

Transferreaktionen mit Hilfe von $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ ¹, 7. Mitt.:

Zur Reaktivität der Dreifachbindung

Von

G. Nestler und E. Zbiral*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 23. April 1971)

Transfer Reactions with $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ (The Reactivity of Triple Bonds, VII)

The behaviour of diphenylacetylene, phenylacetylene and 1-phenyl-2-trimethylsilylacetylene against the mixture $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ can be interpreted at -20°C , by a transfer of formally positive azide. At room-temperature a radical mechanism can be involved too.

Das Verhalten von Diphenylacetylen, Phenylacetylen und 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen gegenüber dem System $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ bei -20° läßt sich so interpretieren, als ob positives Azid transferiert würde. Bei Raumtemp. kann auch ein radikalischer Reaktionsablauf in Erwägung gezogen werden.

In den bisher erschienenen Arbeiten, welche den Transfer von Azidgruppen mittels $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ zum Gegenstand hatten, wurde über das Verhalten flexibler Olefine² und konformativ fixierter Doppelbindungen (Steroide³⁻⁵ und Brückenverbindungen¹) gegenüber diesem Reagens berichtet.

In der vorliegenden Arbeit wird über die ersten Resultate bei der Umsetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ mit einigen acetylenischen Verbindungen berichtet. Allgemein zeigte sich, daß die Dreifachbindung sich bedeutend reaktionsträger gegenüber $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ erweist als dies

* Herrn Prof. Dr. L. Horner (Universität Mainz) zum 60. Geburtstag in aufrichtiger Verbundenheit.

¹ 6. Mitt.: E. Zbiral und A. Stütz, Tetrahedron **27** (1971), im Druck.

² E. Zbiral und K. Kischka, Tetrahedron Letters **1969**, 1167.

³ K. Kischka und E. Zbiral, Tetrahedron **26**, 1417 (1970).

⁴ E. Zbiral und G. Nestler, Tetrahedron **1971**, im Druck.

⁵ E. Zbiral, G. Nestler und K. Kischka, Tetrahedron **26**, 1427 (1970).

bisher an Doppelbindungen beobachtet werden konnte. Dies folgt aus der Tatsache, daß immer größere Mengen Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnten (s. Exper. Teil). Dies entspricht auch anderen Befunden, welche bei Umsetzungen mit elektrophilen Agentien erhoben wurden (Halogenierung unter polaren Reaktionsbedingungen⁶).

Wir führten die Umsetzungen einerseits bei -20° durch, um den polaren Reaktionsverlauf zu begünstigen (vgl. Mitt. IV⁵, V⁴ und VI¹), andererseits bei Raumtemperatur, bei welcher deutlich andere Reaktionsbilder auftreten (vgl. Mitt. III⁷).

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die isolierten Reaktionsprodukte. Die angeführten Ausbeuten beziehen sich auf die *tatsächlich umgesetzte* Menge der Acetylenkomponente. Diese lag bei 70—85% (vgl. Exper. Teil).

Tabelle 1

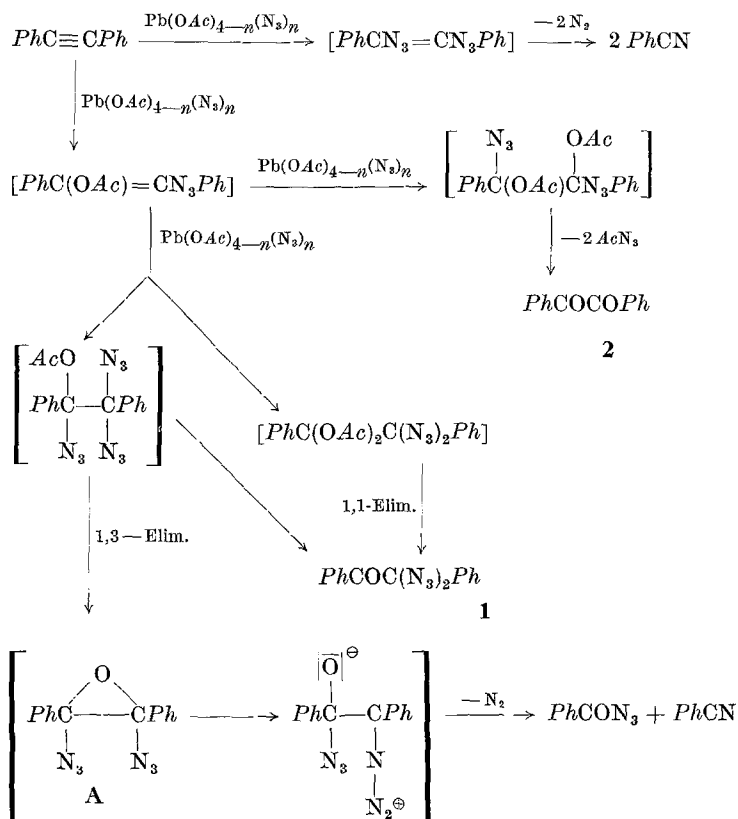
Ausgangsverbindung	Reaktionsprodukte	+ 20°	— 20°
$PhC\equiv CPh$ (Vers. 1)	$PhCOC(N_3)_2Ph$ (1)	—	20%
	$PhCOCOPh$ (2)	Spur	35%
	$PhCN$	50%	15%
	$PhCON_3$	8%	16%
$PhC\equiv CH$ (Vers. 2)	$PhCOCH(N_3)_2$ (3)	—	25%
	$PhCN$	5%	—
	$PhCON_3$	40%	35%
	$PhCOOH$	10%	5%
$PhC\equiv CSi(CH_3)_3$ (Vers. 3)	$PhCN$	10%	—
	$PhCON_3$	25%	30%
	$PhCOOH$	10%	10%
	$PhCOCONH_2$ (4)	Spur	30%
	$ \begin{array}{c} Ph-C \quad C-Si(CH_3)_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ N \quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \\ H \end{array} $ (5)	45%	

Die Entstehung von 1, 2 und 3 (Versuch 1 bzw. 2) kann mit einem polaren Reaktionsablauf in Zusammenhang gebracht werden. Für 2 ist an eine zweimalige kreuzweise Anlagerung der Azid- und Acetoxygruppe zu denken (vgl. Schema 1), der sich eine geminale Eliminierung von 2 Mol Acetylazid unter Bildung des Endproduktes anschließt.

⁶ P. W. Robertson, W. E. Dasent, R. H. Milburn und W. H. Oliver, J. chem. Soc. 1950, 1628.

⁷ K. Kischka und E. Zbiral³.

Schema 1



Die Entstehung von **1** kann, wie aus Schema 1 zu entnehmen ist, auf zweierlei Weise interpretiert werden. Für die Bildung der in etwa gleicher Menge auftretenden Produkte Benzoylazid und Benzonitril schlagen wir eine zur geminalen 1,1-Eliminierung konkurrierende 1,3-Eliminierung von Acetylazid vor, bei welcher ein Epoxid **A** entstehen kann. Deutliche Hinweise für ein derartiges Reaktionsgeschehen wurden schon früher registriert⁵. Das Epoxid **A** erfüllt die valenzchemische Voraussetzung⁸ für eine Fragmentierung in Benzoylazid und Benzonitril. Das Ergebnis des Raumtemperaturversuches, bei welchem die Produkte **1** und **2** nicht beobachtet werden, kann mit einem radikalischen Ablauf der Reaktion vereinbart werden. Die hohe Ausbeute an Benzonitril weist auf ein 1.2-Diazidostilben als mögliche Zwischenstufe hin, welches in Analogie

⁸ P. Wieland, H. Kaufmann und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2108 (1967).

zu bekannten Reaktionen* in zwei Mole Benzonitril und N_2 zerfallen kann.

Sehr bemerkenswert erscheint bei der Umsetzung des Phenylacetylen (Vers. 2) mit dem Titelreagens die Bildung der Diazidverbindung **3** (ω,ω' -Diazidoacetophenon). Ihre Bildung läßt sich analog zu **1** interpretieren. Bemerkenswert ist auch ein Vergleich mit der sauer katalysierten Hydratisierungsreaktion des Phenylacetylen zum Acetophenon. Während bei dieser in Summe zwei Protonen am terminalen C angelagert werden, sind es bei der Entstehung von **3** zwei „positive“ Azidreste. Auch die Umsetzung von Phenylmethylacetylen mit Br_2 in Eisessig führt zum analogen α,α' -Dibrom-propiofenon¹². Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Bildung von **2**, bzw. die Umwandlung von Diphenylacetylen in Desoxybenzoin.

Bei Einsatz des 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (Vers. 3) zeichnete sich eine wesentliche Änderung des Reaktionsgeschehens ab. Neben den schon beschriebenen Fragmentierungsprodukten Benzoylazid, Benzonitril und Benzoesäure schien bei einer Reaktionstemperatur von -20° das Phenylglyoxylsäureamid **4** auf, für dessen Entstehung noch kein Interpretationsvorschlag gemacht werden kann. Bemerkenswert und möglicherweise methodisch verwertbar erscheint hier die unmittelbare Umwandlung einer terminalen Acetylenbindung in eine α -Ketosäureamid-anordnung.

Die Bildung des Reaktionsproduktes **5** (4-Phenyl-5-trimethylsilyl-1.2.3-triazol)¹³ bei Raumtemperatur weist ebenso auf eine offensichtlich durch das Si bedingte bedeutende Veränderung des Charakters der Dreifachbindung hin¹⁴. Die offensichtlich erhöhte** Bereitschaft der an Pb(IV) haftenden Azidgruppe zur Cycloaddition hat eine Parallele in der Cycloaddition von Azidgruppen in Azido-Metallkomplexen an Nitrile unter Bildung der entsprechenden Tetrazolato-Metallkomplexe¹⁵.

* Vgl. hierzu die Fragmentierung von 1.2-Diazidobenzol⁹, 2.3-Diazido-(N-phenyl)maleinsäureimid¹⁰ und von 1.2-Diazido-1-methyl-styrol¹¹.

** Die Entstehung des Triazols **5** aus Phenyl-trimethylsilylacetylen und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ mit anschließender hydrolytischer Spaltung der N—Si-Bindung kommt nicht in Frage, weil eine solche 1.3-dipolare Addition nur unter drastischeren Bedingungen möglich ist¹³.

⁹ J. H. Hall und E. Patterson, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5856 (1967).

¹⁰ G. Smolinsky und C. A. Pryde, J. Org. Chem. **33**, 2411 (1968).

¹¹ A. Hassner, R. J. Isbister und A. Friederang, Tetrahedron Letters **1969**, 2939.

¹² J. A. Pincock und K. Yates, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5643 (1968).

¹³ L. Birkhofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. **96**, 3288 (1963).

¹⁴ H. Buchert und W. Zeil, Angew. Chem. **73**, 759 (1961).

¹⁵ W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, Chem. Ber. **102**, 3637 (1969).

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der Ciba-Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

Ebenso sei dem „Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich“, Liebiggasse 5/1, A-1090 Wien, für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Perkin-Elmer Infracord 237 in CH_2Cl_2 , die der NMR-Spektren mit einem Varian A-60 Spektrometer.

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl (Merck) verwendet. Die Herstellung der präparativen Dünnschichtplatten (Schichtdicke 1 mm) erfolgte mit Kieselgel PF₂₅₄ gipsgaltig (Merck). Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße 0.05–0.2 mm (Merck) verwendet. CH_2Cl_2 wurde mit P_2O_5 getrocknet; Bleitetraacetat über KOH getrocknet und unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 5 mMol Alkin und 40 mMol Trimethylsilylazid in 500 ml absol. CH_2Cl_2 wurden bei -20° innerhalb von 1–2 Stdn. mit einer Lösung von 10 mMol $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in absol. CH_2Cl_2 versetzt. Nach Beendigung der Zugabe ließ man innerhalb von 15 Stdn. das heterogene rotbraune Reaktionsgemisch unter Rühren sich auf 20°C erwärmen. Dann wurde mit Wasser und gesätt. NaHCO_3 -Lösung behandelt. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Verjagen des Lösungsmittels im Vak. ohne Erwärmen wurde der Rückstand über Kieselgel (100 g pro 1 g Substanz) mittels einer Stufensäule chromatographiert oder durch präp. Schichtchromatographie aufgetrennt.

Im Falle der Raumtemperaturversuche wurden Substrat und Reagentien direkt im molaren Verhältnis Alkin : Bleitetraacetat : Trimethylsilylazid = 1 : 2 : 8 vereinigt. Nach 12 Stdn. Rühren erfolgte die Aufarbeitung analog den Umsetzungen bei -20°C .

Versuch 1

1-Phenyl-1.1-diazido-acetophenon (1)

20% nach der Säulenchromatographie (Laufmittel Benzol : Petroläther [$P\ddot{A}$] = 4 : 1), farbloses Öl.

IR: 2110 cm^{-1} und 2120 cm^{-1} (Azide), 1695 cm^{-1} (Keton).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 60.5, H 3.6, N 30.2.
Gef. C 60.58, H 3.52, N 29.81.

Benzöl¹⁶ (2)

35% nach der Säulentrennung und der destill. Entfernung von Benzonitril; Schmp. $94\text{--}95^\circ$ (aus Alkohol). Das IR-Spektrum war deckungsgleich mit dem einer Vergleichsprobe.

Das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches zeigte noch neben **1** ($R_f = 0.55$) und **2** ($R_f = 0.35$) Substanzen bei $R_f = 0.6$ (Ausgangsprodukt, 35% nach der Chromatographie) und bei $R_f = 0.5$ (Benzoylazid, 16%; IR-Spektrum und R_f entsprachen einer Vergleichsprobe). Benzonitril ($R_f = 0.35$), 15%, wurde durch Destillation isoliert.

Versuch 2

α -Diazido-acetophenon (**3**)

Wegen der Empfindlichkeit des Reaktionsgemisches gegenüber Kieselgel mußte von einer Säulentrennung Abstand genommen werden. Das Rohgemisch wurde stattdessen bei 0.005 mm Hg im Kugelrohr destilliert. Die Fraktion von 40° bis 70° (Luftbad; hier setzte eine Zersetzung unter Gasentwicklung ein) enthielt als Hauptmenge **3**. Mittels präp. Schichtchromatographie (Laufmittel Benzol: $P\ddot{A}$ = 4:1, $R_f = 0.4$) konnte das Diazidoacetophenon **3** (schwach gefärbtes Öl) gewonnen werden. Die Bestimmung der Ausb. (25%) erfolgte mit Hilfe des NMR-Spektrums.

IR: 2110 cm^{-1} sehr breite und intensive Bande (Azide), 1705 cm^{-1} (Carbonyl).

NMR (CCl): 5.46 ppm Singlett (1 Proton), 7.8 ppm Multiplett (5 Phenylprotonen).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 47.5, H 2.97, N 41.5.
Gef. C 48.00, H 3.01, N 40.7.

Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel $P\ddot{A}$: Aceton = 9:1) des Gemisches vor der Trennung zeigte neben **3** ($R_f = 0.3$) noch Substanzen bei $R_f = 0.5$, 0.4 und 0.25. Bei der ersten Verbindung handelte es sich um Benzoylazid (35% nach der Destillation im Kugelrohr, Sdp._{0,005} 35°).

Phenylglyoxylsäureamid¹⁷ (**4**)

30% nach der Säulentrennung mit dem Laufmittel $P\ddot{A}$: Aceton = 2:1; Schmp. 77–80° (aus CCl_4).

IR: 3505 cm^{-1} und 3385 cm^{-1} (Amid), 1710 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} (Carbonyle).

NMR (CCl_4): 7.0 ppm breites Signal (2 Protonen, NH_2), das bei D_2O -Behandlung verschwindet.

MS: $m/e = 149$ (M^+ , 10%), $m/e = 105$ (100%), $m/e = 77$ (68%).

Das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches der Umsetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ mit Phenyltrimethylsilylacetylen bei –20° C wies neben dem Amid **4** ($R_f = 0.24$) noch weitere Produkte bei $R_f = 0.62$ (Ausgangssubstanz, 15% nach der Trennung) und bei $R_f = 0.52$ (Benzoylazid, 30% nach der Destillation, Sdp._{0,008} 35–40°) auf.

4-Trimethylsilyl-5-phenyl-1.2.3-triazol¹³ (**5**)

45% nach der Säulenchromatographie (Laufmittel $P\ddot{A}$: Aceton = 9:1), Schmp. 90–93° (Methanol/Wasser).

IR: 3410 cm^{-1} und breite Bande bei 3140 cm^{-1} (N–H), 900 cm^{-1} [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

¹⁶ H. Lämpricht und H. Schwanert, Ann. Chem. **145**, 338 (1068).

¹⁷ L. Claisen, Chem. Ber. **10**, 1664 (1877); **12**, 633 (1879).

NMR (Aceton- d_6): 0.3 ppm Singlett [9 Protonen, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 7.6 ppm Multipllett (5 Phenylprotonen), 13.33 ppm breites Signal (1 Proton).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}$. Ber. C 60.79, H 6.95, N 19.33.
Gef. C 60.86, H 7.10, N 19.30.

Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel $P\ddot{A}$: Aceton = 9:1) des Substanzgemisches des Versuches bei $+20^\circ\text{C}$ zeigte neben dem Triazol **5** ($R_f = 0.11$) noch Produkte bei $R_f = 0.65$ (Ausgangsmaterial, 20% wurden zurückgewonnen), bei $R_f = 0.45$ (Benzoylazid, 25% nach der Chromatographie, das IR-Spektrum war deckungsgleich mit dem einer Vergleichsprobe), bei $R_f = 0.38$ (Benzonitril, 10%) und bei $R_f = 0.08$ (Phenylglyoxylsäureamid, in Spuren, das IR-Spektrum war identisch mit dem der Verbindung **4**).

Erratum

In der Abhandlung von *J. Kohout et al.* (Mh. Chem. **102**, 350) sollen in Tab. 1 (S. 353) die Analysenzahlen für die Verbindung **8** lauten wie folgt: 24.95, 24.99; 16.49, 16.64.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 33, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hallwax, Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19—21, A-1070 Wien

Printed in Austria