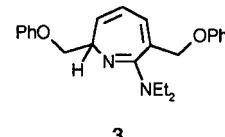
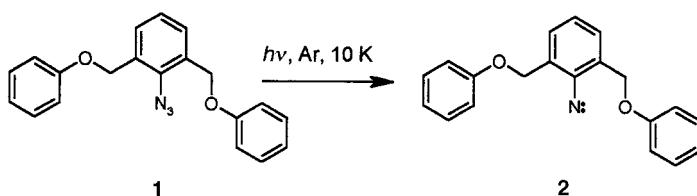


- [16] Beispiele: C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16195.  
[17] Amsterdam Density Functional (ADF), Version 2.3.0, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam; G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84.  
[18] MOLPRO 96.4 ist ein Ab-initio-Programmpaket, geschrieben von H.-J. Werner und P. J. Knowles, mit Beiträgen von J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone und P. R. Taylor.  
[19] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535.  
[20] H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marcalo, A. Pires de Matos, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 891.  
[21] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6769.



Schema 1.

schwachen Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums, die sich bis 530 nm erstreckt, und scharfen Banden bei 398, 296 und 288 nm (Abbildung 1). Auch das IR-Spektrum von **2**

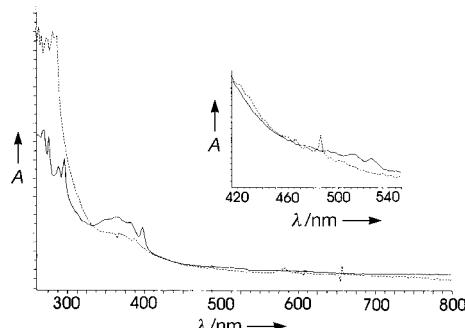


Abbildung 1. Durchgehende Linie: UV-Spektrum von **2**, erhalten durch Photolyse (315 nm, 5 min) von **1** in Ar-Matrix, 10 K. Gestrichelte Linie: UV-Spektrum, erhalten nach Photolyse (320 nm, 5 min) von **1** in MTHF-Glas, 77 K. Kleine Abbildung: Ausschnittsvergrößerung, Bereich 420–540 nm. Das bei 77 K in MTHF erhaltene Spektrum weist einige scharfe Absorptionen auf, die durch Lichtstreuung entstanden sind und daher Artefakte sind.

weist keine Banden auf, die für mögliche Umlagerungsprodukte typisch wären;<sup>[7]</sup> es sind beispielsweise keine Banden bei ca. 1890 cm<sup>-1</sup> (typisch für Didehydroazepine<sup>[2]</sup>) im Spektrum vorhanden. Die Photolyse von **1** ist anfangs sehr effizient, aber bereits nach einigen Minuten findet aufgrund der Filterwirkung von **2** kaum ein Umsatz mehr statt. Das Triplett-Nitren **2** ist photochemisch bei 10 K so gut wie stabil.<sup>[8]</sup> Im Unterschied zur beobachteten Stabilität bei 10 K wird **2** nur in sehr geringen Mengen gebildet, wenn **1** bei 77 K in einem 2-Methyltetrahydrofuran(MTHF)-Glas bestrahlt wird. Im UV/Vis-Spektrum des Photolysats ist die charakteristische breite Bande von **2** mit Maxima bei 512 und 526 nm nicht zu erkennen (Abbildung 1), und auch im ESR-Spektrum weist der Triplett-Übergang bei 6705 G (*g* = 1.0145) nur eine sehr geringe Intensität auf.<sup>[9]</sup>

Die Photolyse (320 nm, 60 min) von **1** in CH<sub>3</sub>CN/Diethylamin (9/1) führte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur Isolierung eines gelben Produkts in ca. 55 % Ausbeute. Eine massenspektrometrische Analyse deutete darauf hin, daß das erwartete Azepin **3** nicht

## Photochemie von *ortho*-Phenoxy-methyl-substituierten Azidobenzolen: eine neuartige Nitrenumlagerung auf dem Weg zu isolierbaren Iminochinonmethiden?\*\*

Götz Bucher\* und Hans-Gert Korth

Arylazide weisen eine faszinierende, komplexe Photochemie auf, die erst in jüngster Zeit im Detail aufgeklärt werden konnte.<sup>[1–5]</sup> Als primäres Reaktionsintermediat wird das Singulett-Nitren gebildet, welches in nachfolgenden Konkurrenzreaktionen entweder via Addition an eine benachbarte C=C-Bindung des Arens nebst Ringaufweitung zum Didehydroazepin abreagiert<sup>[1, 2]</sup> oder durch Intersystem Crossing (ISC) zum energetisch niedriger liegenden Triplett-Nitren relaxiert. Die Effizienz der Spinumkehr hängt unter anderem von der Temperatur und von der Substitution des Arens ab, wobei bei tiefen Temperaturen das ISC bevorzugt wird. 2,6-Bisubstitution erschwert die Addition des Nitrens an die benachbarte C=C-Bindung aus sterischen Gründen.<sup>[6]</sup> Ist nur eine *ortho*-Position substituiert, findet die Addition des Nitrens normalerweise an die dem Substituenten abgewandte Bindung statt.<sup>[6]</sup>

Im Rahmen eigener Untersuchungen an *ortho*-substituierten Arylaziden haben wir das 2,6-Bis(phenoxy-methyl)-1-azidobenzol **1** synthetisiert und seine Photochemie durch Produktanalyse und Matrixisolation untersucht.

Wird **1** in einer Argonmatrix bei 10 K bestrahlt, so entsteht das neue Produkt **2** (Schema 1). Das UV/Vis-Spektrum von **2** (Ar, 10 K) ist typisch für ein Triplett-Arylnitren mit einer

[\*] Dr. G. Bucher

Lehrstuhl OC II der Universität  
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum  
Fax: (+49) 234-709-4353  
E-mail: goetz.bucher@orch.ruhr-uni-bochum.de

Dr. H.-G. Korth  
Fachbereich 8 – Chemie  
Universität – Gesamthochschule Essen

[\*\*] G. B. dankt W. Sander für die Unterstützung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

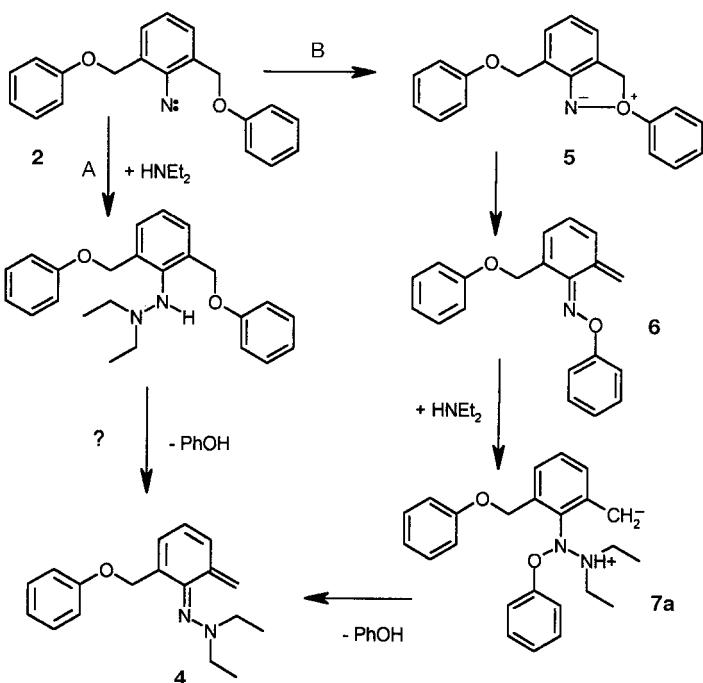
gebildet worden war. Die Auswertung der spektroskopischen Daten ergab vielmehr, daß das *syn*-Isomer des 6-*exo*-Methylen-2-phenoxyethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on-N,N-diethylhydrazons **4** entstanden war (Tabelle 1). Besondere diagnostische Bedeutung kam bei der Strukturaufklärung den Signalen bei  $\delta^{(13)\text{C}} = 113.093$  sowie  $\delta^{(1\text{H})} = 4.9369$  (dd, 1H) und 4.9105 (d, 1H) zu. Aus ihrer Lage und der Tatsache, daß ein GRAD-HMQC-Experiment Kreuzpeaks zwischen den genannten  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Signalen zeigte, ergab sich eindeutig das Vorhandensein einer *exo*-Methylengruppe. Die *syn*-Positionierung der Diethylaminogruppe (relativ zur *exo*-Methylengruppe) ließ sich aus einem NOESY-NMR-Experiment ableiten.

Tabelle 1. NMR-Daten von **4**.

$\delta^{(13)\text{C}}$	Zuordnung <sup>[a,b]</sup>	koppelt mit <sup>[a,b]</sup>	$\delta^{(1\text{H})}$	Integral, Multiplizität	$J$ [Hz]
12.730	C14	H11	1.1033	6H, t	7.00
42.704	C13	H10	3.4504	4H, q	7.00
72.288	C5	H4	4.6722	2H, s	—
105.658	C7	H5	5.8169	1H, d	$J_{5,6} = 6.52$
113.093	C12	H8	4.9369	1H, d (dd?)	$J_{8,9} = 1.2$
		H9	4.9105	1H, d (klein)	
115.168	C3	H3	6.9596	2H, d	$J_{2,3} = 7.52$
117.898	C9	H7	5.7774	1H, d	$J_{6,7} = 10.04$
120.399	C1	H1	6.8875	1H, t	$J_{1,2} = 7.16$
129.178	C2	H2	7.2287	2H, dd	$J_{2,3} = 7.52$
129.532	C8	H6	6.2007	1H, dd	$J_{3,6} = 6.54$ , $J_{6,7} = 10.04$
136.573	C10	—	—	—	—
148.484	C6	—	—	—	—
149.017	C11	—	—	—	—
159.081	C4	—	—	—	—

[a] Basierend auf GRAD-HMQC-, COSY- und NOESY-NMR-Untersuchungen. [b] Die Numerierung der Kohlenstoffatome ist so gewählt, daß die Zählung in der 4-Position des Phenoxysubstituenten beginnt und weiter im Uhrzeigersinn im Molekül fortgeführt wird (siehe Schema 2). So ist C5 das benzylike Kohlenstoffatom, C11 das Imino-Kohlenstoffatom und C12 das Kohlenstoffatom der *exo*-Methylengruppe. Die Numerierung der Wasserstoffatome ist analog.

Das Iminochinonmethid **4** ist ein überraschendes Produkt, dessen Bildung die Abspaltung von Phenol voraussetzt. Zwei mögliche Mechanismen für seine Bildung sollen kurz diskutiert werden (Schema 2). In Mechanismus A fände eine Insertion des Singulettnitrens in die N-H-Bindung des Diethylamins statt. In einem zweiten Schritt würde dann Phenol abgespalten. Dagegen ist in erster Linie einzuwenden, daß **4** nahezu als einziges Produkt entsteht. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, welches nach kurzer Bestrahlungszeit von der nicht aufgearbeiteten Photolysemischung aufgenommen wird, zeigt im wesentlichen nur die Signale von **1** und **4**. Somit müßte das intermediäre Hydazinderivat unter den Photolysebedingungen eine weitaus kürzere Lebensdauer als **1** aufweisen, was unwahrscheinlich erscheint.<sup>[10]</sup> Als weiteres Argument gegen Mechanismus A läßt sich anführen, daß Arylnitrene im ersten angeregten Singulettzustand wegen des offensichaligen Charakters ( $\sigma_1\pi_1$ ) zwar eine hohe Reaktivität in bezug auf eine intramolekulare Umlagerung aufweisen, jedoch (mit Ausnahme der reaktiven perfluorierten Nitrene) schwierig intermolekular abzufangen sind.<sup>[11]</sup> Die Photolyse einer Reihe von

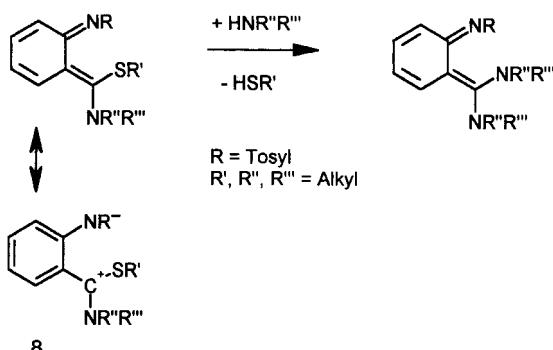


Schema 2. Zwei Wege zur Bildung von **4**.

2-Alkyl-substituierten Arylaziden in reinem Diethylamin führte nicht zur Bildung von Hydazinderivaten,<sup>[12]</sup> und deshalb erscheint eine solche Reaktion im Fall der photochemischen Reaktion von **1** sehr unwahrscheinlich.

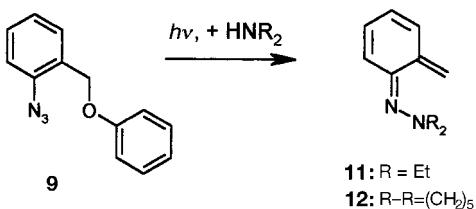
In Mechanismus B wird zunächst das Oxonium-Ylid **5** gebildet (dieses kann auch nur ein Übergangszustand sein), welches zum Oxim **6** geöffnet wird. Das Oxim **6** reagiert mit Diethylamin über das Betain **7a** und unter Abspaltung von Phenol zu **4**. Alternativ könnte die Reaktion auch über das Aminal **7b** oder das Hydroxylamin **7c** verlaufen. Die Variante über **7a** wurde bereits beschrieben: Die Umsetzung von Iminochinonmethiden des Typs **8** mit sekundären Aminen verläuft wahrscheinlich gleichfalls über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Schema 3).<sup>[13]</sup> Allerdings befindet sich in diesem Fall die negative Ladung im Betain am Stickstoffatom, die zusätzlich über die elektronenziehende Tosylgruppe stabilisiert wird. Die Bildung von **7c** scheint am plausibelsten zu sein. Allerdings ist hier zu fragen, warum **7c** so bereitwillig Phenol abspalten sollte.

Der erste angeregte Singulettzustand des Nitrens **2** weist schon bei 77 K (in Abwesenheit sekundärer Amine) eine ungewöhnlich hohe Reaktivität auf. Dies offenbart sich auch darin, daß eine Phenoxyethylgruppe in *ortho*-Position zum Nitrenzentrum ausreicht, um die Bildung von Iminochinonmethiden zu ermöglichen. Die Photolyse des Azids **9** in Gegenwart von Diethylamin oder Piperidin führt zur Bildung der entsprechenden chinoiden Verbindungen **10**



Schema 3. Umsetzung von **8** nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

und **11**, die in ca. 50 % Ausbeute isoliert wurden (Schema 4). Der Befund, daß Azepine auch in diesem Fall nicht die dominierenden Produkte sind, spricht für eine Nitrenumlagerung, die eine noch geringere Barriere aufweist als die extrem leicht ablaufende Ringaufweitung zu Didehydroazepinen.



Schema 4.

Die Iminochinonmethide **4**, **10** und **11** sind isolierbare Verbindungen von überraschend hoher Stabilität (ihre Halbwertszeiten in Substanz betragen ca. 24 h bei Raumtemperatur und mehrere Wochen bei –18 °C). Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als bislang keine Iminochinonmethide, die an der *exo*-Methylengruppe unsubstituiert sind, bekannt waren. Verbindungen dieser Art waren bisher nur in Tieftemperaturmatrices charakterisiert worden,<sup>[14, 15]</sup> oder sie konnten in Lösung durch Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden.<sup>[16]</sup> Die oben bereits erwähnten Verbindungen **8** tragen sowohl Donorsubstituenten an der *exo*-Methylengruppe als auch eine Tosylgruppe als Akzeptorsubstituent am Iminostickstoff, so daß eine Push-Pull-Stabilisierung erfolgt.<sup>[13]</sup> Im Gegensatz hierzu tragen die Verbindungen **4**, **10** und **11** lediglich einen Donorsubstituenten am Iminostickstoff und sind sonst nur durch sterische Abschirmung durch die *syn*-ständige Dialkylaminogruppe stabilisiert.

### Experimentelles

Allgemeines: Sämtliche NMR-Spektren wurden bei einer Meßfrequenz von 400 MHz in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen. Die Anlage zur Matrixisolation ist bereits beschrieben worden.<sup>[17]</sup> Photolyse in MTHF-Gläsern bei 77 K wurden mit sorgfältig entgasten Proben vorgenommen. Die Azide **1** und **9** wurden aus den entsprechenden Anilinderivaten durch Diazotierung und nachfolgende Umsetzung mit NaN<sub>3</sub> erhalten.

Synthese von **4** (analog **10**, **11**): Eine Lösung von 50 mg **1** in 40 mL CH<sub>3</sub>CN/HNEt<sub>2</sub> (9/1) wurde 15 min mit Ar gespült und dann 60 min mit  $\lambda = 320$  nm (Quarzgefäß, Photoreaktor 400 mit UV-Strahler 320 nm, Fa. Gräntzel, Karlsruhe) belichtet. Dann wurde vom Lösungsmittel abgetrennt, der

Rückstand mit Petrolether 60–80 extrahiert, und der Extrakt durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch, Laufmittel Petrolether(60–80)/Triethylamin, 98/2) aufgearbeitet. Das Iminochinonmethid **4** wurde als erste, gelbe Fraktion erhalten. Zusätzlich wurde nichtumgesetztes **1** (20 mg) reisoliert. Ausbeute an **4**: 17 mg (55 % bezogen auf umgesetztes Edukt). UV (in CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 299 (16475), 279 (17500), 272 (17675), 222 (51700), 198 (51875); MS: *m/z*: 282 [M<sup>+</sup>], 189 (M<sup>+</sup> – PhO), 118, 110, 91, 65; HR-MS: ber.: 282.173214; gef.: 282.173401; IR (Film):  $\nu$  = 2975 (m), 2933 (m), 1601 (s), 1562 (vs), 1524 (vs), 1498 (s), 1460 (m), 1429 (m), 1363 (m), 1295 (m), 1246 (m), 1220 (m), 1132 (m), 1080 (w), 1052 (w), 753 cm<sup>–1</sup> (s).

**10:** <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 149.4886, 141.2475, 136.7158, 118.5160, 113.0524, 108.9593, 42.5190, 12.6428; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.049 (d, 1H), 6.204 (dd, 1H), 5.794 (d, 1H), 5.535 (,,t“, 1H), 4.933 (s, 1H), 4.909 (s, 1H), 3.447 (q, 4H), 1.108 (t, 6H); IR (Film):  $\nu$  = 2976 (s), 2936 (s), 2873 (m), 1642 (w), 1591 (m), 1554 (vs), 1512 (vs), 1460 (m), 1429 (s), 1380 (m), 1363 (s), 1322 (m), 1297 (s), 1276 (w), 1232 (vw), 1137 (w), 1079 (s), 1011 (w), 901 (w), 783 (w), 732 (w), 683 cm<sup>–1</sup> (m); MS: *m/z*: 176 [M<sup>+</sup>], 161, 147, 133, 120, 104, 94, 78, 65, 51.

**11:** <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 150.2926, 141.1013, 136.2956, 119.1373, 113.3631, 109.5806, 46.6121, 25.4521, 24.7395; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.985 (d, 1H), 6.191 (dd, 1H), 5.779 (d, 1H), 5.542 (dd, 1H), 4.939 (dd, 1H), 4.898 (dd?, 1H), 3.558 (t, 4H), 1.60 (m, 2H), 1.53 (m, 4H); IR (Film):  $\nu$  = 3013 (w), 2935 (s), 2855 (m), 1638 (w), 1590 (m), 1557 (vs), 1511 (vs), 1440 (s), 1368 (m), 1299 (s), 1280 (s), 1258 (w), 1238 (w), 1209 (s), 1130 (m), 1084 (m), 1062 (w), 1023 (m), 937 (w), 900 (m), 853 (w), 794 (w), 731 (w), 684 cm<sup>–1</sup> (w); MS: *m/z*: 188 [M<sup>+</sup>], 173, 159, 145, 131, 119, 104, 79, 51, 41.

Eingegangen am 29. Juli 1998 [Z 12218]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 215–218

**Stichwörter:** Iminochinonmethide • Matrixisolation • Nitrene • Umlagerungen

- [1] E. Leyva, M. S. Platz, G. Persy, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3783.
- [2] C. J. Shields, D. R. Chrisope, G. B. Schuster, A. J. Dixon, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4723.
- [3] N. P. Gritsan, T. Yuzawa, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5059.
- [4] R. Born, C. Burda, P. Senn, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5061.
- [5] W. L. Karney, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1378.
- [6] W. L. Karney, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3347.
- [7] IR-Banden, die dem Triplettnitren **2** zugeordnet werden (Ar-Matrix, 10 K):  $\nu$  = 1551 (m), 1515 (w), 1267 (m), 1250 (vs), 1240 (s), 1065 (w), 897 (w), 855 (w), 847 (w), 784 (s), 765 (s), 632 cm<sup>–1</sup> (m).
- [8] Nach Bestrahlung mit einem KrF-Excimer-Laser (248 nm) werden Banden um 2240 cm<sup>–1</sup> detektiert, die auf Ringöffnung hinweisen könnten.
- [9] Die Intensität dieses Übergangs war unabhängig vom Solvens. Proben, die unter Verwendung von polykristallinem Hexafluorbenzol als Matrix gemessen wurden, gaben keine intensiveren ESR-Banden. Dies schließt aus, daß die beobachtete hohe Reaktivität von **2** (S<sub>1</sub>) bei 77 K auf Reaktionen mit dem Matrixmaterial zurückzuführen ist.
- [10] Erste Rechnungen (PM3/RHF) ergaben, daß die Eliminierung von Phenol aus dem aus **2** und Diethylamin durch Insertion in die N-H-Bindung des Amins primär gebildeten Hydrazinderivat deutlich (ca. 24 kcal mol<sup>–1</sup>) endotherm sein sollte. Eine thermische Eliminierung von Phenol, wie von einem Gutachter vorgeschlagen, erscheint daher unwahrscheinlich. Zudem sollten in einer solchen Reaktion bevorzugt die *anti*-Isomere der Iminochinonmethide gebildet werden.
- [11] H. Zhai, M. S. Platz, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *10*, 22.
- [12] R. J. Sundberg, S. R. Suter, M. Brenner, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 513.
- [13] R. Gompper, H. D. Lehmann, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1968**, *7*, 74.
- [14] W. Sander, J. Morawietz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1913.
- [15] J. Morawietz, W. Sander, M. Träubel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6245.
- [16] Y. Ito, E. Nakajo, T. Saegusa, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 1073.
- [17] W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 333.