

Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropyl-Radikalen, IV¹⁾Darstellung und Thermolyse substituierter
1-Aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester

Scarlett Sustmann, Reiner Sustmann und Christoph Rüchardt*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orléansring 23^{*)}

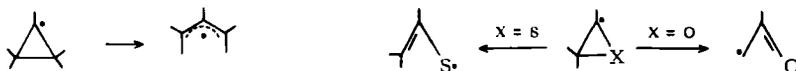
Eingegangen am 31. Oktober 1974

cis-2,3-Diphenylaziridinyl-Radikale **6**, in Äthylbenzol durch Thermolyse des *cis*-2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylesters (**1**) erzeugt, isomerisieren nach den Ergebnissen der Produktanalyse quantitativ zu 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-Radikalen **7**. *trans*-2,3-Dimethylaziridinyl-Radikale, die auf zwei Wegen unabhängig erzeugt wurden, lassen sich bis +40°C ESR-spektroskopisch nachweisen, ohne daß eine Valenzisomerisierung feststellbar ist.

Ring Opening of Cyclopropyl Radicals, IV¹⁾Synthesis and Thermolysis of Substituted *tert*-Butyl 1-Aziridinepercarboxylates

cis-2,3-Diphenylaziridinyl radicals **6** were generated by thermolysis of *tert*-butyl *cis*-2,3-diphenyl-1-aziridinepercarboxylate (**1**) in ethylbenzene at 130°C. By product analysis it was shown that the radicals **6** isomerize under the reaction conditions completely to give 1,3-diphenyl-2-azaallyl radicals **7**. *trans*-2,3-Dimethylaziridinyl radicals were generated by two independent methods. Their e. s. r. spectrum can be observed up to +40°C without the detection of valence isomerisation.

Valenzisomerisierungen von Radikalen sind weit weniger bekannt als die von Neutralmolekülen oder Carbenium-Ionen²⁾. Eine Ausnahmestellung nimmt dabei die Ringöffnung von Cyclopropyl- zu Allyl-Radikalen ein, die sowohl experimentell^{1,3)} als auch theoretisch⁴⁾ gründlich bearbeitet wurde.



* Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

¹⁾ III. Mitteil.: A. Barmetler, Ch. Rüchardt, R. Sustmann, S. Sustmann und R. Verhülsdonk, Tetrahedron Lett. 1974, 4389.

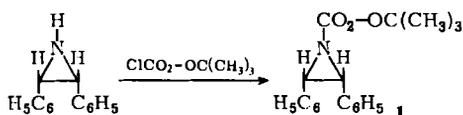
²⁾ J. W. Wilt in Free Radicals, Bd. 1, S. 398, Herausg. J. K. Kochi, Wiley Interscience, New York 1973.

³⁾ S. Sustmann, Ch. Rüchardt, A. Bieberbach und G. Boche, Tetrahedron Lett. 1972, 4759; S. Sustmann und Ch. Rüchardt, ebenda 1972, 4765, und zitierte Lit.

⁴⁾ L. Farnell und W. G. Richards, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 334; M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4290, 4291 (1971); M. J. S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 1 (1971); G. Szeimies und G. Boche, Angew. Chem. 83, 979 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 912 (1971); E. Hasebach, Helv. Chim. Acta 54, 2257 (1971); D. T. Clark und D. B. Adams, Nature (London) 233, 121 (1971); P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 96, 959 (1974).

Auch die entsprechende Isomerisierung von Oxiranyl-^{5a-e)} und Thiiranyl-Radikalen^{5b)} zu α -Oxoalkyl- und Allylthiyl-Radikalen ist gut bekannt.

Ein Stickstoffatom bewirkt in 1. Näherung den gleichen Effekt wie ein elektronenanziehender Substituent am entsprechenden C-Atom des Cyclopropanrings, d. h. eine Stabilisierung der 2,3-Bindung⁶⁾. Aus diesem Grund wurde in das Studium der Substituenteneffekte auf die Cyclopropyl-Radikal-Ringöffnung auch das 1-Aziridinyl-Radikal eingeschlossen. Da bekannt ist, daß nur zweifach phenylsubstituierte Cyclopropyl-Radikale eine große Tendenz zur Ringöffnung besitzen^{3,2)}, synthetisierten wir aus *cis*-2,3-Diphenylaziridin und Chlorperameisensäure-*tert*-butylester 2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (1).



Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Thermolyse von 1 sind in Tab. 1 zusammen mit Vergleichswerten aufgeführt. 1 zerfällt zehnmals langsamer als der 1-Pyrrolidinpercarbonsäure-*tert*-butylester (2)⁷⁾. Ein völlig entsprechender Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallsgeschwindigkeit wurde bei der Thermolyse der Cycloalkan-

Tab. 1. Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter der Percarbonsäureester $\text{RCO}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ in Äthylbenzol

R	T (°C)	$10^5 k_1$ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)
 1	110.0	9.40	34.4 ± 0.2	11 ± 1
	90.0	0.74		
 2 ⁷⁾	90.0	7.5 ^{a)}	—	—
 3 ^{3, 8)}	110.0	4.20	35.1 ± 0.2	12 ± 1
cyclo-C ₃ H ₅ - 4 ⁹⁾	110.0	4.50	—	—
cyclo-C ₃ H ₇ - 5 ⁹⁾	110.0	31.7	—	—

^{a)} In Chlorbenzol.

⁵⁾ ^{5a)} G. Behrens und D. Schulte-Frohlinde, *Angew. Chem.* **85**, 993 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 932 (1973). — ^{5b)} E. S. Sabatino und R. J. Gritter, *J. Org. Chem.* **28**, 3437 (1963). — ^{5c)} T. J. Wallace und R. J. Gritter, *Tetrahedron* **19**, 657 (1963). — ^{5d)} R. J. Gritter und T. J. Wallace, *J. Org. Chem.* **26**, 282 (1961). — ^{5e)} F. P. Lossing, K. U. Ingold und A. W. Tickner, *Discuss. Faraday Soc.* **14**, 34 (1953).

⁶⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

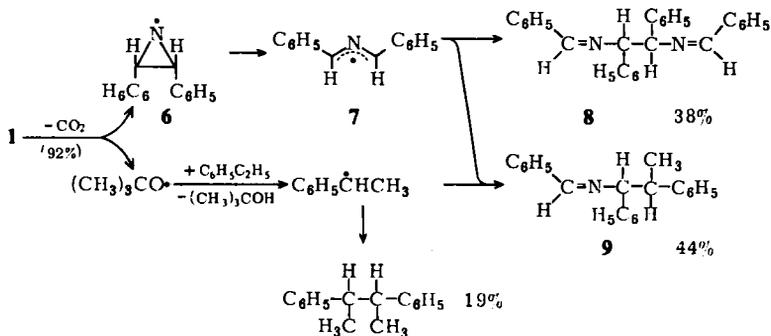
⁷⁾ E. Hedaya, R. L. Hinman, V. Schomaker, S. Theodoropoulos und L. M. Kyle, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4875 (1967).

⁸⁾ Dissertation S. Sustmann, Univ. Münster 1974.

⁹⁾ P. Lorenz, Ch. Rüdhardt und E. Schacht, *Chem. Ber.* **104**, 3429 (1971).

percarbonsäure-*tert*-butylester 4 und 5⁹⁾ gefunden (s. Tab. 1). Daher nehmen wir an, daß 1 ebenso wie 3 und 4 zweistufig über primär entstehende Acyloxy-Radikale zerfällt. Auch die Aktivierungsparameter sprechen für diesen Mechanismus.

Nach 15stdg. Thermolyse von 1 in Äthylbenzol bei 130°C isolierte man neben 92% CO₂, 38% *N,N'*-Dibenzyliden-1,2-diphenyläthylendiamin (8) als *meso*-/*D,L*-Gemisch im Verhältnis 5 : 1. Die Charakterisierung erfolgte durch Analysen und NMR-Vergleich der Hauptkomponente mit einem authentischen Präparat.



Außer dem Dimeren 8 des Azaallyl-Radikals 7 wurden 44% *N*-Benzyliden-1,2-diphenylpropylamin (9) als *meso*-/*D,L*-Gemisch im Verhältnis 1:1 nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte durch NMR- und GC-Vergleich mit unabhängig synthetisiertem *D,L*-9. 2,3-Diphenylaziridin und *N*-Benzylidenbenzylamin waren in der Zerfallslösung nicht nachweisbar. Die Ringöffnung des 2,3-Diphenylaziridinyl-Radikals 6 zum Azaallyl-Radikal 7 regte zu dem Versuch an, die Stereochemie der Ringöffnung zu untersuchen.

Da anzunehmen ist, daß 2-Azaallyl-Radikale eine ähnlich niedrige Rotationsbarriere besitzen wie Allyl-Radikale¹⁰⁾, waren die gleichen Schwierigkeiten des Nachweises der Stereochemie der Ringöffnung vorauszusehen wie bei der Ringöffnung von Cyclopropyl-Radikalen³⁾. Am besten geeignet wäre die direkte ESR-spektroskopische Beobachtung des Azaallyl-Radikals 7. Da 7 aufgrund der Vielzahl der im ESR-Spektrum zu erwartenden Linien für dieses Vorhaben ungeeignet ist, wurde geprüft, ob auch das 2,3-Dimethylaziridinyl-Radikal 11 eine electrocyclische Ringöffnung erfährt. In Analogie zu dem bei -100°C untersuchten unsubstituierten 1-Aziridinyl-Radikal¹¹⁾, das bei dieser Temperatur den Ring nicht öffnet, wurde *trans*-2,3-Dimethylaziridin (10) in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid im ESR-Spektrometer photolysiert. Das in der Abb. wiedergegebene, bei -40°C aufgenommene Spektrum und der Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen des Aziridinyl-Radikals¹¹⁾ [$a(\text{H},\beta) = 30.70$, $a(\text{N}) = 12.52$ G] zeigt, daß keine Ringöffnung erfolgt ist. 11 wurde bis +40°C nachgewiesen, ohne daß Signale eines umgelagerten Radikals beobachtet werden konnten. Das gleiche Spektrum wurde bei der Photolyse des 2,3-Dimethyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylesters (12) beobachtet.

¹⁰⁾ R. Sustmann und H. Trill, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4343 (1974); W. v. E. Doering und G. H. Beasley, Tetrahedron **29**, 2231 (1973); W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, Chem. Ber. **107**, 48 (1974); R. M. Hoyte und D. B. Denney, J. Org. Chem. **39**, 2607 (1974).

¹¹⁾ W. C. Danen und T. T. Kensler, Tetrahedron Lett. **1971**, 2247.

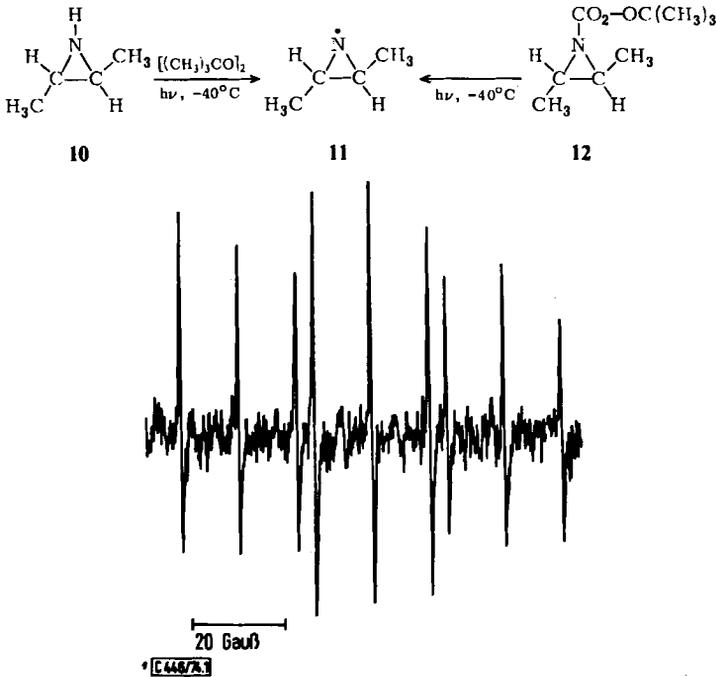


Abb. ESR-Spektrum des *trans*-2,3-Dimethylaziridinyl-Radikals 11.
 $a(\text{H},\beta) = 28.85$, $a(\text{N}) = 12.45$ G

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Synthesen

cis-2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (1): Die Lösung von 975 mg (5.00 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin¹²⁾ und 0.65 ml (8.0 mmol) Pyridin in 10 ml Methylchlorid wurde während 20 min bei $0-5^\circ\text{C}$ zu 762.5 mg (5.00 mmol) Chlorperameisensäure-*tert*-butylester¹³⁾ (Vorsicht: explosiv) in 15 ml Methylchlorid getropft. Schon nach Beendigung des Zutropfens zeigte das IR-Spektrum keine $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung des Perameisensäureesters¹³⁾ mehr, dafür eine neue Bande bei $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1753\text{ cm}^{-1}$. Man ließ 12 h reagieren und schüttelte mit Wasser, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und erneut mit Wasser aus. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak., zuletzt bei 0.1 Torr, entfernt. Man erhielt 1.52 g (98 %) farblose Kristalle, die nach Umlösen aus Äther/Petroläther bei -40°C als Spieße vom Schmp. 91 bis 93°C kristallisierten.

¹H-NMR (CDCl_3): $\tau = 2.96$ (s, C_6H_5), 6.00 (s, CH), 8.70 (s, CH_3). — IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1755 (s), C_6H_5 (wagging): 756.0 (s); 733.0 (m); 696 (s), (Schulter bei 702.7 cm^{-1} m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (311.4) Ber. C 73.29 H 6.80 N 4.50 Gef. C 73.00 H 6.75 N 5.07

¹²⁾ K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, T. Okada und K. Kitahonoki, Tetrahedron 24, 3681 (1968).

¹³⁾ P. D. Bartlett und H. Minato, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1858 (1963).

trans-2,3-Dimethyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (12): *trans*-2,3-Dimethylaziridin¹⁴⁾ (10) gewann man durch Photolyse von Azidoameisensäure-methylester¹⁵⁾ in *trans*-Buten bei -30°C , anschließende Verseifung und Decarboxylierung des 2,3-Dimethyl-1-aziridincarbon-säure-methylesters mit 2 N NaOH. Sdp. 76°C (Lit.¹⁴⁾ 75°C .

Man löste 4.0 g (40 mmol) Triäthylamin und 1.00 g (14.1 mmol) 10 in 60 ml absol. Petroläther und tropfte in 1 h unter Rühren bei 0°C 3.0 g (20 mmol) Chlorperameisensäure-*tert*-butylester¹³⁾ (Vorsicht: explosiv) zu, wobei sich ein farbloser Niederschlag abschied. Anschließend rührte man noch 30 min und filtrierte vom Triäthylammoniumchlorid ab. Das Filtrat wurde dreimal mit je 40 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und anschließend dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Perester wurde im Kugelrohr destilliert: 800 mg (30%) farbloses Öl vom Sdp. $38-40^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.48$ (d, $J = 6.7$ Hz, CH_3), 8.72 (d, $J = 7$ Hz, CH_3), 8.64 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 5.5–6.3 (m, CH). – IR (Film): $\nu_{\text{C=O}}$ 1758 cm^{-1} .

Vergleichssubstanzen

N-Benzyliden-*D,L*-1,2-diphenylpropylamin (9): α -Phenylzimtsäurenitril¹⁶⁾ wurde in Äther gelöst und mit Methylmagnesiumjodid zu 2,3-Diphenylbutyronitril¹⁷⁾ umgesetzt. Die Verseifung des Cyanids zu *meso*- und *D,L*-2,3-Diphenylbuttersäure wurde mit 50proz. Schwefelsäure und Eisessig erreicht¹⁸⁾. Man erhielt durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol/Wasser *D,L*-2,3-Diphenylbuttersäure, deren Curtius-Abbau¹⁹⁾ zu 1,2-Diphenylpropylamin führte. 1.43 g (5.42 mmol) *D,L*-1,2-Diphenylpropylamin wurden mit 574 mg (5.42 mmol) Benzaldehyd und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml absol. Benzol 3 Tage bei Raumtemp. über Molekularsieb als wasserentziehendes Mittel aufbewahrt. Man isolierte 1.2 g (68%) farblose Kristalle; aus Äthanol lange farblose Nadeln (Schmp. $60-83^{\circ}\text{C}$, geringe Verunreinigung durch die *meso*-Form).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.13$ (s, $\text{CH}=\text{N}$), 2.4–3.0 (m, Aromaten), 5.70 (d, $J = 8.0$ Hz, CHN), 6.69 (q, $J = 7.0$, $J = 8.0$ Hz, CH), 8.82 (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3). – IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1637.0 (s) cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$ (299.4) Ber. C 88.25 H 7.07 N 4.60 Gef. C 88.23 H 7.07 N 4.74

2. Charakterisierung der Zerfallsprodukte

Man thermolysierte 869 mg (2.79 mmol) 1 unter N_2 12 h in 50 ml Äthylbenzol. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein viskoses Öl, aus dem mit Äther/Petroläther 110 mg farblose Kristalle erhalten wurden (Schmp. $147.5-160.0^{\circ}\text{C}$). Umlösen aus Äthanol führte zu farblosen Nadeln vom Schmp. $163-168^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1643 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.86, 2.17$ (2H, s), 2.3–3.2 (20H, m), 5.32 (2H, br. s). – Die beiden Singulets bei τ 1.86 und 2.17 sind charakteristisch für die Gruppierung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$. Das Verhältnis der beiden Signale betrug im NMR-Spektrum des Kristallisats 1 : 5, sie sind *D,L*- und *meso-N,N'*-Dibenzyliden-1,2-diphenyläthylendiamin (8) zuzuordnen. Bei der Hauptkomponente handelt es sich um die *meso*-Form, die von Eidenschink²⁰⁾ und Köppelmann²¹⁾ bereits charakterisiert worden ist (NMR-Vergleich). Das Gaschromatogramm (SE 30 1%, 1 m, 175°C) der isolierten Verbindung sowie des Rohprodukts zeigt für die Dimeren nur ein Signal.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21 Gef. C 86.36 H 6.25 N 6.99

Präparative DC der Mutterlauge des Kristallisats führte zu einem viskosen Öl. Singulets im NMR-Spektrum (CDCl_3) bei $\tau = 0.23$ und 1.98 zeigten das Strukturelement $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$ an.

¹⁴⁾ K. Hafner, W. Kaiser und R. Puttner, Tetrahedron Lett. 1964, 3953.

¹⁵⁾ M. O. Forrester und H. E. Fierz, J. Chem. Soc. 93, 81 (1908).

¹⁶⁾ S. Wawzonek und E. M. Smolin, Org. Syn., Coll. Vol. III, 715 (1955).

¹⁷⁾ M. Ramart-Lucas, C. R. Acad. Sci 155, 39 (1912).

¹⁸⁾ W. R. Brasen und C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 79, 395 (1957).

¹⁹⁾ G. Drefahl, M. Hartmann und L. Rietsche, J. Prakt. Chem. 278, 1 (1958).

²⁰⁾ R. Eidenschink, Dissertation, Univ. Münster 1973.

²¹⁾ E. Köppelmann, Dissertation, Univ. Münster 1971.

Neben Signalen von Phenylprotonen ($\tau = 2.2-3.2$) und Methylprotonen ($\tau = 8.5-9.0$) traten im Bereich von $\tau = 5-7$ Multipletts auf. Eine intensive IR-Absorption (Film) bei 1648 cm^{-1} ließ eine C=N-Bindung erkennen. Eine Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation oder Destillation i. Hochvak. mißlang. Bei der Destillation zersetzte sich das Produkt. Aus diesem Grunde wurde unabhängig synthetisiertes *N*-Benzyliden-D,L-1,2-diphenylpropylamin (9) zur Identifizierung herangezogen. Man fand durch gaschromatographischen Vergleich (SE 30 1%, 1 m, Säulentemp. 130 und 140°C, DC 10%, 2 m, Säulentemp. 180, 200°C; SE 30 15%, 2 m, Säulentemp. 160, 180°C), daß das Produkt der unabhängigen Synthese (s. o.) die gleiche Retentionszeit wie eines der zwei mit gleicher Intensität auftretenden Signale des Thermolyseansatzes hatte. *N*-Benzylidenbenzylamin und 2,3-Diphenylaziridin konnten gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material nicht nachgewiesen werden (Nachweisbarkeitsgrenze $<1.5\%$).

Quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte: 9 und 8 bestimmte man auf einer Stahlsäule mit SE 30 1%, 1 m (Säulentemp. 150 bzw. 170°C). Als Standardsubstanz verwendete man 9-Benzylidenfluoren. Zur Bestimmung von 2,3-Diphenylbutan verwendete man eine Säule mit SE 30 15%, 2 m, Säulentemp. 170°C und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan als Standard. Die CO₂-Bestimmung wurde, wie früher beschrieben²²⁾, vorgenommen.

3. ESR-spektroskopische Untersuchung des Dimethylaziridinyl-Radikals

a) 100 mg *trans*-2,3-Dimethylaziridin (10) wurden in Gegenwart von 0.12 ml Di-*tert*-butylperoxid in 1.5 ml Trichlorfluormethan im ESR-Spektrometer photolysiert (Varian E3-Gerät, Philips 1 kw Hg-Höchstdrucklampe, $T = -90$ bis $+40^\circ\text{C}$).

b) 150 mg *trans*-2,3-Dimethyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (12) in 0.7 ml Cyclopropan wurden im ESR-Spektrometer photolysiert ($T = -90$ bis -55°C).

4. Kinetische Untersuchungen

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Peresters 1 wurde, wie früher beschrieben²²⁾, IR-spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Zerfallskonstanten des *cis*-2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylesters (1) in Äthylbenzol

$T (\pm 0.1^\circ\text{C})$	130.0	129.2	120.0	110.0	90.0
$10^5 k_1 (\text{s}^{-1})$	88.7	77.9	30.1	9.40	0.74

²²⁾ Ch. Rüdhardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. 102, 3525 (1969).