

Synthese von 1-Aryl-2-azido-2-alken-1-onen

Enazide, 5. Mitt.

Von

H. Hemetsberger* und D. Knittel

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule in Graz

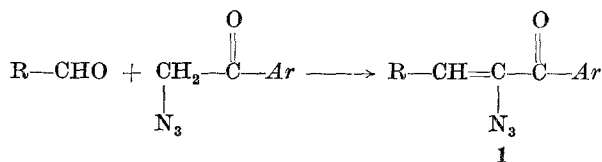
(Eingegangen am 26. Februar 1971; endgültige Fassung: 30. April 1971)

Synthesis of 1-Aryl-2-azido-2-alken-1-ones (Ene-azides, V)

1-Aryl-2-azido-2-alken-1-ones were obtained by condensing α -azidoacetophenones with aliphatic aldehydes. Thermolysis of these compounds gave azirines, which can be converted to 2-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octenes by reaction with cyclopentadiene.

Durch Kondensation von α -Azidoacetophenonen mit aliphatischen Aldehyden wurden 1-Aryl-2-azido-2-alken-1-one erhalten. Die Thermolyse dieser Verbindungen gab Azirine, die sich mit Cyclopentadien in 2-Azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octene überführen lassen.

Es wurde gezeigt, daß α -Azidozimtsäureester¹ und α -Azidochalkone² durch Kondensation von Azidoessigester bzw. ω -Azidoacetophenon mit aromatischen Aldehyden dargestellt werden können. Diese Synthese wurde nunmehr auf die Reaktion aliphatischer Aldehyde mit ω -Azidoacetophenonen ausgedehnt. Die so erhaltenen 1-Aryl-2-azido-2-alken-1-one **1** sind in der Tab. 1 mit Ausbeute, Schmelzpunkt und Analyse angegeben.



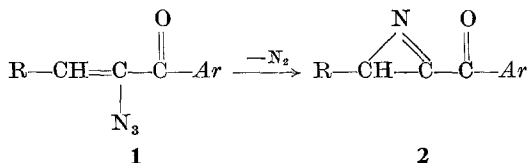
Die vorliegenden Substanzen sind wesentlich stabiler als die bisher bekannten α -Enazidocarbonylverbindungen. Während die Azidozimtsäureester bei 140° in 15 Min. völlig unter Bildung von Indolcarbonestern³

* Neue Anschrift: Ruhruniversität, Abt. für Chemie, Gebäude NC, Postfach 2148, D-463 Bochum-Querenburg, Deutschland.

Tabelle 1

Nr.	<i>Ar</i>	R	Ausb., % d.Th.	Schmp., (n_D^{20})	Summen- formel	Analysen N
1a	Phenyl	CH ₃	35	40	C ₁₀ H ₉ N ₃ O	ber. 22.45 gef. 22.59
1b	p-Tolyl	CH ₃	26	49	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O	ber. 20.89 gef. 21.08
1c	p-Chlorphenyl	CH ₃	73	73	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	ber. 18.98 gef. 18.79
1d	p-Chlorphenyl	C(CH ₃) ₃	2	76	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O	ber. 15.94 gef. 15.82
1e	p-Chlorphenyl	n-C ₃ H ₇	88	(1.5807)	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₃ O	ber. 16.84 gef. 16.68
1f	p-Chlorphenyl	n-C ₄ H ₉	89	(1.5731)	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O	ber. 15.94 gef. 15.77
1g	p-Bromphenyl	C ₂ H ₅	66	(1.5838)	C ₁₁ H ₁₀ BrN ₃ O	ber. 15.00 gef. 14.73
1h	p-Bromphenyl	n-C ₃ H ₇	91	(1.5990)	C ₁₂ H ₁₂ BrN ₃ O	ber. 14.28 gef. 14.49
1i	p-Bromphenyl	n-C ₄ H ₉	89	(1.5891)	C ₁₃ H ₁₄ BrN ₃ O	ber. 13.63 gef. 13.55
1j	Biphenylyl	C ₂ H ₅	85	65	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O	ber. 15.15 gef. 14.81

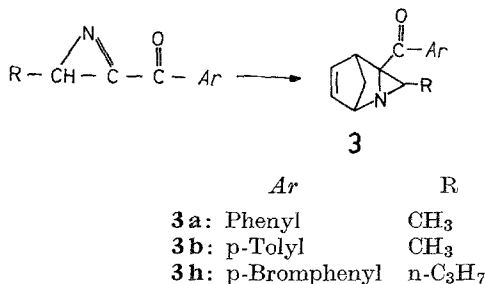
und die α -Azidochalkone unter Umlagerung zu β -Ketonitrilen⁴ zersetzt werden, benötigt die Thermolyse der aliphatischen Enazide 60—120 Min. in sied. Xylol. Als Produkte wurden hier nur Azirine neben geringen Mengen von Polymeren erhalten. Nitrile traten unter diesen Bedingungen nicht auf.



Die Azirine polymerisierten sich in Substanz rasch, veränderten sich hingegen in 1proz. Lösung bei 120° während einer Stunde nicht. Bei chromatographischen Trennversuchen trat Zersetzung ein. Es konnten daher nur Azirine mit niedrigem Molekulargewicht (durch Destillation) rein erhalten werden.

Die Azirine geben mit Cyclopentadien *Diels—Alder*-Addukte. In stark exothermer Reaktion wurden dabei Derivate eines neuen Ring-

systems, des 2-Azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octans, erhalten. Die große Reaktionsfähigkeit der Azirine in der *Diels—Alder*-Reaktion läßt sich auf die große Spannung der C=N-Doppelbindung im Dreiring, aktiviert durch die benachbarte Carbonylgruppe, zurückführen. Die *Diels—Alder*-Reaktion konnte auch mit Erfolg an Roh-Thermolysegemischen durchgeführt werden.



Bei der *Diels—Alder*-Reaktion konnte bislang nur eines der vier möglichen Addukte gefaßt werden. Die Lage der NMR-Signale wird im Exper. Teil angegeben. Eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration ist jedoch aus den derzeit vorliegenden Ergebnissen nicht möglich und wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die *Diels—Alder*-Addukte verändern sich bei längerem Erhitzen auf 80°. Ihre Umwandlung — vermutlich entstehen tetracyclische Systeme⁵ — soll noch eingehend untersucht werden.

Experimenteller Teil

Synthese der 1-Aryl-2-azido-2-alken-1-one

Die in der Tabelle angegebenen Ausb. beziehen sich auf eingesetztes ω -Azidoacetophenon.

a) Verbindungen **1 a—c**: Eine Mischung von 0.300 Mol Triäthylammoniumacetat in 40 ml absol. Cyclohexan mit 0.100 Mol Aldehyd und 0.050 Mol ω -Azidoacetophenon wurde 17 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, mit Äther aufgenommen, mit verd. HCl und NaHCO₃ gewaschen und die Lösung über CaCl₂ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers im Vak. wurde der braune Rückstand in Benzin/Benzol (1:1) gelöst und an einer Kieselgelsäule (20 cm, Merck 0.04—0.20) grob gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden gelbe Öle erhalten, die nach Kühlung kristallisierten. Umkristallisation aus Benzin (60—65°).

b) Verbindungen **1 e, 1 f, 1 h** und **1 i**: 0.020 Mol ω -Azidoacetophenon, 0.030 Mol Aldehyd und 0.010 Mol Piperidinacetat in 40 ml absol. Äthanol. Reaktionszeit 14 Stdn. Aufarbeitung wie unter a).

c) Verbindung **1 d**: 0.010 Mol ω -Azidoacetophenon, 0.015 Mol Aldehyd und 0.060 Mol Piperidinacetat in 20 ml absol. Cyclohexan und 20 ml absol. Äthanol. Reaktionszeit 120 Stdn., Aufarbeitung wie unter a).

d) Verbindungen **1g** und **1j**: 0.016 Mol ω -Azidoacetophenon, 0.100 Mol Aldehyd und 0.100 Mol Piperidinacetat in 30 ml absol. Methanol und 40 ml absol. Cyclohexan. Reaktionszeit 20 Stdn., Aufarbeitung wie unter a).

Synthese der 2-Aroyl-3-alkyl-azirine

1 g Azid wurde in 100 ml absol. Xylol gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden der Azid-Bande im IR rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde ein brauner Rückstand erhalten.

Verbindungen **2a** und **2b**: Der Rückstand wurde rasch im Vak. destilliert und ein hellgelbes dünnflüssiges Öl erhalten, das sich allmählich zu einem zähen Sirup polymerisierte.

2a: 34% Ausb.; Sdp._{0.05}: 63°; $n_D^{22} = 1.5490$.

2b: 26% Ausb.; Sdp.₁: 95°; $n_D^{22} = 1.5508$.

Verbindungen **2c**, **2h** und **2e**: Diese Azirine ließen sich nur in Lösung darstellen und konnten weder durch Destillation noch durch Chromatographie von den harzigen Nebenprodukten befreit werden.

Wegen der raschen Polymerisation wurde auf die CH-Analysen verzichtet. Die Azirinstruktur konnte jedoch aus den IR- bzw. NMR-Spektren erkannt werden.

Synthese der 2-Aza-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-oct-6-ene

Verbindungen **3a** und **3b**: Zu 0.01 Mol frisch destill. Azirin wurden 0.06 Mol Cyclopentadien unter Eiskühlung zugesetzt und das Reaktionsgemisch nach Abklingen der stark exothermen Reaktion 12 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Es wurde in Äther aufgenommen, das Produkt in verd. HCl übergeführt, mit NaOH neutralisiert und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in Benzin gelöst und durch eine 2-cm-Kieselgelschicht filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde aus Benzin (65°) umkristallisiert.

3a: 67%; Schmp. 69°;

$C_{15}H_{15}NO$. Ber. C 79.98, H 6.71, N 6.22.
Gef. C 79.68, H 6.72, N 6.12.

3b: 57%; Schmp. 91.5°;

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. C 80.29, H 7.16, N 5.86.
Gef. C 80.42, H 7.40, N 6.09.

Verbindung **3h**: Zu einem Thermolyse-Rohgemisch von 0.08 Mol **1h** wurden nach Abdestillieren des Xylols 0.008 Mol Cyclopentadien zugegeben. Die Reaktion verlief schwach exotherm. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorher angegeben. 42% (bez. auf **8**); Schmp. 94°.

$C_{17}H_{18}BrNO$. Ber. C 61.43, H 5.47, N 4.22.
Gef. C 61.26, H 5.36, N 4.48.

Spektroskopische Untersuchung

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 5 A Spektralphotometer in CCl_4 und CS_2 , die NMR-Spektren mit einem Jeol C 60 H in $CDCl_3$ gegen TMS als inneren Standard aufgenommen.

Enazide **1 a—1 j**: IR: Azidabsorption bei 2120 cm^{-1} (Doppelbande) und im Bereich von 1355 cm^{-1} ; Carbonylabsorption von $1650\text{—}1665\text{ cm}^{-1}$; Olefinabsorption bei 1620 cm^{-1} .

NMR: Das Resonanzsignal des Olefinprotons trat bei $\delta\ 5.63\text{—}5.92$ auf. Das Signal zeigte stets die zu erwartende Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz.

Azirine **2**: IR: CN-Doppelbindung bei 1720 cm^{-1} ; Carbonylgruppe 1670 cm^{-1} .

NMR: Das Resonanzsignal des Azirinprotons trat bei $\delta\ 2.40\text{—}2.48$ auf und zeigte in allen Fällen die zu erwartende Aufspaltung. Die Kopplungskonstante betrug $4\text{—}4.5$ Hz.

Diels—Alder-Addukte **3**

IR: Carbonylabsorption bei 1690 cm^{-1} ; Doppelbindung bei 1645 cm^{-1} .

NMR: $\text{H}^1\ \delta\ 4.10$ (Multipllett), $\text{H}^3\ \delta\ 1.6$ (Quartett bei **3 a** und **3 b**, $J = 7$ Hz), $\text{H}^4\ \delta\ 3.21$ (Multipllett), H^5 und $\text{H}^6\ \delta\ 5.72$ und 6.15 (Multipllett), H^7 und $\text{H}^8\ \delta\ 2.17$ und 1.57 (Dubletts mit Feinstruktur, $J = 8.5$ Hz).

Literatur

¹ *H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, Mh. Chem.* **100**, 1599 (1969).

² *D. Knittel, H. Hemetsberger und H. Weidmann, Mh. Chem.* **101**, 157 (1970).

³ *H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, Mh. Chem.* **101**, 161 (1970).

⁴ *D. Knittel, H. Hemetsberger, R. Leipert und H. Weidmann, Tetrahedron Letters* **17**, 1459 (1970).

⁵ *H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta* **51**, 438 (1968); *H. Prinzbach, N. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber.* **101**, 4066 (1968).