

1.3-ADDITIONEN DER NITRONE AN CARBONESTER
DER ACETYLENREIHE

Rolf Huisgen und Helmut Seidl

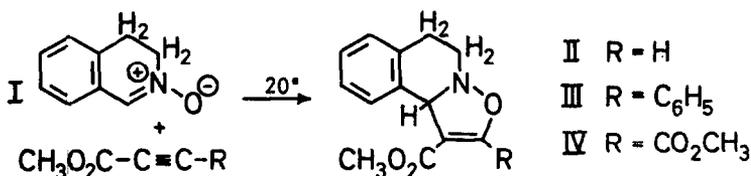
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 7 October 1963)

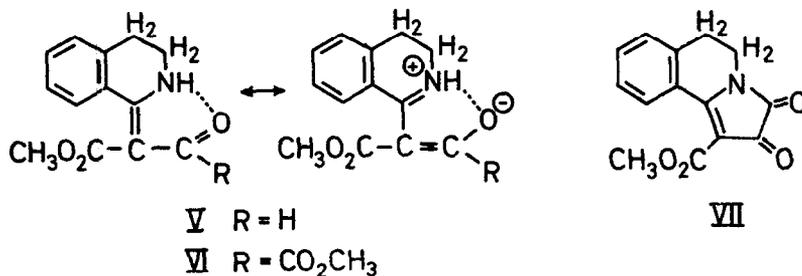
DIE 1.3-Dipolare Addition der Nitrone an Alkene bietet einen ergiebigen Weg zu Isoxazolidinen (1-3). Die Anlagerungen des C-Phenyl-N-methyl-nitrons an Propiolsäure-methylester oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Toluol bei 85° vollziehen sich mit RG-Konstanten, die 4.5 bzw. 79 mal größer sind als die der Addition an Acrylsäure- oder Fumarsäureester. Die Isolierung definierter Addukte begegnete zunächst erheblichen Schwierigkeiten.

Wenn man das 3.4-Dihydroisochinolin-N-oxyd (I) in DMF bei Raumtemperatur langsam mit 1 Moläquiv. Propiolsäure-methylester versetzt, läßt sich das farblose, kristalline thermolabile Primäraddukt II in 83-proz. Ausbeute fassen. Bei 1628/cm liegt die CC-Valenzschwingung des Enoläthers, bei 1705/cm die Carbonylbande des α,β -ungesättigten Carbonesters, der in β -Stellung einen elektronenliefernden Substituenten trägt. Daß die mit Wasserstoff und Raney-Nickel erhaltene Tetrahydrobase nicht den γ -Lactamring schließt, spricht ebenfalls für die Orientierung gemäß II. Eine weitere Stütze bietet das NMR-Spektrum, das für das tertiäre H ein Singulett

bei 4.42 τ aufweist.



Δ^4 -Isoxazoline sind bisher nicht bekannt; beim Versuch ihrer Darstellung erhielt man β -Keto-azomethine als Ringöffnungsprodukte (4). Das bietet den Schlüssel zum Verständnis der exothermen Isomerisierung, die II in siedendem Essigester erleidet. Das orangefarbene Isomere V zeigt das Ester-carbonyl bei 1645/cm, also in Konjugation mit der N-Funktion. Das Bandenpaar bei 1560 und 1580/cm ist wohl der CO- und CC-Bindung des Enolat-Ions im wasserlöslichen V zuzuschreiben.



Auch aus I und Phenylpropionsäureester lassen sich 69% des farblosen Primäraddukts fassen, dessen Esterbande bei 1672/cm für III spricht. Dagegen schließt sich an die Addition des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters an I schon bei 20° eine Isomerisierung von IV zu VI mit nachfolgender Methanol-Abspaltung zu 39% der roten Kristalle des Pyrazolindions VII an. Die 3 Carbonylschwingungen bei 1687, 1720 und 1752/cm

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/5346601>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/5346601>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)