

Photochemische Untersuchungen an vicinal-substituierten tertiären Alkylaziden*

Von

Sonja Solar, E. Koch, J. Leitich, P. Margaretha und O. E. Polansky

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, Bundesrepublik Deutschland, und dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 24. April 1972)

Photochemical Studies of Vicinally Substituted Tertiary Alkyl Azides

The photochemical behaviour of several of the title class of compounds was studied, and the results correlated with the various views concerning the mechanism of alkyl azide photolysis. The results of photolysis of *t*-butyl azide differ from those described in the literature.

Das photochemische Verhalten einiger Titelverbindungen wird untersucht. Die Ergebnisse werden mit den verschiedenen mechanistischen Anschauungen über die Photolyse von Alkylaziden korreliert. Die Photolyse von *t*-Butylazid liefert andere Ergebnisse, als in der Literatur beschrieben.

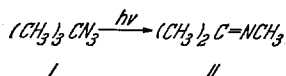
Tertiäre Azide können nicht die sonst überwiegende 1,2-Hydridverschiebung geben, die zur Bildung instabiler und leicht polymerisierender Imine führt. Festzustellen, welche Reaktionswege sie in Abhängigkeit von Substituenten am β -C-Atom, und zwar COR, COOR, OH, einschlagen, war Gegenstand der vorliegenden Arbeit¹. In diesem Zusammenhang untersuchten wir auch die Photolyse von *t*-Butylazid, für das wir inzwischen einen neuen Syntheseweg gefunden hatten².

Ergebnisse

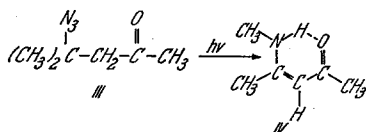
t-Butylazid (I). I wurde in Dimethyläther bei -70° sowie in Dekalin und in Äthyl-vinyläther bei Zimmertemperatur belichtet. In allen Fällen konnten nach destillativer Abtrennung vom Lösungsmittel nur die durch Methylgruppenwanderung entstehende *Schiffsche* Base II, sowie durch

* Aus der Dissertation S. Solar, Universität Wien, 1971.

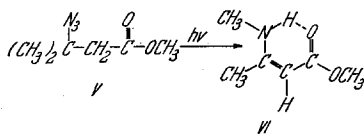
Hydrolyse von II gebildetes Aceton spektroskopisch (NMR, IR) und gaschromatographisch nachgewiesen werden:



4-Azido-4-methyl-2-pentanon (III). III wurde in Diäthyläther bei Zimmertemperatur belichtet. Der Umsatz, gemessen an der Stickstoffentwicklung, betrug 50%. Neben III läßt sich im Belichtungsrückstand gaschromatographisch nur eine Verbindung nachweisen, deren NMR-Spektrum mit dem von 2-Methylamino-2-penten-4-on (IV)³ identisch ist:

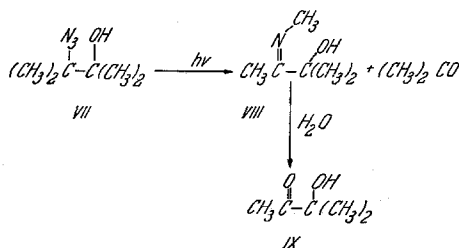


β -Azidoisovaleriansäuremethylester (V). V wurde in Dimethyläther bei -70° sowie in Diäthyläther bei Zimmertemperatur bis zur Beendigung der N_2 -Entwicklung, die jeweils einem Umsatz von etwa 50% entsprach, belichtet. Die gaschromatographische Analyse des Belichtungsrückstandes zeigt neben V nur ein Produkt an, das an Hand des NMR- und IR-Spektrums⁴ als β -Methylaminocrotonsäuremethylester (VI) identifiziert wurde:



3-Azido-2,3-dimethylbutan-2-ol (VII). VII wurde in Butan, Dimethyläther und Methanol bei -70° sowie in Cyclohexan, Diäthyläther und Dioxan bei Zimmertemperatur belichtet. In allen Fällen entstehen ungefähr im Mengenverhältnis 1:1 Aceton und eine neue Verbindung, der auf Grund der folgenden Argumente die unten angegebene Struktur (VIII) einer Schiff'schen Base zugeordnet werden kann: Das NMR-Spektrum (CDCl_3) weist neben dem Signal des OH-Protons 2 Dubletts ($\delta = 3,20$ bzw. $1,95$ ppm, $J = 1,2$ Hz) und ein Singlett ($1,30$ ppm) im Verhältnis 3:3:6 auf. Im IR-Spektrum (CCl_4) tritt eine starke Bande bei 1670 cm^{-1} auf. Das Massenspektrum von VIII steht mit der angegebenen Struktur in Einklang.

Die Hydrolyse von VIII führt zu dem bekannten Hydroxyketon IX.



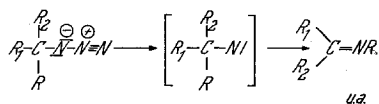
Diskussion

Die Photolyse von *t*-Butylazid ist schon von *Barton* und *Morgan*⁵ untersucht worden. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen beschreiben diese Autoren die Isolierung von 2,2-Dimethylaziridin (X) nach destillativer Aufarbeitung des Belichtungsrückstandes; für X führen sie Elementaranalyse, Siedepunkt, Brechungsindex, sowie Schmelzpunkt des Pikrats an. In Tab. 1 werden diese Daten mit denen von II verglichen, wobei — abgesehen vom Schmelzpunkt des Pikrats — eine Übereinstimmung erkennbar wird, die die Frage aufwirft, ob die Autoren nicht auch II in Händen hatten, es jedoch (ohne spektroskopische Hilfsmittel) nicht als solches erkannten.

Tabelle 1

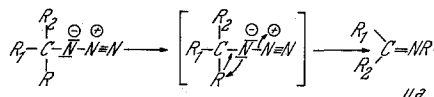
Summenformel	II C ₄ H ₉ N	X
n_D^{25}	1,4069 ⁶	1,4049 ⁵
Siedepunkt (°C)	65 ⁷	69—70 ⁵
Pikrat (Schmp., °C)	207° (Methylamin) ⁸	124—126 ⁵

Von Interesse ist auch die Beobachtung, daß bei der Belichtung von I in Äthyl-vinyläther auch nur II gebildet wird. Ausgehend von Ergebnissen bei der Photolyse von Aryl- und Acylaziden u. a. wurde bis vor kurzem allgemein angenommen⁹, daß der photolytische Zerfall von Alkylaziden ebenfalls über ein primär gebildetes Nitren verläuft:



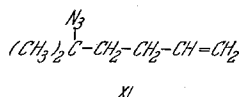
Schema A

Im Gegensatz hierzu postulierten *Moriarty*¹⁰ und *Abramovitch*¹¹ einen Zerfallsmechanismus, nach dem die Stickstoffeliminierung synchron mit der Wanderung eines Wasserstoffatoms oder einer Alkylgruppe stattfindet, wobei die Gleichgewichtsverteilung der verschiedenen Konstellationen des Azids für die Produktverteilung ausschlaggebend sei:



Schema B

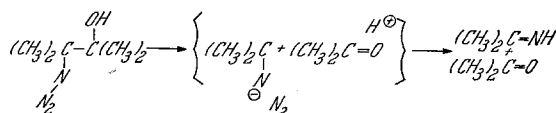
Die ausschließliche Bildung von II bei der Belichtung von I in Äthyl-vinyläther kann man zwar nicht als Beweis für den synchronen Zerfallsmechanismus (Schema B) betrachten, da im Falle einer Nitrenbildung nach Schema A die intramolekulare Alkylgruppenwanderung wesentlich schneller als die Addition des Nitrens an die Doppelbindung des Lösungsmittels sein könnte. In Zusammenhang mit den Befunden, daß bei der Belichtung von Methyl- und Äthylazid selbst bei tiefen Temperaturen keine Addition an Propen bzw. Cyclohexen und auch bei Photolyse von XI keine intramolekulare Aziridinbildung beobachtet werden konnten, erscheint jedoch der synchrone Mechanismus B wahrscheinlicher.



Ebenfalls von Interesse ist die Tatsache, daß bei der Belichtung von III oder V ausschließlich ein Produkt gebildet wird. Falls die Produktverteilung nur durch sterische Faktoren beeinflusst wäre, sollte jeweils auch ein zweites Produkt gebildet werden. Möglicherweise spielen elektronische Wechselwirkungen mit der CO-Gruppe eine gewisse Rolle.

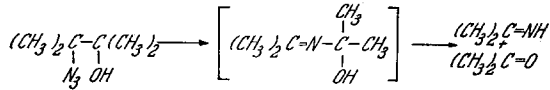
Die Bildung von Aceton bei der Belichtung von VII ist analog zu einer von *Wechter* an vicinalen Hydroxyaziden der Steroidreihe beobachteten Reaktion¹². *Wechter* gibt einen Nitrenmechanismus an. Der Ablauf dieser Reaktion ist jedoch auch über drei synchrone Wege denkbar:

1. Eine synchrone Fragmentierung nach



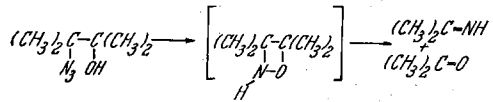
Schema C

2. Synchron zur Stickstoffeliminierung wandert die Hydroxyisopropylgruppe unter Bildung eines instabilen N-Derivats eines Aldehydammoniaks, das wiederum in Aceton und Acetonimin zerfällt:



Schema D

3. Synchron zur Stickstoffeliminierung findet eine intramolekulare Protonenwanderung vom Sauerstoff zum Stickstoff statt, wobei ein instabiles 1,2-Oxazetidin gebildet wird, das in Aceton und Acetonimin zerfällt:



Schema E

Während der letzte Weg (E) weniger wahrscheinlich ist, da das Aceton schon bei Temperaturen auftritt, bei denen das 1,2-Oxazetidin in Analogie zu den 1,2-Dioxetanen und 1,2-Diazetidinen noch stabil sein sollte, reicht das vorhandene experimentelle Material für eine Entscheidung zwischen den beiden anderen Reaktionsmechanismen (C) und (D) nicht aus.

Experimenteller Teil

Sämtliche Belichtungen wurden in einem von *E. Koch*¹³ konstruierten Flüssigkeitsphotoreaktor für Arbeitstemperaturen bis -150° mit universeller Gasvolumen-Meßeinrichtung (Quarzschaft, Lampe HPK 125 W der Fa. Philips) unternommen.

Belichtung von I, III, V und VII

Je 0,01 Mol Azid wurden in 140 ml des angegebenen Lösungsmittels bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (ungefähr 8 Stdn.) belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand spektroskopisch und gaschromatographisch analysiert.

Die Verbindungen I² und III¹⁴ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Darstellung von V

β -Azidoisovaleriansäure¹⁵ wird in Äther mit Diazomethan umgesetzt. Ausb. 90% d. Th., Sdp.₃ 62°, $n_D^{20} = 1,4414$ · NMR (CDCl₃, ppm): 1,41 (s) (6), 2,52 (s) (2), 3,72 (s) (3) · IR (CCl₄, cm⁻¹): 2080, 1743.

Darstellung von VII

Aus Tetramethyl-oxiran, analog den Angaben von *Swift* und *Swern*¹⁶.
 Ausb. 67% d. Th., Sdp.₁₅ 74°, $n_D^{20} = 1,4597$ · NMR (CDCl₃, ppm): 1,19
 (s) (6), 1,30 (s) (6), 2,66 (s) (1) · IR (CCl₄): 3620, 3580, 2100 und 2050.

Literatur

- ¹ Frühere photochemische Arbeiten über Alkylazide und HN₃: *E. Koch*, *Tetrahedron* **23**, 1747 (1967).
- ² *P. Margaretha*, *S. Solar* und *O. E. Polansky*, *Angew. Chem.* **83**, 409 (1971).
- ³ *G. Dudek* und *L. Holm*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2099 (1961).
- ⁴ *H. E. A. Kramer*, *Ann. Chem.* **696**, 15 (1966).
- ⁵ *D. H. R. Barton* und *L. R. Morgan*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 622.
- ⁶ B. P. 702 985, cf. *Chem. Abstr.* **49**, 5515 (1955).
- ⁷ *N. Colebourne*, *R. G. Foster* und *E. Robson*, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 685.
- ⁸ *Organikum*, S. 594, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1967).
- ⁹ *F. D. Lewis* und *W. H. Saunders*, in: *Nitrenes (Lwowsky, W., Hrsg.)*. New York: Interscience. 1970.
- ¹⁰ *R. M. Moriarty* und *R. C. Reardon*, *Tetrahedron* **26**, 1379 (1970).
- ¹¹ *R. A. Abramovitch* und *E. P. Kyba*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1537 (1971).
- ¹² *W. J. Wechter*, *J. Org. Chem.* **31**, 2136 (1966).
- ¹³ *E. Koch*, *Chemie-Ing. Technik* **41**, 916 (1969).
- ¹⁴ *J. H. Boyer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5248 (1966).
- ¹⁵ *S. Solar*, Dissertation, Universität Wien. 1971.
- ¹⁶ *G. Swift* und *D. Swern*, *J. Org. Chem.* **31**, 4226 (1966).