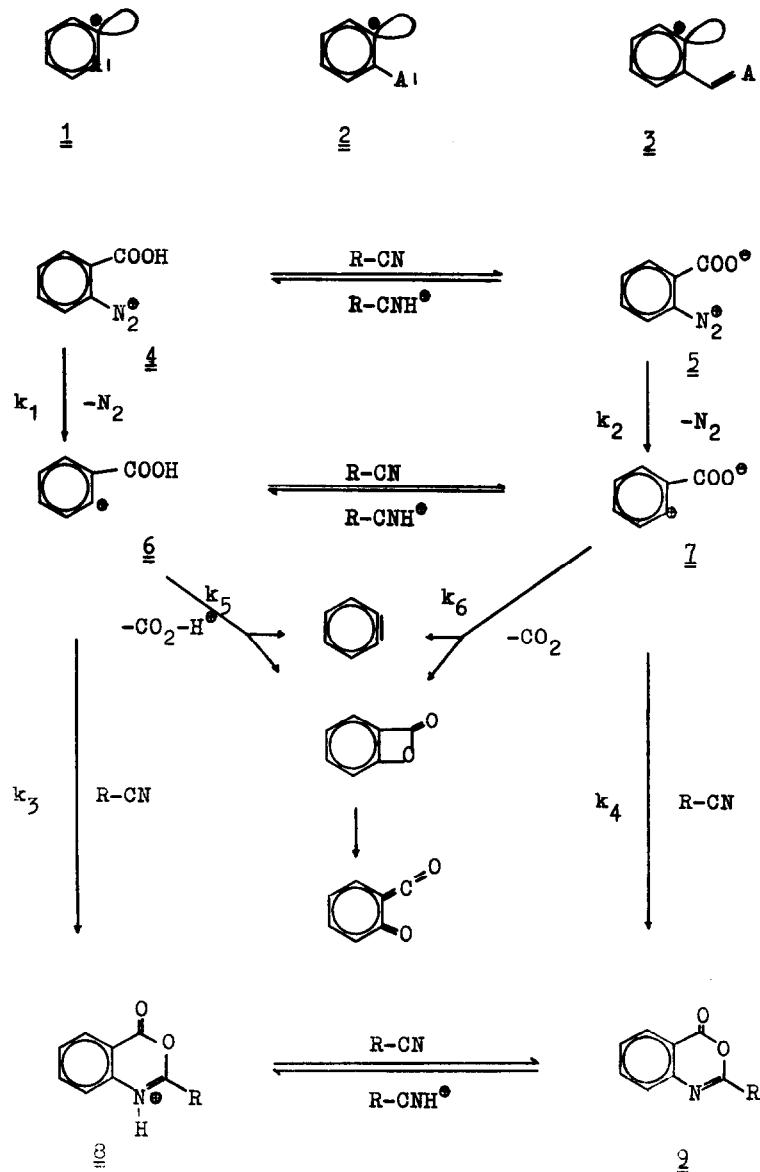
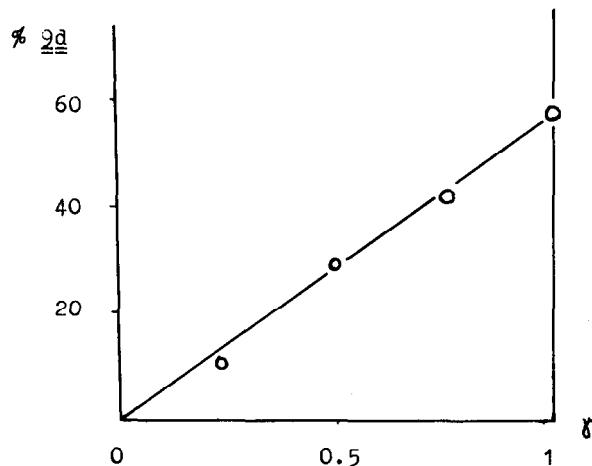


Fig. 1 : Ausbeute an 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on (9d)
in Abhängigkeit vom Molenbruch $\frac{4}{2 + 5}$



Tab. 1 : 2-Substituierte 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-hydrotetrafluoroborate 8a - g

<u>8</u>	R	Schmp °C	Ausb. %	$\tau\text{-H}^A$	$\tau\text{-H}^B$
a	CH_3	160-9	50	7.23	--
b	$\text{CH}^A(\text{CH}_3^B)_2$	144-9	51	6.53	8.42
c	SCH_3^A	155-8	45	7.02	--
d	C_6H_5	207-10	60	--	--
e	$p\text{-CH}_3^A\text{-C}_6\text{H}_4$	204-8	61	7.40	--
f	$m\text{-CH}_3^A\text{O-C}_6\text{H}_4$	201-7	58	5.91	--
g	$p\text{-(CH}_3^A)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$		< 5		--

NMR-Spektren in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard

holt wird. Dies umso mehr, da bei der Umsetzung von o,o'-disubstituierten Diazonium-Salzen mit Nitrilen Meerwein et al.¹⁰⁾ bereits die möglichen Zwischenprodukte dieser Reaktion, die Nitrilium-Salze, isolieren konnten.

Zur Untersuchung solcher polarer Cycloadditionen wurde u.a.¹⁾ von der Benzoldiazonium-carbonsäure 4 ausgegangen. Besonders vorteilhaft sollte das Benzoldiazonium-carboxylat 5 sein. Entsteht nach der Abspaltung von N_2 die dipolare Zwischenstufe 7, so könnte - genügend große Lebensdauer vorausgesetzt - das Nitril in rascher Folge-Reaktion zum 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivat 9 addiert werden. Gompper et al. zeigten jedoch, daß die Zersetzung von 5 in Acetonitril/Wasser/Furan-Gemischen auch nicht in Spuren zur Reaktion mit dem Nitril führt¹¹⁾. Die von uns durchgeführte Thermolyse von 5 in absol. Benzonitril als Reaktionsmedium brachte ebenfalls wenig Erfolg; neben Biphenylen und undefiniertem Teer konnte nur wenig 9d nachgewiesen werden. Durch Zusatz von Säure oder direkt von 4 ausgehend konnte jedoch in glatter Reaktion das entsprechende Tetrafluoroborat 8d in 60 % Ausbeute erhalten werden. Fig. 1 zeigt die Ausbeute an 9d in Abhängigkeit vom Molenbruch $\frac{4}{5} + \frac{4}{2}$.

Neben der Ausbeute an Cycloaddukt ist auch die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration abhängig. Reines 5 zerfällt in Benzonitril bereits bei 30° außerordentlich rasch, wohingegen reines 4 erst bei 80° mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten nach 1. Ordnung gespalten wird. Gemische aus 4 und 5 zerfallen nach 1. Ordnung mit Geschwindigkeiten zwischen den beiden Extremen.

Tab. 1 zeigt die Reaktionsergebnisse bei der Zersetzung von 4 in Nitrilen. In guten Ausbeuten wurden die 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Salze 8a - f erhalten. Die geringe Ausbeute an 8g ausgehend vom p-Dimethylaminobenzonitril ist mit dem obigen Befund leicht zu vereinbaren. Der pK_A -Wert des p-Dimethylaminobenzonitrils liegt im gleichen Bereich wie der von 4 bzw. 5. Das eingesetzte Nitril überführt dann mit 4 in das zur Cycloaddition wenig geneigte 5.

Danach können für die Thermolyse von 4 und 5 in Nitrilen folgende Schlußfol-

gerungen gezogen werden:

- 1) Gewöhnliche Nitrile mit pK_A -Werten um -3 bis -4 verschieben das Gleichgewicht zwischen 4 und 5 und ebenso die übrigen Gleichgewichte nicht wesentlich.
- 2) 4 zerfällt sehr viel langsamer als 5 ($k_1 \ll k_2$).
- 3) Die beiden N_2 -freien Spezies reagieren verschieden.
 - a) Bei der protonierten ist die Reaktion mit dem Nitril schneller als andere Folge-Reaktionen ($k_3 > k_5$).
 - b) Bei der unprotonierten Spezies ist umgekehrt und obwohl der Dipol 7 formuliert wird, die Reaktion mit dem Nitril langsamer als die entsprechenden Folge-Reaktionen ($k_4 < k_6$).

Damit wird der Befund von Gompper et al.¹¹⁾ bestätigt, daß 7 eine "untergeordnete Rolle" für die Weiter-Reaktion spielt.

Man könnte die kurzzeitige Existenz dieser dipolaren Zwischenstufe 7 überhaupt bezweifeln. Ihr Auftreten wird jedoch durch Abfang-Reaktionen mit reaktiveren Reaktionspartnern nahegelegt¹⁾.

Der erste Reaktionsschritt, die Thermolyse von 4 könnte eventuell auch radikalisch ablaufen. Deshalb wurde 4 in Acetonitril bzw. Benzonitril gelöst im Magnetfeld zersetzt. Auch bei mehrfacher Wiederholung der Messungen mit einer Aufnahme des Phenylprotonen-Bereichs im Zeitabstand von 4 Sekunden konnten keine Signale beobachtet werden, die auf eine chemisch induzierte, dynamische Kern-Polarisation (CIDKP) hinweisen könnten, ein Ergebnis, das von Rüchardt¹²⁾ beim N,N -Dimethyl-benzamid-o-diazonium-Ion bestätigt wurde. Neben anderen Befunden¹⁾ spricht dies gegen eine Radikalbildung bei der Thermolyse von 4.

Wir danken Herrn Professor Dr. H. Bredereck und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literaturhinweise:

- 1) R.R.Schmidt, teilweise auf dem "JUPAC-Symposium Cycloadditionen" in München im September 1970 vorgetragen.
- 2) R.Hoffmann, A.Imamura und W.J.Hehre, J.Amer.chem.Soc. 90, 1499 (1968).
- 3) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969); Angew.chem. internat.Edit. 8, 781 (1969).
- 4) C.W.Rees und R.C.Storr, J.chem.Soc.[London](C) 1969, 760.
- 5) R.W.Hoffmann, G.Guhn, M.Preiss und B.Dittrich, J.chem.Soc.[London](C) 1969, 769.
- 6) M.Jones, jr. und R.H.Levin, J.Amer.chem.Soc. 91, 6411 (1969).
- 7) R.Huisgen und W.D.Zahler, Chem.Ber. 96, 736 (1963).
- 8) Die so gebildeten Phenylkationen können im Gleichgewicht in Phenyldiradikalkationen übergehen^{9a)}; außerdem wird neuerdings bei der Thermolyse eine bimolekulare Ablösung des Stickstoffs vom Diazonium-Ion diskutiert^{9b)}.
- 9) a) R.A.Abramovitch und F.F.Gadallah, J.chem.Soc.[London](C) 1968, 497
b) E.S.Lewis, L.D.Hartung und B.M.McKay, J.Amer.chem.Soc. 91, 419 (1969).
- 10) H.Meerwein, P.Laasch, R.Mersch und J.Spille, Chem.Ber. 89, 209 (1956).
- 11) R.Gompper, G.Seybold und B.Schmolke, Angew.Chem. 80, 404 (1968); Angew. Chem.internat.Edit. 7, 389 (1968).
- 12) Ch.Rüchardt, Privatmitteilung.