

# Darstellung von 3,5-Diphenylisoxazol (1)

## Präparat 8 und

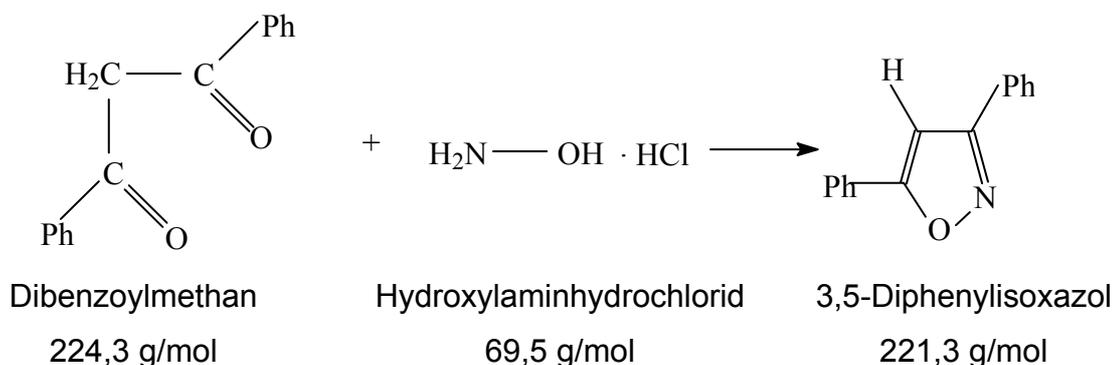
## Versuch der Umsetzung zu 2,5-Diphenyloxazol (1)

## Präparat 13

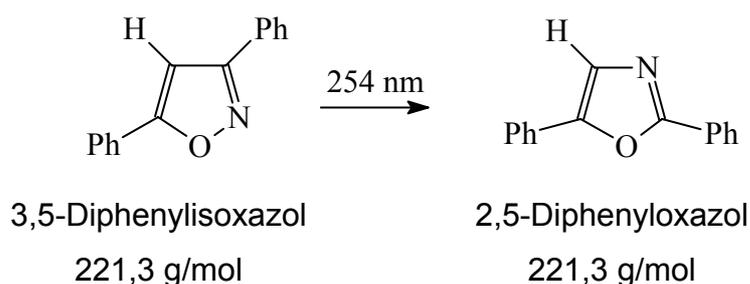
- 1. Reaktionstyp:** (a) Cyclokondensation von 1,3-Diketonen mit Hydroxylaminhydrochlorid  
(b) photochemische Heterocyclen-Isomerisierung

### 2. Reaktionsgleichung:

(a)



(b)



R- und S-Sätze der im Versuch verwendeten und entstehenden Chemikalien:

1. Ethanol

– F (leichtentzündlich)

– R 11

– S 7-16

2. Hydroxylaminhydrochlorid

– Xn (gesundheitsschädlich), N (umweltgefährlich)

– R 22-36/38-43-48/22-50

– S 22-24-37-61

### 3. 3,5-Diphenylisoxazol

– Es fanden sich keine Angaben, so daß vorsichtshalber von der Gefährlichkeit des Stoffes ausgegangen worden ist, R 22/23/24/25

### 4. Ether

– F+ (hochentzündlich)

– R 12-19

– S 9-16-29-33

## **3. Durchführung der Reaktion:**

### 3.1. Berechnung des Ansatzes

(a) Bei der Wahl des Ansatzes war die im vorangegangenen Versuch erzielte Ausbeute von 8,9 g Dibenzoylmethan der begrenzende Faktor. Bei einer Ausbeute von 80% (1) konnten nur noch 7 g Isoxazol hergestellt werden. Dazu mußten die folgenden Stoffmengen und -massen eingesetzt werden:

40 mmol Dibenzoylmethan  $\Rightarrow$  8,9 g

79 mmol Hydroxylaminhydrochlorid  $\Rightarrow$  5,5 g

Als Lösungsmittel wurden 80 ml Ethanol und 12 ml Wasser benötigt.

(b) Der im Tietze-Eicher angegebene Ansatz wurde um den Faktor 1,75 größer gewählt, weil der zur Verfügung stehende Photoreaktor ca. 530 ml Flüssigkeit (Ether) aufnehmen konnte (statt den vorgeschriebenen 300 ml der Vorschrift). Eingesetzt worden sind also: 3,15 mmol 3,5-Diphenylisoxazol  $\Rightarrow$  0,7 g

### 3.2. Durchführung

(a) In einem 250-ml-Zweihalsrundkolben wurden 8,9 g (40 mmol) Dibenzoylmethan in 80 ml Ethanol gelöst und die Lösung von 5,5 g (79 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 12 ml Wasser zugegeben. Nach der Zugabe von vier Tropfen konzentrierter NaOH-Lösung wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt.

Nachdem sich das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt hatte, wurden die entstandenen Kristalle mit einem Büchnertrichter abgesaugt und aus ca. 160 ml Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:            8,75 g 3,5-Diphenylisoxazol        =        100%  
                           6,6 g 3,5-Diphenylisoxazol        =        75% (Literatur: 80% (1))

(b) Der für die Reaktion als Lösungsmittel benötigte Ether wurde getrocknet. In 530 ml Ether wurden 0,7 g (3,15 mmol) 3,5-Diphenylisoxazol gelöst und diese Lösung in den Photoreaktor gefüllt, durch die Lösung wurde ein konstanter Stickstoffstrom geleitet. Zwei Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit einer Wellenlänge von 254 nm bei Raumtemperatur bestrahlt, die in der Vorschrift angegebene UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion fand aufgrund fehlender Möglichkeiten nicht statt. Nach den zwei Stunden im Reaktor wurde der Ether abrotiert und ein öli-ger Rückstand sollte zurückbleiben, der säulenchromatographisch aufgearbeitet werden sollte. Dazu kam es nicht, weil während des Abrotierens schon weiße Isoxazol-Kristalle ausfielen und selbst nach vollständigem Abdampfen des Ethers kein gelbes Öl zurückblieb, sondern nur die eingesetzten weißen Kristalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 140 °C als saubere 3,5-Diphenylisoxazol-Kristalle identifizieren ließen.

Der Versuch ist noch ein zweites Mal durchgeführt worden, wobei die Bestrahlungszeit fast sechs Stunden betrug, doch das Ergebnis war dasselbe: wieder blieben nach vollständigem Abdampfen des Ethers nur weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 140 °C zurück. Diesmal wurden die Kristalle gewogen und ergaben 0,68g. Es wurde keine Ausbeute erzielt.

#### **4. Physikalische Daten des Produktes**

(a) 3,5-Diphenylisoxazol	Fp. in °C	
	Literaturwert:	139-140
	exp. erm. Wert	140
(b) 2,5-Diphenyloxazol		---

## 5. Spektrenauswertung

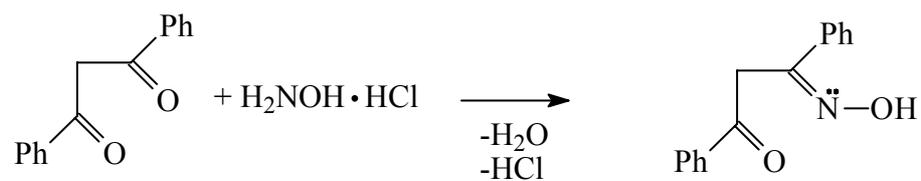
Vom 3,5-Diphenylisoxazol konnte kein Vergleichs-IR-Spektrum in der Literatur gefunden werden; Banden des aufgenommenen Spektrums werden im Folgenden genannt.

Nr.	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Schwingungsart
1	3100	Ar-H im Phenylring	C-H-Valenzschwingung
2	3040	Ar-H im Isoxazol	C-H-Valenzschwingung
3	1600, 1580, 1550	C=C (aromatisch) C=N (konj.)	C=C-Valenzschwingung C=N-Valenzschwingung
4	755	5 benachbarte aromatische H-Atome	C-H-Deformationsschwingung
5	685	5 benachbarte aromatische H-Atome	C-H-Deformationsschwingung

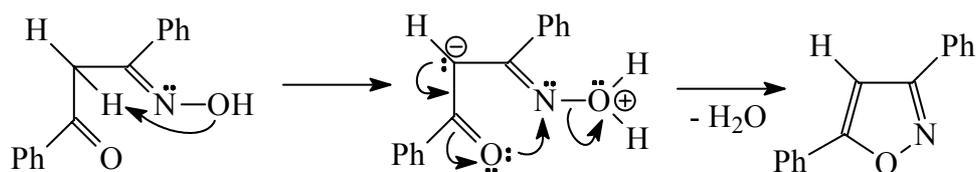
## 6. Mechanismus

(a) Die in Versuch 8 erfolgte Cyclokondensation des Dibenzoylmethans mit dem Hydroxylaminhydrochlorid läuft nach dem folgenden Mechanismus ab:

Im ersten Schritt kommt es zu einer Kondensation der einen Carbonyl-Funktion des Dibenzoylmethans mit dem Hydroxylaminhydrochlorid, wodurch ein Oxim entsteht:

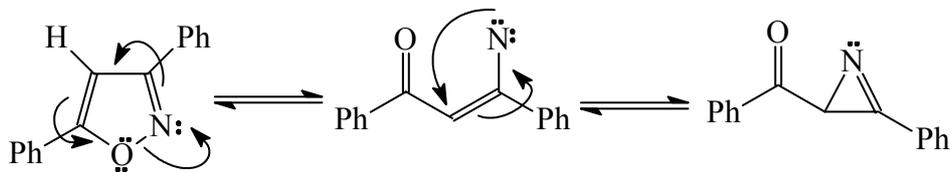


Der zweite Schritt der Reaktion ist die eigentliche Cyclokondensation. Durch Umklappen der Elektronenpaare bildet sich der fünfgliedrige Heterocyclus unter Umlagerung eines Protons und der abschließenden Abspaltung von Wasser:



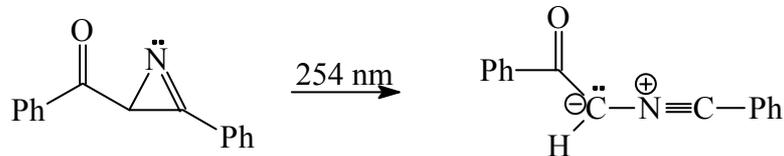
(b) Die photochemische Heterocyclen-Transformation von Isoxazol- zum Oxazol-Gerüst sollte nach dem folgenden Mechanismus ablaufen (2):

Als einleitender Schritt der Umwandlung wird durch die Energie des eingestrahlichten Lichtes die N-O-Bindung des Isoxazol-Gerüsts gespalten, die entstehende Verbindung, ein Nitren, reagiert aber sofort weiter zum 2-Phenyl-3-benzoyl-1-azirin, einer isolierbaren Zwischenstufe:

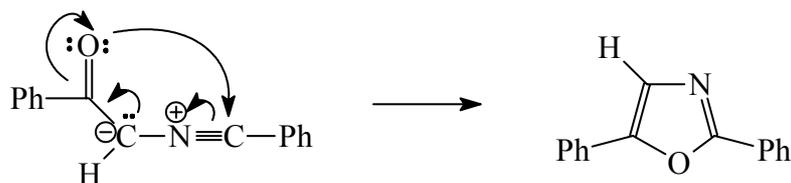


Von dieser Verbindung ausgehend kommt es stark auf die Wellenlänge des einwirkenden Lichtes an, in welche Richtung die Reaktion fortläuft. Licht der Wellenlänge 3340 Angström (334 nm) würde eine Rückreaktion unter Umkehrung des ersten Reaktionsschrittes bewirken. Bei eingestrahlttem Licht einer Wellenlänge von 2537 Angström (254 nm) entsteht Oxazol über die folgenden Schritte:

Zunächst wird die C-C-Bindung gespalten; dies führt zur Bildung eines Carbonylnitrylids:



Von diesem Ylid ausgehend entsteht durch eine 1,5-dipolare Cyclisierung der Oxazol-Ring:



## 7. Abfallentsorgung

- Das Reaktionsgemisch, aus dem die Isoxazol-Kristalle abgesaugt worden sind, wurde im Abfallbehälter „halogenierte Kohlenwasserstoffe“ entsorgt.
- Der zum Umkristallisieren benötigte Alkohol wurde im Abfallbehälter „Kohlenwasserstoffe, halogenfrei“ entsorgt, ebenso wie der im folgenden Versuch abrotierte Ether

## **8. Literatur**

- (1) L.F.Tietze, Th.Eicher, Reaktionen und Synthesen, Thieme Verlag 1981, Stuttgart, M-11a und -M-11b, S. 299-300
- (2) E.C.Taylor, I.J.Turchi, Chemical Reviews 1979, 79. Ausgabe S. 181 ff.