203. Die Produkte der Thermolyse von *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroaniliden sind keine Triaziridine, sondern 1,2-Bis[(2′-nitrophenyl)-azoxy]-benzole

von **Hans Hilpert, Lienhard Hoesch**[1]) und **André S. Dreiding**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(9.VII.81)

The Products of Thermolysis of *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilides are not Triaziridines, but 1,2-Bis[(2′-nitrophenyl)azoxy]benzenes

Summary

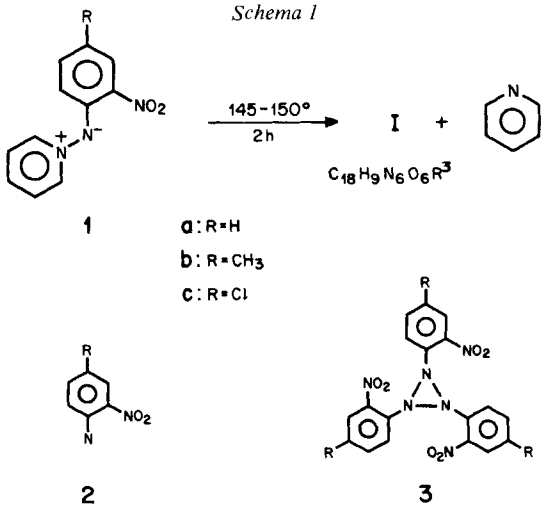
The products of the thermolysis of *N*-(1-pyridinio)-2-nitroanilides (**1**) had previously been interpreted as tris(2-nitrophenyl)-triaziridines (**3**). The present work shows them to be actually 1,2-bis[(*Z*)-(2′-nitrophenyl)-ONN-azoxy]benzenes (**5**). The revised structural assignment is based on the chemical and the spectroscopic (especially ^{1}H-NMR.) properties of **5** and on the results of a X-ray structural analysis.

1. Einleitung. – Aus der Thermolyse der *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilide **1** unter energischen Bedingungen (2 Std. Schmelze bei 140–150°) isolierte eine japanische Arbeitsgruppe [1], neben Pyridin, Produkte, die nach elementarer Zusammensetzung und Molekulargewicht formell Trimere **I** der entsprechenden 2-Nitrophenyl-nitrene **2** sind *(Schema 1)*. Die japanischen Autoren haben diesen Produkten die Konstitution von Tris(2-nitrophenyl)-triaziridinen **3** zugeschrieben. und zwar auf der Basis von spektroskopischen Befunden sowie einigen Reduktionsexperimenten [1] [2]: Katalytische Hydrierung von **Ia** unter Ausbildung von 81% *o*-Phenylendiamin zeigte die Gegenwart von drei Benzolringen mit je zwei *ortho*-ständigen *N*-haltigen Funktionen [1]. Aus den IR.-Banden bei 1520 und 1350 cm^{-1} und einigen MS.-Piken ($M-O$, $M-NO$ und $M-NO_2$) [1], sowie aus einer (allerdings nur) 40proz. Ausbeute an *o*-Nitroanilin bei der Reduktion von **Ia** mit *O,O*-Diäthyl-dithiophosphorsäure [2] glaubten die Autoren schliessen zu können, dass jeweils eine dieser zwei *N*-haltigen Funktionen eine Nitrogruppe sei. Das (vermeintlich) beobachtete (1:3)-Verhältnis von zwei Multipletten für aromatische Protonen bei 8,1 und 7,6 ppm im ^{1}H-NMR.-Spektrum von **Ia** erschien [1] als Bestätigung der konstitutionellen Äquivalenz der drei Benzolringe mit jeweils einem H-Atom *ortho* zur Nitrogruppe und mit drei weiteren H-Atomen an jedem

[1]) Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie der Universität Zürich, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

0018-019X/81/7/2095-06$01.00/0 © 1981 Schweizerische Chemische Gesellschaft

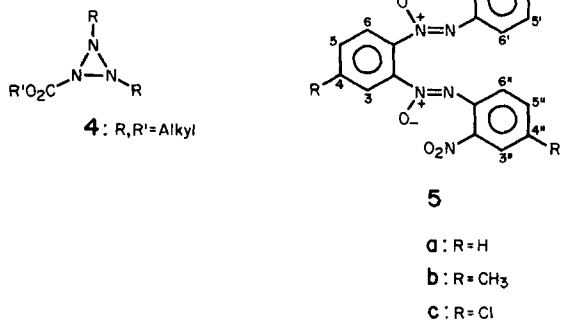
Schema 1



Benzolring. Das (2:1)-Verhältnis der Methyl-Singulette von **Ib** könnte von den Autoren mit einer *cis/trans*-Konfiguration der Nitrotolylgruppen am Triaziridin-Ring gedeutet worden sein.

Unser Interesse an Triaziridinen (z.B. **4** [3]) veranlasste uns, den erwähnten Resultaten Beachtung zu schenken. Insbesondere erstaunte uns die thermische und chemische Stabilität der Produkte **I**: Sie sind offenbar gegenüber den relativ hohen Herstellungstemperaturen resistent [1] [2] und **Ia** wird auch von Methyljodid, Acetylchlorid, Natriumäthylat [1] oder Thiophenol [2] nicht angegriffen. Wir haben daher die Thermolyseprodukte **Ia** und **Ib** nach den Angaben in [1] aus **1a** bzw. **1b** noch einmal hergestellt. Das Produkt **Ia** fiel in zwei kristallinen Modifikationen an, Smp. 132° und Smp. 146°. Hier berichten wir von chemischen und spektroskopischen Befunden, die die Triaziridin-Strukturen **3** für **I** ausschliessen. Die Produkte **I** sind in Wirklichkeit 1,2-Bis[(2′-nitrophenyl)-azoxy]-benzole (**5**, *Schema 2*).

Schema 2

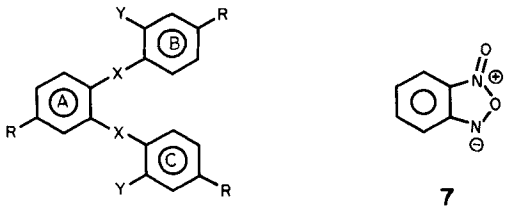


2. Strukturzuordnung von 5. – Das ^{1}H-NMR.-Spektrum von **Ia** in $CDCl_3$ weist bei 90 MHz zwei deutlich strukturierte Multiplette bei 8,3–8,0 und 7,9–7,3 ppm in einem von den bisherigen Angaben [1] abweichenden Intensitätsverhältnis von 1:2 auf. Bei 360 MHz ergeben sich in $CDCl_3$ und in D_6-DMSO nach erster Ordnung interpretierbare ^{1}H-NMR.-Spektren (s. *Tabelle*). Diese zeigen für **Ia**, dass einer der drei Benzolringe symmetrisch *ortho*-disubstituiert ist (*AA'MM'*-System für Ring A in **6**, R = H) und dass die beiden anderen Benzolringe unsymmetrisch *ortho*-disubstituiert und untereinander homotop sind (zwei identische *ABCD*-Systeme für die Ringe B und C in **6**, R = H). Aufgrund der in *Kap. 1* zusammengefassten früheren Befunde [1] [2] sind in **I** mindestens zwei Nitrogruppen vorhanden. Wir setzen daher $Y = NO_2$ in **6**. Die nach der Summenformel $C_{18}H_{12}N_6O_6$ von **Ia** noch verbleibenden vier N- und zwei O-Atome sind je zur Hälfte in X zu lokalisieren. Die beiden X müssen also identische zweibindige Funktionen N_2O sein, welche den Ring B und den Ring C mit Ring A verknüpfen. Damit resultiert für **Ia** die Formel **6a** (*Schema 3*, R = H). Auch das ^{13}C-NMR.-Spektrum von **Ia** (s. exper. Teil) und das ^{1}H-NMR.-Spektrum von **Ib** in C_6D_6 (s. *Tabelle*) sind im Einklang mit den Symmetrieeigenschaften von **6a** bzw. **6b**.

Von den möglichen Substrukturen kommt für $X = N_2O$ wegen der Stabilität von **I** praktisch nur die Azoxygruppe in Frage. Die bekannten Daten lassen aber keinen Schluss auf die Lage des O-Atoms und auf die Konfiguration an den N,N-Doppelbindungen zu, ausser dass beide Aspekte in beiden Gruppen X dieselben sein müssen. Eine *Röntgen*-Strukturanalyse [5] zeigt, dass **Ia** die 1,2-Bis[(*Z*)-(2'-nitrophenyl)-*ONN*-azoxy]-benzol-Struktur **5a** besitzt. Für **Ib** und **Ic** dürften entsprechend die Strukturen **5b** und **5c** gelten.

3. Hypothese über die Umwandlung 1→5. – Für die Bildung von **5** aus **1** stellen wir die in *Schema 4* gezeigte Reaktionsfolge zur Diskussion. Sie basiert auf der Annahme, dass intermediär kein 2-Nitrophenyl-nitren (**2**, R = H) auftritt, da dieses sich bekanntlich [6] intramolekular zum thermisch stabilen Benzofuroxan (**7**) cyclisiert[2]). Die zwei zur Bildung von **5** erforderlichen N,N-Verknüpfungen dürften

Schema 3



6 (X = N_2O, Y = NO_2)
a: R = H
b: R = CH_3

7

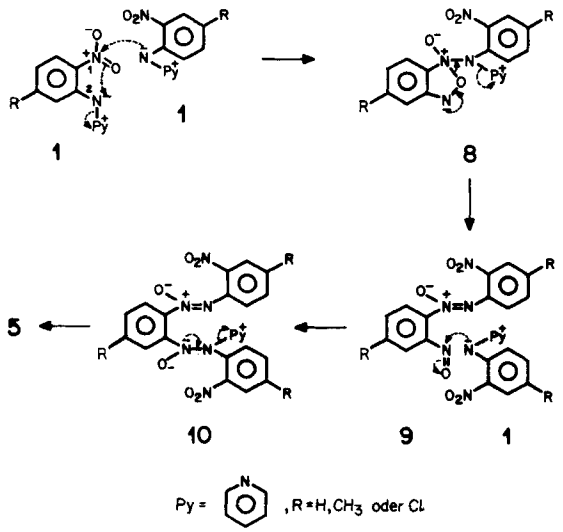
[2]) Benzofuroxan (**7**) war unter den Produkten der Thermolyse von **1a** nicht zu finden; auch soll bei der Thermolyse von **7** das Produkt **5a** nicht gebildet werden [1].

Tabelle. *360-MHz-^{1}H-NMR.-Signale von 1,2-Bis[(Z)-(2'-nitrophenyl)*-ONN-*azoxy]-benzol* (**5a**) *und 1,2-Bis[(Z)-(4'-methyl-2'-nitrophenyl)*-ONN-*azoxy]-4-methylbenzol* (**5b**)[a])

Verbindung	Lösungsmittel	H–C(3) H–C(6)	H–C(4) H–C(5)	H–C(3') H–C(3'')	H–C(4') H–C(4'')	H–C(5') H–C(5'')	H–C(6') H–C(6'')
5a (= **Ia**)	$CDCl_3$	8,15[b])	7,76[b])	8,15 (*d*×*d*) (8, 1,5)	7,48 (*d*×*d*×*d*) (8, 8, 1,5)	7,69 (*d*×*d*×*d*) (8, 8, 1,5)	7,43 (*d*×*d*) (8, 1,5)
5a (= **Ia**)	D_6-DMSO	8,15[b])	7,99[b])	8,20 (*d*×*d*) (8, 1,5)	7,88 (*d*×*d*×*d*) (8, 8, 1,5)	7,66 (*d*×*d*×*d*) (8, 8, 1,5)	7,46 (*d*×*d*) (8, 1,5)
5b (= **Ib**)	D_6D_6	7,73 (*d*) (1,5) 7,81 (*d*) (8)	1,64 (*s*)[c]) 6,47 (*d*×*d*) (8, 1,5)	7,41 (*d*) (1,5) 7,41 (*d*) (1,5)	1,66 (*s*)[d]) 1,66 (*s*)[d])	6,65 (*d*×*d*)[e]) (8, 1,5) 6,63 (*d*×*d*)[e]) (8, 1,5)	7,36 (*d*)[f]) (8) 7,33 (*d*)[f]) (8)

[a]) Die chemischen Verschiebungen (δ, $TMS_{int.} = 0$ ppm) und die Kopplungskonstanten in Klammern (Hz) wurden z.T. durch Entkopplungen ermittelt (s. exper. Teil). [b]) *AA'* bzw. *MM'*-Teil eines *AA'MM'*-Systems ($J_{AM} = J_{A'M'} = 8$ Hz; $J_{AM'} = J_{A'M} = 1{,}5$ Hz). [c]) CH_3–C(4). [d]) CH_3–C(4') und CH_3–C(4''). [e]) Zuordnung zu H–C(5') bzw. H–C(5'') oder umgekehrt. [f]) Zuordnung zu H–C(6') bzw. H–C(6'') oder umgekehrt.

Schema 4



eher durch nukleophile Angriffe des formal negativ geladenen Imid-N-Atoms von **1** (vgl. [7]) an zwei positiv polarisierte N-Zentren zustandekommen, zunächst an dasjenige einer Nitro- (in **1**) und dann einer Nitrosogruppe (in **9**). Die Übertragung eines O-Atoms von N(1) zu N(2)[3]) und die Ausbildung der beiden Azoxyfunktionen wird durch die Abspaltung von insgesamt drei Molekeln Pyridin (**1** + **1** → **8**, **8** → **9**, **10** → **5**) gefördert.

Dieses mechanistische Konzept ist im Einklang mit dem Befund, dass das *m*- bzw. das *p*-Isomere von **1** (d.h. *N*-(1-Pyridinio)-3- bzw. -4-nitroanilid) bei der Thermolyse ausser Pyridin nur *m*- bzw. *p*-Nitroanilin liefert [1]. Die vereinfachten Formulierungen in *Schema 4* sollen lediglich die Umbindungen plausibel machen, nicht aber deren Reihenfolge oder Schlüsse über Zwischenprodukte implizieren.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Siehe [8].

2. Thermolyse der *N*-(1-Pyridinio)-2-nitroanilide 1. – 2.2. *1,2-Bis[(Z)-(2'-nitrophenyl)*-ONN-*azoxy]-benzol* (**5a**). Eine Probe von 108 mg (0,50 mmol) **1a**, bereitet nach [9], wurde unter Rückfluss zum Schmelzen erhitzt und 2 Std. unter Rühren auf 145–150° gehalten. Durch Filtration einer Suspension des schwarzen Reaktionsgemisches in $CHCl_3$/Hexan 1:1 über wenig Kieselgel und anschliessende Chromatographie auf einer Lobar-A Säule *(Merck)* in $CHCl_3$/Hexan 2:1 wurden nach Eindampfen der Hauptfraktion und Versetzen mit Äther 33 mg (48%) **5a** als beige Schuppen, Smp. 125–130° erhalten; analytische DC. (Kieselgel, Pentan/Äther 1:1): Rf 0,30. Aus der Ätherlösung resultierte nach Eindampfen 6 mg (9%) 2-Nitroanilin, Smp. 70–72,5° ([10]: 71,5°). Zur Analyse wurde das rohe **5a** 2mal aus

[3]) Thermisch hervorgerufene intramolekulare Wanderungen eines O-Atoms von einem N-Atom auf ein anderes sind unseres Wissens noch nicht beobachtet worden.

C_2H_5OH umkristallisiert: 18 mg (26%) **5a**, beige Schuppen, Smp. 131,9–132,7° ([1]: 132–133°). – UV. und IR. identisch mit den Angaben in [1]. Gelegentlich kristallisierte aus C_5H_5OH eine zweite kristalline Modifikation von **5a**, Smp. 145,5–146,5°. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich im Fingerprintbereich der IR.-Spektren in fester Phase, jedoch nicht in ihren ^{1}H-NMR.-Spektren. Kristallisation der ersten Modifikation aus C_5H_5OH nach Animpfen mit der zweiten Modifikation ergab Smp. 146°. – ^{1}H-NMR. (360 MHz, $CDCl_3$): für die Signale siehe *Tabelle*. – Einstrahlen bei 8,15 (H–C(3), H–C(6), H–C(3′) und H–C(3″)) ergab: 7,76 (*s*, H–C(4) und H–C(5)); 7,48 (*d*×*d*, J = 8 und 1,5, H–C(4′) und H–C(4″)). – Einstrahlen bei 7,76 (H–C(4) und H–C(5)) ergab: 8,15 (*s*, (H–C(3) und H–C(6)); 8,15 (*d*×*d*, J = 8 und 1,5, H–C(3′) und H–C(3″)). – Einstrahlen bei 7,69 (H–C(5′) und H–C(5″)) ergab: 7,48 (*d*×*d*, J = 8 und 1,5, H–C(4′) und H–C(4″)); 7,43 (*d*, J = 1,5, H–C(6′) und H–C(6″)). – ^{13}C-NMR. (25,2 MHz, $CDCl_3$): 142,7 (*s*), 141,8 (*s*), 138,1 (*s*) im Intensitätsverhältnis von *ca.* 1:1:1 (C(1), C(2), C(1′), C(1″), C(2′) und C(2″)); 134,3 (*d*), 132,2 (*d*), 128,6 (*d*), 125,7 (*d*), 125,0 (*d*), 124,3 (*d*) im Verhältnis von *ca.* 1:1:1:1:1:1 (C(3), C(4), C(5), C(6), C(3′), C(3″), C(4′), C(4″), C(5′), C(5″), C(6′) und C(6″)). – ^{1}H-NMR. (360 MHz, D_6-DMSO): für die Signale siehe *Tabelle*. – MS.: 392/3 (M – O); 378/0,5 (M – NO); 362/14 (M – NO_2); 272/20; 270/36; 257/33; 256/99; 241/22; 240/31; 196/18; 182/15; 179/14; 168/15; 167/14; 166/58; 150/70; 140/12; 139/15; 136/12; 122/20; 106/78; 94/25; 93/20; 92/61; 90/13; 78/74; 77/27; 76/38; 65/15; 64/67; 63/39; 53/24; 52/27; 51/100; 50/34.

2.2. *1,2-Bis[(Z)-(4′-methyl-2′-nitrophenyl)*-ONN-*azoxy]-4-methylbenzol* (**5b**). Wie in 2.1 wurden 229 mg (1,0 mmol) **1b** [9] geschmolzen und 2 Std. auf 145–150° erhitzt. Das Gemisch wurde chromatographisch in Pentan/Äther 1:1 aufgetrennt. Aus einer farblosen Fraktion wurden nach Versetzen mit Äther 24 mg (16%) **5b** als beige Schuppen, Smp. 166–168°, erhalten; analytische DC. (Kieselgel Pentan/Äther 1:1): Rf 0,32. Umkristallisation aus C_2H_5OH ergab 21 mg (14%) **5b** in beigen Schuppen, Smp. 168–169,5° ([1]: 168–169°). – UV. (C_2H_5OH): 323/9100; 251/19000 (*S.*). – IR. ($CHCl_3$): 3020*w* br.; 2930*w*; 2860*w* br.; 1615*m*; 1570*m*; 1530*s* br.; 1480*s* br.; 1400*m*; 1350*s*; 1295*m*; 1140*m*; 820*m*. – ^{1}H-NMR. (360 MHz, C_6D_6): für die Signale siehe *Tabelle*. Einstrahlen bei 7,81 (H–C(6)) ergab: 6,47 (br. *s*, H–C(5)). – Einstrahlen bei 6,64 (H–C(5′) und H–C(5″)) ergab: 7,41 (*s*, H–C(3′) und H–C(3″)); 7,36 und 7,33 (2 *s*, H–C(6′) und H–C(6″)). – Einstrahlen bei 1,65 (CH_3–C(4), CH_3–C(4′) und CH_3–C(4″)) ergab: 7,73 (*d*, J = 1,5, H–C(3)); 7,41 (*d*, J = 1,5, H–C(3′) und H–C(3″)); 6,65 und 6,63 (je *d*×*d*, je J = 8 und 1,5, H–C(5′) und H–C(5″)); 6,47 (*d*×*d*, J = 8 und 1,5, H–C(5)). – MS.: 450/2 (M); 434/4 (M – O); 420/0,5 (M – NO); 404/17 (M – NO_2); 300/13; 298/14; 285/31; 284/75; 269/19; 268/37; 224/11; 210/12; 207/12; 195/13; 180/20; 164/48; 152/10; 120/67; 107/13; 105/16; 92/34; 91/19; 90/13; 89/25; 78/54; 77/31; 66/20; 65/100; 64/12; 63/15; 53/30; 52/21; 51/22.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *Y. Tamura, N. Tsujimoto, M. Ikeda & K. Tomita*, Abstr. Third Intern. Congress Heterocycl. Chem., Tohoku University, Sendai, Japan 1971, S. 252.

[2] *S. Oae, N. Tsujimoto & A. Nakanishi*, Bull. Chem. Soc. Jpn. *46*, 535 (1973).

[3] *C. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, Chem. Commun. *1980*, 1197.

[4] *K.G. Taylor & T. Riehl*, J. Am. Chem. Soc. *94*, 250 (1972).

[5] *H.J. Bieri, R. Prewo, H. Hilpert, L. Hoesch & A.S. Dreiding*, in Vorbereitung.

[6] *W. Meigen & W. Normann*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. *33*, 2711 (1900); *A.G. Green & F.M. Rowe*, J. Chem. Soc. *101*, 2443 (1912); *P.A.S. Smith & J.H. Boyer*, Org. Synthesis *31*, 14 (1951); *J.H. Boyer & F.C. Canter*, Chem. Rev. *1954*, 1; *J.I.G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R.K. Mackie & R.J.G. Searle*, J. Chem. Soc. *1965*, 4831.

[7] *H.-J. Timpe*, Z. Chem. *12*, 250 (1972); *W.J. McKillip, E.A. Sedor, B.M. Culbertson & S. Wawzonek*, Chem. Rev. *1973*, 255.

[8] *L. Hoesch*, Helv. Chim. Acta *64*, 38 (1981).

[9] *Y. Tamura, N. Tsujimoto & M. Uchimura*, Yakugaku Zasshi *91*, 72 (1971).

[10] Handbook of Chemistry and Physics, C-111, (1975–76).