

Zum Mechanismus der Reaktion von 2-Brom-*N,N*-dimethyl-2,2-diphenylacetamid mit Natriummethoxid in 2,2-Dimethoxypropan. Eine Methode zum Nachweis des Radikalanion-Radikal-Kettenmechanismus

Gyula Simig und Károly Lempert*

Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Gellért tér 4, H-1111 Budapest, Ungarn

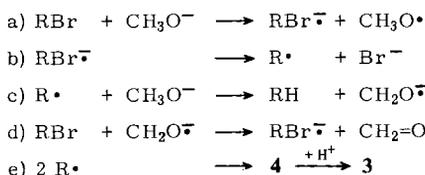
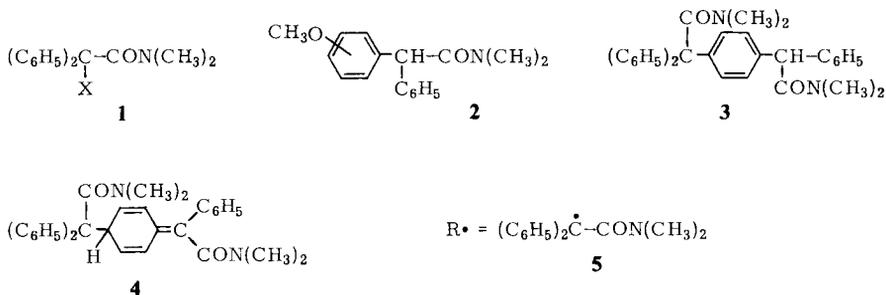
Eingegangen am 2. März 1979

The Mechanism of the Reaction of 2-Bromo-*N,N*-dimethyl-2,2-diphenylacetamide and Sodium Methoxide in 2,2-Dimethoxypropane.

A Method for Establishing the Radical-Anion Radical Chain Mechanism

Thermolysis of *N,N*-dimethyl-2,2-diphenyl-2-(phenylazo)acetamide (**1**, X = C₆H₅N=N-) in the presence of sodium methoxide in 2,2-dimethoxypropane furnishes *N,N*-dimethyl-2,2-diphenylacetamide (**1**, X = H), the dimeric product **3**, and 2-hydroxymethyl-2,2-diphenylacetamide (**1**, X = -CH₂OH). An analysis of this result leads to the conclusion that the title reaction, which yields compounds **1** (X = H) and **3**, is a radical-anion radical chain process.

Die Reaktion des 2-Brom-*N,N*-dimethyl-2,2-diphenylacetamids (**1**, X = Br) mit NaOCH₃ in CH₃OH führte außer zu den normalen Substitutions- bzw. Hydrolyseprodukten **1** (X = CH₃O) und **1** (X = OH) auch zur Bildung von *o*- bzw. *p*-methoxy-substituiertem *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylacetamid **2**^{1,2)}. Führt man die Reaktion in 2,2-Dimethoxypropan (DMP) durch, so entstanden *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenylacetamid (**1**, X = H) und **3**^{1,3)}.



Es wurde vermutet^{1,3)}, daß die Produkte **1** (X = H) und **3** nach dem Radikalanion-Radikal-Kettenmechanismus⁴⁾ entstehen.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurden (*N,N*-Dimethylcarbamoyl)diphenylmethyl-Radikale **R**[•] (**5**) auf unabhängigen Wege durch Thermolyse von *N,N*-Dimethyl-2,2-diphenyl-2-(phenylazo)-acetamid (**1**, X = C₆H₅N=N-) in siedendem DMP mit und ohne Zusatz von Natriummethoxid erzeugt (s. Tab. 1)^{5,6)}.

Tab. 1. Produkte der Reaktion von **1** (X = Br) und **1** (X = C₆H₅N=N-) in DMP mit und ohne CH₃ONa-Zusatz

Nr.	1	CH ₃ ONa ^{a)}	Ausbeute in %		
			1 (X = H)	3	1 (X = -CH ₂ OH)
1)	X = Br	4	40	30	—
2)	X = C ₆ H ₅ N=N-	4	22–25	15–17	21–22
3)	X = C ₆ H ₅ N=N-	—	18–23	—	14–22

^{a)} Molverhältnis CH₃ONa: **1**.

Die Feststellung, daß bei der Thermolyse von **1** (X = C₆H₅N=N-) in DMP/CH₃ONa neben **1** (X = H) und **3** auch **1** (X = -CH₂OH) gebildet wird (Nr. 2 in Tab. 1), während aus **1** (X = Br) unter ähnlichen Bedingungen lediglich die beiden zuerst genannten Produkte entstehen (Versuch 1, Tab. 1), ist mit dem erwähnten Radikalanion-Radikal-Kettenmechanismus im Einklang. Durch den schnell ablaufenden Kettenschritt d) werden die CH₂O^{•-}-Radikalanionen bekanntlich⁴⁾ sehr schnell verbraucht. Bei Versuch 2 (Tab. 1) ist dies nicht möglich, so daß durch Radikal-Radikalanionen-Rekombination **1** (X = -CH₂OH) entsteht. Das gleiche wäre der Fall, wenn Ketten-



schritt d) fortflie und die Titelreaktion nach der Nicht-Ketten-Variante des Radikalanion-Radikal-Mechanismus stattfände. Bei Versuch 3 (Tab. 1) dient an Stelle von CH₃O⁻ (Schritt c) das Lösungsmittel als Wasserstoffquelle, und die Bildung von **1** (X = -CH₂OH) erfolgt durch Rekombination der α-Radikale des Lösungsmittels mit **5** und Hydrolyse der resultierenden Produktes bei der Aufarbeitung. Das Fehlen von **3** unter den Produkten von Versuch 3 (Tab. 1) könnte durch die fehlende Basenkatalyse der Isomerisierung **4** → **3** erklärt werden. Entweder wird dabei **4** durch radikalische Nebenreaktionen verbraucht oder es dissoziiert wieder zu **5**, wie es von dem Dimeren der Triphenylmethyl-Radikale her bekannt ist.

Experimenteller Teil

Thermolyse von **1** (X = C₆H₅N=N-) in DMP in Gegenwart oder Abwesenheit von Natriummethoxid: Gemische von **1** (X = C₆H₅N=N-)²⁾, DMP und gegebenenfalls Natriummethoxid (s. Tab. 2) wurden 4–5 h unter Rückfluß erhitzt. Die in Gegenwart von Natriummethoxid erhaltenen Reaktionsgemische wurden mit konz. Salzsäure angesäuert und i. Vak. zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser (40 ml) versetzt, und die organischen Produkte wurden mit Dichlormethan (dreimal je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO₄), eingedampft und durch Säulen- und DC aufgearbeitet (Kieselgel 60, 0,063–0,2, bzw. Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆; Laufmittel: Benzol/Aceton, 7:3). Die in den in Abwesenheit von Natriummethoxid ausgeführten Versuchen anfallenden Reaktionsgemische wurden eingedampft und unmittelbar, aber sonst wie oben, chromatographisch aufgearbeitet. Die Reaktions-

produkte **1** (X = H)^{1,7)}, **3**¹⁾ und **1** (X = -CH₂OH)²⁾ wurden durch Vergleich (DC, IR, Schmp.; im Falle von **3**: ¹H-NMR) mit authent. Proben identifiziert. Ausbeuten: s. Tab. 2. In den in Abwesenheit von Natriummethoxid ausgeführten Versuchen fielen mehrere weitere Produkte nicht aufgekklärter Konstitution sowie wenig 2-(4-Biphenyl)-N,N-dimethyl-2-phenylacetamid²⁾ an.

Tab. 2. Thermolyse von **1** (X = C₆H₅N=N-) in DMP in Gegenwart oder Abwesenheit von Natriummethoxid

1 (X = C ₆ H ₅ N=N-)	Einwaage		Reaktionsdauer h	1 (X = H) %	Produkte		Gesamt- ausb. %
	CH ₃ ONa mmol	DMP ml			3 %	1 (X = -CH ₂ OH) %	
5.8	23.3	20	5	22	17	21	60
2.87	11.5	9.9	5	25	15	22	62
1.6	—	5.6	4	23	—	14	37
5.8	—	20	4	18	—	22	40

Literatur

- ¹⁾ Gy. Simig, K. Lempert, J. Tamás und P. Szepesi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1151.
- ²⁾ Gy. Simig, K. Lempert, G. Tóth und J. Tamás, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, im Druck.
- ³⁾ Gy. Simig, K. Lempert, Zs. Váli, G. Tóth und J. Tamás, *Tetrahedron* **34**, 2731 (1978).
- ⁴⁾ ^{4a)} N. Kornblum, *Angew. Chem.* **87**, 797 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 734 (1975). — ^{4b)} J. F. Bunnett, *J. Chem. Educ.* **51**, 312 (1974). — ^{4c)} J. A. Zoltewitz, T. M. Oestreich und A. A. Sale, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5889 (1975).
- ⁵⁾ Zur Thermolyse von **1** (X = C₆H₅N=N-) in CH₃OH/CH₃ONa s. Lit.²⁾.
- ⁶⁾ Für die Anwendung einer ähnlichen Methode zur Untersuchung eines verwandten Problems, s. J. F. Bunnett und B. F. Gloor, *J. Org. Chem.* **38**, 4156 (1973).
- ⁷⁾ V. G. Gokhale, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide, *J. Univ. Bombay* **16**, 32 (1948) [*Chem. Abstr.* **43**, 1144d (1949)].

[77/79]