

Günter Ege und Friederike Pasedach

Ringspaltung cyclischer Azoverbindungen, III¹⁾

Markierungsversuche mit ¹⁵N als Beitrag zur Klärung des Reaktionsmechanismus bei der photolytischen Benzotriazinon-Fragmentierung

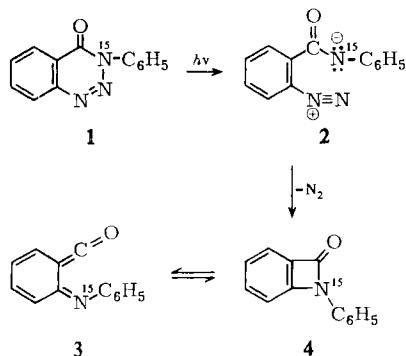
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 8. Dezember 1967) *)

Die photochemische Ringspaltung des 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinons-(4) (**1**) verläuft unter Verlust der Stickstoffatome aus der 1- und 2-Position, wie durch ¹⁵N-Markierung der 3-Stellung und massenspektrometrische Analyse der Photolyseprodukte gezeigt wird.

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ wurde die Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinons-(4) (**1**) untersucht und ein Mechanismus vorgeschlagen, der mit allen experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung war. Nach unseren Vorstellungen (Mechanismus 1) findet zunächst eine Heterolyse zum Diazonium-Zwitterion **2** statt, aus dem sich der 1,2-Stickstoff abspaltet unter Bildung des Benzazetins **4**, das mit der Ketenform **3** valenzisomer ist. Aus **4** bzw. **3** bilden sich dann die Reaktionsprodukte.

Mechanismus 1

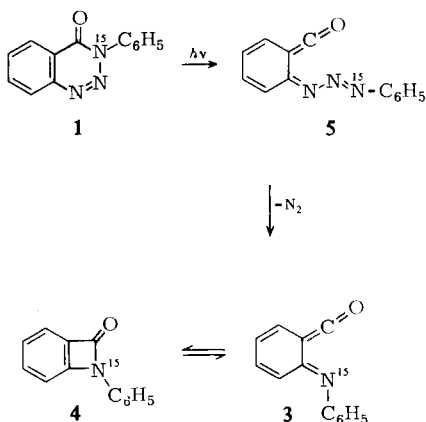


*) Endgültige Fassung: Eingegangen am 4. Juni 1968.

¹⁾ II. Mittel.: G. Ege, Chem. Ber. 101, 3079 (1968), vorstehend; G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965).

Burgess und Milne²⁾, die ebenfalls die photochemische Ringspaltung von **1** vor allem in Benzol als Lösungsmittel untersucht haben, stellen, abgesehen von den vielen anderen Möglichkeiten — „among the many alternatives“ — einen anderen Mechanismus 2 zur Diskussion, der nach ihrer Ansicht mit den experimentellen Resultaten am besten im Einklang steht.

Mechanismus 2

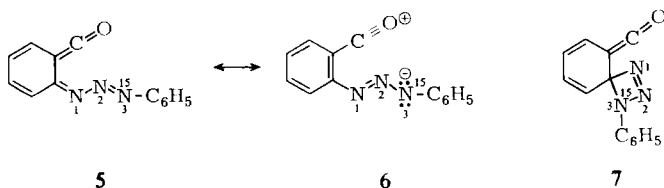


Demgemäß valenzisomerisiert das Triazinon **1** im ersten Schritt zu einem Triazenketen **5**, das Stickstoff abspaltet unter Bildung des Ketens **3**, das seinerseits mit dem Benzazetinon **4** valenzisomer ist. Die Autoren lassen offen, welche N-Atome der Triazenkette in **5** als Stickstoff abgespalten werden.

Gemäß dem Mechanismus 1 wird der Stickstoff der 1- und 2-Stellung von **1** abgespalten, während der Stickstoff der 3-Stellung in den Reaktionsprodukten verbleibt.

A priori ist eine derartig eindeutige Stickstoffabspaltung beim Mechanismus 2 aus dem Zwischenprodukt **5** nicht gegeben, wie die folgende Überlegung zeigt: Der Austritt von Stickstoff findet im allgemeinen bevorzugt bei solchen Stickstoff-Atomen statt, zwischen denen schon eine Mehrfachbindung besteht, was in Struktur **5** zur Abspaltung der Stickstoffatome der 2- und 3-Position führen sollte.

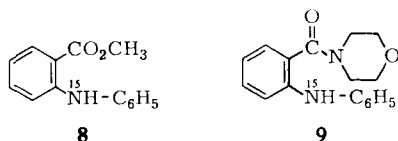
Mit der Ketentriazen-Form **5** ist jedoch die 1,6-dipolare Form **6** mesomer; möglicherweise werden die Stickstoffe der 1- und 2-Stellung über die Triazet-Form **7** eliminiert.



²⁾ E. M. Burgess und G. Milne, Tetrahedron Letters [London] 1966, 93.

Durch ^{15}N -Markierungsversuche kann eine Entscheidung, ob auch Mechanismus 2 beteiligt ist, nur dann getroffen werden, wenn auch Stickstoffatome der 2- und 3-Stellung mit abgespalten werden, weil dies nach Mechanismus 1 nicht möglich ist. Ziel dieser Arbeit ist es, die mechanistischen Möglichkeiten der Benzazetionbildung einzuengen und die Art der Stickstoffabspaltung zu prüfen.

Wir haben 3- ^{15}N -markiertes **1** aus diazotiertem Anthranilsäure-methylester und ^{15}N -Anilin-hydrochlorid³⁾ hergestellt⁴⁾ und dessen Photolyse in Methanol bzw. in Essigester in Gegenwart von Morpholin untersucht. Wie vorstehend¹⁾ mitgeteilt, entstehen dabei *N*-Phenyl-anthranilsäure-methylester (**8**) bzw. *N*-Phenyl-anthranilsäure-morpholid (**9**) in guter Ausbeute.



Das Ausgangsmaterial **1**, die Photolyseprodukte **8** und **9** und der abgespaltene Stickstoff wurden massenspektrometrisch analysiert. Zur Auswertung der ^{15}N -Markierung wurden stets der Molekülpeak und der $M+1$ -Peak herangezogen. Die Meßgenauigkeit betrug 1 %.

Tab. 1. Verteilung der ^{15}N -Markierung auf die Reaktionsprodukte bei der Photolyse von **1**

| Verbindung | Ausb. in % | ^{15}N -Markierung in Atom-% |
|--|------------|--|
| 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (1) | | 31.3 |
| Photolyseprodukte: | | |
| <i>N</i> -Phenyl-anthranilsäure-methylester (8) | 65 | 31.7 |
| <i>N</i> -Phenyl-anthranilsäure-morpholid (9) | 60 | 31.2 |
| Stickstoff | 80 | < 1.5 |

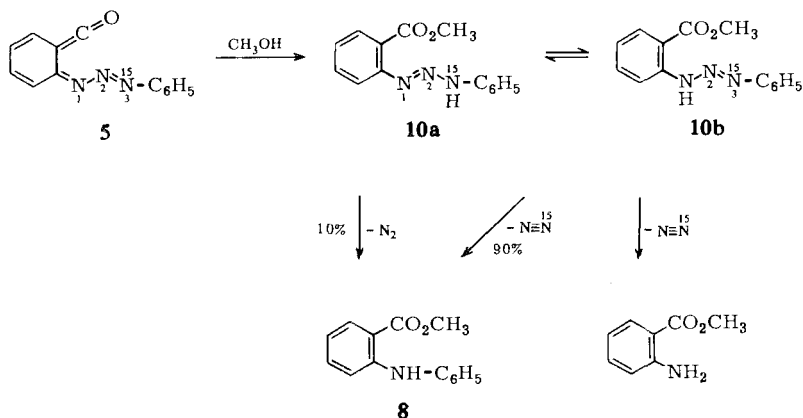
Die ^{15}N -Markierung mit 31.3 Atom-% in der Ausgangsverbindung **1** findet sich demnach vollständig in den Photolyseprodukten **8** bzw. **9** wieder (Tab. 1). Der abgespaltene Stickstoff enthält praktisch keine zusätzliche ^{15}N -Markierung. Die so nachgewiesene Eliminierung des 1,2-Stickstoffs gestattet keine Entscheidung zwischen den Mechanismen 1 und 2.

Eine Variante des Mechanismus 2 (Mechanismus 2a) wäre eine 1,4- bzw. 1,6-Addition von Methanol an das Triazenketen **5** unter Ausbildung des Tautomerengemischs **10**, aus dem sich jetzt die Stickstoffabspaltung ausschließlich aus der 1- und 2-Position vollziehen müßte.

³⁾ E. S. Lewis und J. M. Insole, J. Amer. chem. Soc. **86**, 32 (1965).

⁴⁾ H. Mehner, J. prakt. Chem. [2] **63**, 263 (1901).

Mechanismus 2a



Zur Prüfung dieser Möglichkeit haben wir das aus diazotiertem Anthranilsäuremethylester und ^{15}N -Anilin-hydrochlorid entstehende tautomere Triazengemisch **10** in Methanol photolysiert. Der erhaltene *N*-Phenyl-anthranilsäure-methylester zeigt hier nicht nur eine völlig andere ^{15}N -Markierung (Tab. 2) als bei der Photolyse des 3- ^{15}N -markierten Triazinons **1**, sondern es entsteht daneben praktisch unmarkierter Anthranilsäure-methylester, so daß schon aus der teilweise anderen Produktbildung geschlossen werden kann, daß bei der Photolyse von **1** das tautomere Triazenester-gemisch **10** als mögliche Zwischenstufe nicht in Frage kommt.

Tab. 2. Verteilung der ^{15}N -Markierung auf die Reaktionsprodukte bei der Photolyse von **10**

| Verbindung | Ausb. in % | ^{15}N -Markierung in Atom-% |
|--|------------|--|
| Triazinester 10 | | 30.9 |
| Photolyseprodukte: | | |
| <i>N</i> -Phenyl-anthranilsäure-methylester (8) | 11 | 2.2 |
| Anthranilsäure-methylester | 60 | 0.6 |
| Stickstoff | 80 | 27.5 |

Aus dem ^{15}N -Gehalt des abgespaltenen Stickstoffs ergibt sich, daß bei der Photolyse des tautomeren Triazengemischs **10** überwiegend die Form **10b** zerfällt. Würde nur die Form **10b** Stickstoff abspalten, so müßte dieser 30.9 Atom-% ^{15}N enthalten.

Die Hauptstütze für den von *Burgess* und *Milne*²⁾ vorgeschlagenen Mechanismus 2 ist das angebliche Auftreten von Triazenester **10** nach Zugabe von Methanol zur bestrahlten Lösung.

Wir haben bei der Photolyse von **1** sowohl in Methylenchlorid als auch in Benzol den Fortgang der Reaktion dünn-schichtchromatographisch verfolgt und nach Zugabe von Methanol keinen Triazenester **10** finden können. Die Erfassungsgrenze für **10**, das bei der Bestrahlung der Dünnschichtplatte (Kieselgel HF 254+366, Laufmittel CH_2Cl_2 , R_F 0.44) mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm als dunkler Fleck sichtbar wird, ist ca. 0.05 γ . Somit haben wir keinen experimentellen Hinweis für das Auftreten von **5**, dem Kernstück im Mechanismus 2. Dagegen ist die Tatsache, daß **2** in Form eines Kupplungsprodukts mit β -Naphthol abgefangen werden konnte¹⁾ und die Bildung von Benzanilid bei der Bestrahlung von **1** in bestimmten Lösungsmitteln¹⁾ nur mit dem Mechanismus 1 vereinbar.

Herrn Prof. Dr. H. Plieninger danken wir herzlich für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. Ch. Wünsche für die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Monoskop V der Fa. H. Bock, Frankfurt/Main, bestimmt und sind nicht korrigiert.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 0.05–0.20 mm der Fa. E. Merck AG, Darmstadt, verwendet, zur Dünnschichtchromatographie Kieselgel HF 254+366 derselben Firma. Die Dünnschichtchromatogramme wurden unter einer UV-Lampe (254 nm) betrachtet und dann mit einer Lösung von Jod in Chloroform besprüht. Die Massenspektren nahm man mit einem Atlas CH4 Massenspektrometer der Fa. Krupp Meß- und Analysetechnik, Bremen, auf. Für die Photolysen setzten wir einen 450 Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner (Nr. 679A-36) der Fa. Engelhard Hanovia, Newark N. J., USA, ein.

Das ^{15}N -Ammoniumchlorid (mit 30.8 Atom-% ^{15}N) wurde von der Fa. Office National Industriel d'Azote, Toulouse, Frankreich, bezogen. Aus diesem wurde ^{15}N -Anilin-hydrochlorid auf dem von Lewis und Insole³⁾ angegebenen Weg hergestellt. Einzelheiten der dort nicht gegebenen Vorschrift siehe l. c.⁵⁾

2. 3-Phenyl-3,4-dihydro-[3- ^{15}N]-1,2,3-benzotriazinon-(4) (**1**): 4.52 g (30 mMol) Anthranilsäure-methylester wurden unter Rühren bei 0° zu 6 ccm konz. Salzsäure und 6 ccm Wasser getropft. Zu dem entstandenen Brei tropfte man eine Lösung von 2.06 g (30 mMol) NaNO_2 in 6 ccm Wasser, wobei die Temperatur nicht über 5° stieg. Anschließend gab man zur klaren Lösung langsam 3.87 g (30 mMol) ^{15}N -Anilin-hydrochlorid (30.8 Atom-% ^{15}N) in 2.2 ccm konz. Salzsäure sowie 10 ccm Wasser und ließ danach schnell eine Lösung von 15.5 g (0.11 Mol $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zulaufen. Neben einem orangefelben Niederschlag entstand ein dunkles Öl, das sich an den Gefäßwänden festsetzte und beim Anreiben erstarrte. Man rührte unter Kühlen noch $1/2$ Stde., saugte den Niederschlag ab und wusch mit Wasser nach. Zu dem so erhaltenen gelben Triazengemisch **10** gab man 90 ccm Methanol sowie 9 ccm konz.

⁵⁾ F. Pasedach, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen für das Höhere Lehramt, Univ. Heidelberg 1966.

Ammoniak und kochte 15 Min. unter Rückfluß. Schon in der Hitze fiel ein heller Niederschlag aus. Nach Abkühlen wurde abgesaugt und aus der Mutterlauge durch Einengen erneut eine Fraktion gewonnen. Die vereinigten Kristallisate wurden einmal aus Methanol umkristallisiert, dann in viel Methanol gelöst und mit Kohle gereinigt. Ausb. 3.67 g (55 %, bezogen auf ^{15}N -Anilin-hydrochlorid, 44 %, bezogen auf $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$). Schmp. 151° (Lit.⁴⁾: 151°), farblose Nadeln. Gehalt an ^{15}N : 31.3 Atom-%.

Analyse der unmarkierten Verbindung **1**:

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (223.2) Ber. C 69.95 H 4.06 N 18.82 Gef. C 70.30 H 4.07 N 18.63

3. *1-Phenyl-3-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-[1- ^{15}N]triazin* (**10**): Der unter 2. erhaltene orange-gelbe Niederschlag wurde dreimal in je 30 ccm Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Man löste bei Raumtemp. in *Methanol*, fügte einen Tropfen *Eisessig* hinzu und engte die Lösung im Rotationsverdampfer bei maximal $35-40^\circ$ Badtemp. i. Vak. ein. Nach Trocknen über P_4O_{10} gelbe lange Nadeln. Schmp. $70-71^\circ$ (Lit.⁴⁾: 71°), Ausb. 5.74 g (75 %, bezogen auf ^{15}N -Anilin-hydrochlorid, und 56 %, bezogen auf $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$). ^{15}N -Gehalt: Gef. 30.9 Atom-%.

Analyse der unmarkierten Verbindung:

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (255.3) Ber. C 65.87 H 5.13 N 16.46 Gef. C 65.96 H 5.17 N 16.64

4. Photolysen des ^{15}N -Triazinons **1**

a) In *Methanol* zu *N-Phenyl-[^{15}N]anthranilsäure-methylester* (**8**): 2.23 g (10 mMol) **1** wurden in 700 ccm *Methanol* 4.5 Stdn. bei Raumtemp. unter Rühren bestrahlt. Die ursprünglich farblose Lösung färbte sich dabei hellbraun. Insgesamt wurden 240 ccm *Stickstoff* aufgefangen. Nach Abdestillieren des Methanols blieben als Rückstand 2.25 g braunes Öl, das nach dem DC (CH_2Cl_2) aus **8**, etwas **1** und einigen nicht näher untersuchten Komponenten bestand. Dagegen konnte der Triazenester **10** durch DC-Vergleich nicht nachgewiesen werden. Das Öl wurde an Kieselgel (CH_2Cl_2) chromatographiert. Von den Fraktionen, die nur **8** enthielten, blieben nach Abdestillieren des Lösungsmittels 1.94 g braunes Öl zurück, das destilliert wurde. Sdp._{0.02-0.03} $120-127^\circ$, Ausb. 1.45 g (65 %) gelbes Öl, das zum Teil schon im Kühler erstarrte. Anschließend wurde die Lösung des gelben Kristallisats in *Methanol* mit Kohle behandelt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde abgesaugt. Schmp. $56-56.5^\circ$ (Lit.⁶⁾: $57-58^\circ$), lange farblose Nadeln.

Analyse der unmarkierten Verbindung:

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (227.3) Ber. C 74.99 H 5.77 N 6.16 Gef. C 73.69 H 5.34 N 6.24

^{15}N -Gehalt gef. 31.7 Atom-%, ^{15}N -Gehalt des aufgefangenen Stickstoffs <1.5 Atom-%.

b) In *Essigester* in Gegenwart von *Morpholin* zu *N-Phenyl-[^{15}N]anthranilsäure-morpholid* (**9**): 1.12 g (5 mMol) ^{15}N -Triazinon **1** und 1 g (11 mMol) *Morpholin* wurden in 700 ccm *Essigester* 8 Stdn. bei Raumtemp. unter Rühren bestrahlt (130 ccm *Stickstoff*). Nach Abdestillieren des *Essigesters* blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das man wieder in etwas *Essigester* aufnahm. Nach zweimaligem Ausschütteln mit je 15 ccm $2n$ *HCl* wurde fünfmal mit je 15 ccm Wasser gewaschen: 1.7 g braunes Öl. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte neben **9** und etwas **1** noch einige andere Komponenten, die nicht näher untersucht wurden. Beim Anreiben trat Kristallisation ein. Die braunen Bestandteile lösten sich bei Zugabe von wenig Äther. Ausb. 0.85 g (60 %). Nach mehrfacher Umkristallisation aus *Methanol* unter Zusatz von Kohle glänzende Blättchen vom Schmp. 159.5° . ^{15}N -Gehalt gef. 31.2 Atom-%, ^{15}N -Gehalt des aufgefangenen Stickstoffs <1.5 Atom-%.

⁶⁾ M. Goodman, N. Arbiter und G. Powell, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4294 (1933).

5. *Photolyse des 1-Phenyl-3-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-[1-¹⁵N]triazens (10)*: 2.55 g (10 mMol) **10** wurden in 700 ccm *Methanol* 6 Stdn. bei 20° unter Rühren bestrahlt (200 ccm *N*₂). Nach Abdestillieren des *Methanol*s blieben 1.9 g braunes Öl zurück. Chromatographie an Kieselgel (CH₂Cl₂) lieferte als erste Fraktion 0.24 g (11 %) eines orangegelben Öls, das beim Animpfen mit *N-Phenyl-anthranilsäure-methylester (8)* erstarrte und im IR und DC mit diesem übereinstimmte. Man löste in *Methanol*, klärte mit Kohle und versetzte die filtrierte Lösung mit Wasser. Nach 4 Tagen waren glänzende Blättchen ausgefallen. Schmp. 56°, ¹⁵N-Gehalt gef. 2.2 Atom-%.

Aus den weiteren Fraktionen der Säulenchromatographie wurden 1.2 g eines dünnflüssigen orangegelben Öls erhalten, das im IR und DC mit authent. *Anthranilsäure-methylester* übereinstimmte. Sdp._{0.02-0.03} 65–66°, Ausb. 0.9 g (60 %). ¹⁵N-Gehalt gef. 0.6 Atom-%.

[545/67]