

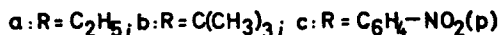
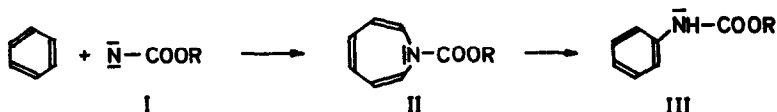
REAKTIONEN VON BENZOL-DERIVATEN MIT NITRENE

Klaus Hafner, Dieter Zinser und Karl-Ludwig Moritz

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 14 May 1964)

BENZOL reagiert mit dem aus Äthyl-azidoformiat durch Belichtung (Labortauchlampe Q 81, Original Hanau) bei 20° oder auch durch Thermolyse\*) bei 80° (rascher im Autoklaven bei 115°) entstehenden Äthoxycarbonyl-nitren Ia unter Bildung von Azepin-N-carbonsäureäthylester IIa<sup>1)</sup>. Analog liefert Benzol mit



t-Butyl- oder p-Nitrophenyl-azidoformiat die Azepin-N-carbonsäureester IIb (gelbes Öl,  $\lambda_{\max}$  332 (2.53), 210 (3.95)  $\mu$  (log $\epsilon$ ) in n-Hexan), bzw. IIc (gelbe Nadeln, Schmp. 105-106°;  $\lambda_{\max}$  265 (4.08), 208 (4.56)  $\mu$  (log $\epsilon$ ) in n-Hexan).

Die Verbindungen II sind thermisch bis 100° beständig, bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein. Durch 2N Protonensäuren werden sie rasch unter Ringverengung in die ent-

\*) Die von uns früher beschriebene Thermolyse<sup>1b)</sup> von Äthyl-azidoformiat in Benzol wurde kürzlich auch von R.J. COTTER und W.F. BEACH<sup>2)</sup> bestätigt.

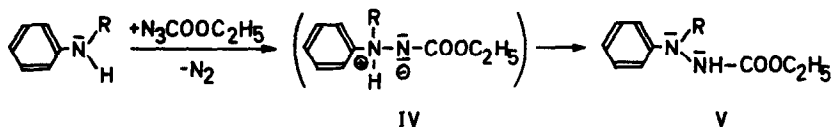
sprechenden Phenyl-urethane III (IIIa: Schmp. 50-51°, Lit.<sup>3)</sup>-Schmp. 52°; IIIb: Schmp. 135-136°, Lit.<sup>4)</sup>-Schmp. 136°) überführt. Mit Kalium-t-butylat in t-Butanol entsteht aus IIa das Kaliumsalz der Azepin-N-carbonsäure als gelbe Kristalle ( $\lambda_{\max}$  339 (2.73)  $\mu$  (log $\epsilon$ ) in Methanol).

Gleich dem Benzol reagieren auch verschiedene seiner Derivate leicht mit photochemisch oder thermisch aus Äthylazidoformiat erzeugtem Äthoxycarbonylnitren Ia unter Ring-erweiterung. Toluol, die drei Xylole, Mesitylen und Durol werden dabei in Ausbeuten um 40 % in Azepin-Derivate überführt. In keinem Falle wurde ein Angriff des Nitrens an einer der Methylgruppen oder eine Kernsubstitution beobachtet. Auch besitzen die Alkylgruppen offenbar nur einen geringen dirigierenden Einfluß auf die Ringerweiterungsreaktion. Sowohl bei der Umsetzung des Toluols als auch der drei Xylole sowie des Durols mit Ia resultieren Gemische isomerer Azepin-Derivate, deren gaschromatographische Analysen darauf hinweisen, daß die jeweils zu erwartenden Isomeren etwa im gleichen Verhältnis gebildet werden wie die isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren bei der analogen Reaktion des Äthoxy-carbonyl-carbens mit diesen Benzol-Derivaten<sup>5)</sup>. Aus der Umsetzung des Mesitylens mit Ia geht dagegen als einziges Produkt in 37-proz. Ausbeute der 2.4.6-Trimethyl-azepin-N-carbonsäureäthylester hervor (Sdp. 0.001: 67-68°;  $\lambda_{\max}$  293 (3.16); 215 (4.44)  $\mu$  (log $\epsilon$ ) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): H<sub>5</sub> (4.15 $\tau$ ), H<sub>3</sub> (4.4 $\tau$ ), H<sub>7</sub> (4.5 $\tau$ ), 3 CH<sub>3</sub> (3 Singulett 8-8.25 $\tau$ ), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Quartett 5.9 $\tau$ , Triplett 8.75 $\tau$ ).

Mit zunehmender Zahl der Methylgruppen am Azepin-Ringsystem wird dessen längstwellige UV-Absorption hypsochrom verschoben. Gleichzeitig bewirken die Methylgruppen eine Verminderung der thermischen Stabilität des Azepin-N-carbonsäureesters. Im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung IIa aromatisieren sich die aus Mesitylen und Durol gewonnenen methylierten Azepin-N-carbonsäureester bereits bei 100° quantitativ zum N-Mesityl-urethan (Schmp. 91-92°; Lit.<sup>6)</sup>-Schmp. 90°) bzw. in 80-proz. Ausbeute zum 2.3.5.6-Tetramethylphenyl-urethan (Schmp. 153-154°; Lit.<sup>7)</sup>-Schmp. 154-155°). Die gleiche Aromatisierung dieser Azepin-Derivate zu den Urethanen erfolgt auch bei 20° in Gegenwart von 2N Essigsäure.

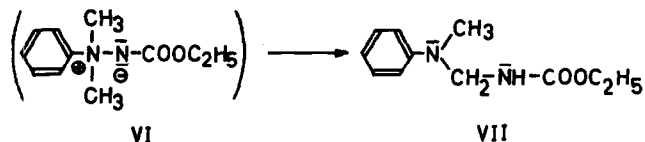
Chlorbenzol reagiert mit Ia in 22-proz. Ausbeute unter Bildung eines Gemisches von etwa gleichen Teilen 2-, 3- bzw. 4-Chlor-azepin-N-carbonsäureäthylester. Die Umsetzung von Anisol mit Ia im Mol-Verhältnis 10:1 führt nur in geringer Ausbeute (7 %) zu einem Gemisch isomerer Methoxy-azepin-N-carbonsäureäthylester. Als Hauptprodukte dieser Reaktion werden 28 % o-<sup>8)</sup> (Kp. 0.005 90-93°;  $n_D^{20}$  1.5305) und 30 % p-Methoxyphenyl-urethan (Schmp. 64-65°; Lit.<sup>9)</sup>-Schmp. 65°), jedoch kein m-Substitutionsprodukt erhalten. Dies macht einen elektrophilen Angriff des Nitrens Ia auf das Anisol wahrscheinlich.

Bei der Thermolyse von Athyl-azidoformiat in Anilin oder N-Methyl-anilin im Mol-Verhältnis 1:10 tritt keine Ringerweiterung ein. Ia reagiert mit der Aminogruppe, vermutlich primär unter Bildung der N,N-Betaine IV, die sich dann zum N-Phenylhydrazin-N'-carbonsäureäthylester Va (52 %) (farbl. Nadeln; Schmp. 82-84°; Lit.<sup>10)</sup>-Schmp. 82-83°) bzw. dessen N-Methyl-

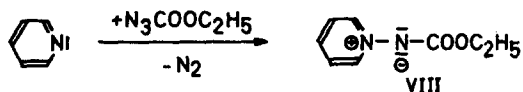


a: R = H; b: R = CH<sub>3</sub>

Derivat Vb (49 %) (Schmp. 49-50°; Lit.<sup>11)</sup>-Schmp. 50°) stabilisieren. Daneben entstehen in geringer Ausbeute Phenyl-urethane. Entsprechend reagiert auch das N.N-Dimethyl-anilin mit Ia nicht unter Ringerweiterung. Das vermutlich zunächst entstehende N.N-Betain VI lagert sich unter CH-Insertion in das N-Phenyl-N-Methyl-N'-carbäthoxy-diamino-methan VII (Kp. 0.001 113-115°,  $n_D^{20}$  1.5435) um, das dabei in 57-proz. Ausbeute er-

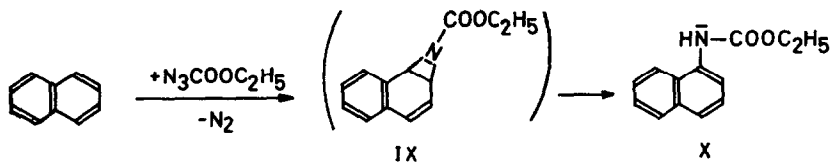


halten wird. Im Gegensatz dazu konnte durch Thermolyse des Äthyl-azidoformiats in Pyridin das zu erwartende N.N-Betain VIII



(farbl. Nadeln, Schmp. 109°) in 67-proz. Ausbeute isoliert werden.

Naphthalin vermag mit Ia nicht unter Ringerweiterung zu



reagieren. Die Thermolyse des Athyl-azidoformiats in Naphthalin bei 115° liefert in 52-proz. Ausbeute ausschließlich  $\alpha$ -Naphthyl-urethan X (Schmp. 78-79°; Lit.<sup>9)</sup>-Schmp. 79°), dessen Bildung eine 1.2-Addition des Nitrens Ia an das Naphthalin zu dem Aziridin-Derivat IX vorausgegangen sein dürfte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

## REFERENZEN

- 1a) K.HAFNER und C.KÖNIG, Angew.Chem. **75**, 89 (1963);  
Angew.Chem. Internat. Edit. **2**, 96 (1963).
- 1b) K.HAFNER, Angew.Chem. **75**, 1049 (1963);  
Angew.Chem. Internat. Edit. **3**, 172 (1964).
- 2) R.J.COTTER und W.F.BEACH, J.org.Chemistry. **29**, 751 (1964).
- 3) Th.CURTIUS, J.prakt.Chem. **2** 52, 210 (1895).
- 4) E.KNOEVENAGEL, Liebigs Ann.Chem. **297**, 148 (1897).
- 5) K.ALDER, R.MUDERS, W.KRAHNE und P.WIRTZ, Liebigs Ann. Chem. **627**, 59 (1959).
- 6) R.DAHLBOM und L.E.OSTERBERG, Acta chem.scand. **9**, 1553 (1955).
- 7) A.WEIZMANN, J.Amer.chem.Soc. **70**, 2342 (1948).
- 8) J.H.RANSOM, Ber.dtsch.chem.Ges. **31**, 1055 (1898).
- 9) C.W.WHITEHEAD und J.J.TRAVERSO, J.Amer.chem.Soc. **77**, 5872 (1955).
- 10) O.WIDMAN, Ber.dtsch.chem.Ges. **28**, 1927 (1895).
- 11) M.BUSCH und C.HEINRICHS, Ber.dtsch.chem.Ges. **33**, 459 (1900).