

DEHYDRIERUNGS-REAKTIONEN MIT ACYL-NITRENE

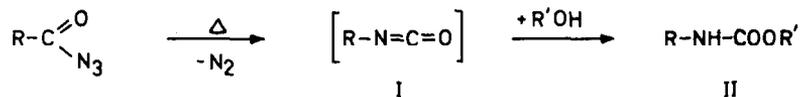
Reinhold Puttner und Klaus Hafner

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 1 September 1964)

EINE jüngst erschienene Kurzmitteilung¹⁾ über die Photolyse von Alkyl-azidoformiaten in Alkoholen veranlaßt uns, über eigene, zumeist darüberhinaus gehende Ergebnisse, die wir bereits vor einiger Zeit bekannt gaben²⁾, zu berichten.

Die Thermolyse von Acyl-aziden in Alkoholen führt über die durch CURTIUS-Umlagerung zunächst entstehenden Isocyanate I zu Urethanen II³⁾. Bisher wurden bei diesen Reaktionen

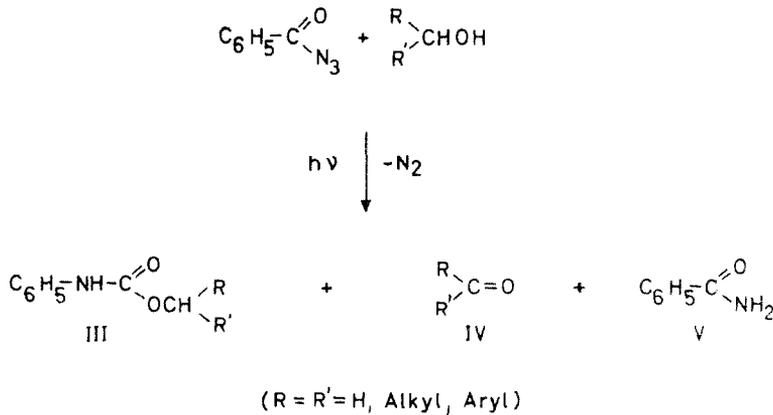


keine Produkte isoliert, die auf die Bildung freier Acyl-nitrene beim Azid-Zerfall hinweisen⁴⁾.

Analog verläuft die Photolyse einiger Acyl-azide in Alkoholen, d.h. die hierbei vermutlich zunächst entstehenden Acyl-nitrene reagieren nicht unmittelbar mit dem Alkohol, sondern unterliegen rascher der CURTIUS-Umlagerung⁵⁾. Nur in einzelnen Fällen konnten bisher bei der Photolyse von umlagerungsfähigen Acyl-aziden neben den entsprechenden Iso-

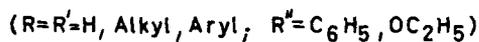
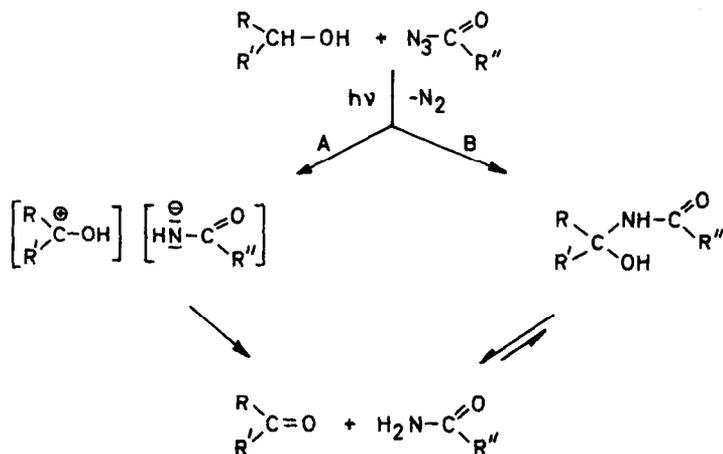
cyanaten CH-Insertionsprodukte⁶⁾ oder Additionsverbindungen⁷⁾ der primär entstehenden Acyl-nitrene in geringen Ausbeuten isoliert werden.

Wir fanden, daß die Photolyse von Benzazid in primären oder sekundären Alkoholen neben den zu erwartenden N-Phenylurethanen III auch unter Dehydrierung der Alkohole Aldehyde



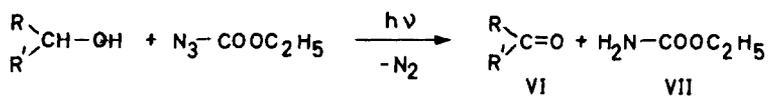
bzw. Ketone IV und Benzamid (V) liefert. U.a. erhielten wir bei der Photolyse (Labortauchlampe Q 81, Original Hanau) des Benzazids in Isopropanol 36 % Aceton und 25 % Benzamid neben 50 % N-Phenyl-isopropyl-carbamat. Vermutlich folgt hier der Bildung des Acyl-nitrens dessen Angriff auf den Wasserstoff der α -ständigen CH-Gruppe des Alkohols. Es konnte bisher noch nicht entschieden werden, ob diese, der Reduktion aromatischer Diazonium-Salze mit Alkoholen oder Athern⁸⁾ analoge Reaktion, unter Hydridionen-Übertragung (Weg A) oder unter CH-Insertion (Weg B), wie bei der Photolyse von Äthyl-

azidoformiat in Diäthyläther⁹⁾, abläuft. Auch eine Reaktion des angeregten Acyl-azids mit dem Alkohol (ohne Bildung des freien Acyl-nitrens) läßt sich zunächst nicht aus-

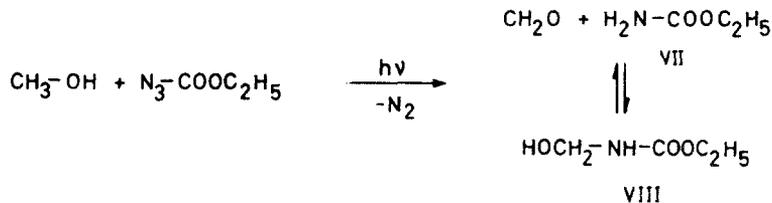


schließen, doch ist dies im Hinblick auf den bei der Photolyse rasch erfolgenden Azid-Zerfall wenig wahrscheinlich.

Das thermisch oder photolytisch aus Äthyl-azidoformiat erzeugte Äthoxy-carbonyl-nitren ist im Gegensatz zu anderen Acyl-nitrenen nicht zur CURTIUS-Umlagerung befähigt¹⁰⁾. Die Photolyse dieses Azids in primären und sekundären Alkoholen liefert daher rasch und mit hoher Quantenausbeute die erwar-

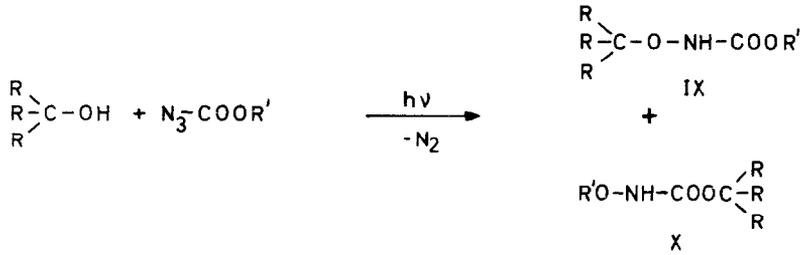


teten Dehydrierungsprodukte VI und Äthyl-carbamate (VII) in nahezu quantitativen Ausbeuten. In Methanol entsteht ein Gemisch von Formaldehyd, VII und N-Hydroxymethyl-äthyl-carbamate (VIII), in Äthanol werden ca. 80 % Acetaldehyd und 90 % VII, in

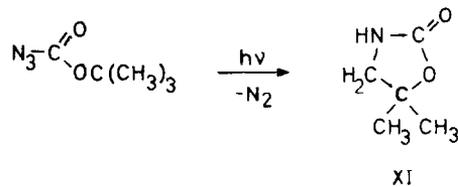


Isopropanol 96 % Aceton und 98 % VII gebildet. Benzylalkohol wird in Benzaldehyd überführt. Ein Angriff des Nitrens am benzoiden Ring unter Bildung von Azepin-Derivaten wurde dabei nicht beobachtet. Neben den Carbonylverbindungen, die als 2.4-Dinitrophenylhydrazone isoliert wurden, konnten in sehr geringerer Menge die entsprechenden N-Alkoxy-carbamate als OH-Insertionsprodukte nachgewiesen werden.

Auch die Umsetzungen des Äthoxy-carbonyl-nitrens mit Alkoholen dürften einem der Reaktionswege A oder B folgen. Mit tertiären Alkoholen reagieren die durch Photolyse von Alkyl-azidoformiaten erzeugten Alkoxy-carbonyl-nitrene unter OH-Insertion zu N-tert.-Alkoxy-alkyl-carbamaten IX. Z.B. liefert die Photolyse (oder auch Thermolyse) des Methyl-azidoformiat in tert. Butanol 55 % IX ($R=R'=\text{CH}_3$) (Sdp.₁₀: 83-84°; n_D^{25} : 1.4280; IR-Spektrum (in CHCl_3): aufgespaltene NH-Bande bei 3320 cm^{-1} ; CO-Bande bei 1720 cm^{-1} ; NMR-Spektrum (in CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (Singulett bei 8.80 τ), CH_3O (Singulett bei 6.27 τ), NH (Singulett bei 1.80 τ),

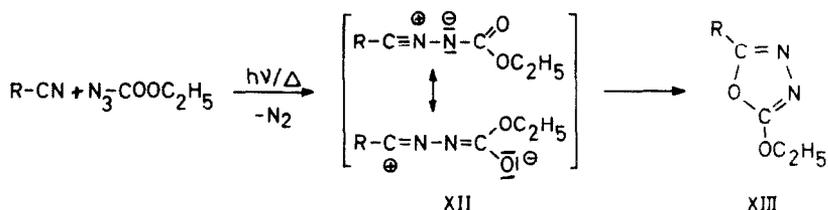


neben 19 % einer isomeren, gaschromatographisch abtrennbaren Verbindung (Sdp.₁₀: 83-84°; NMR-Spektrum (in CCl₄): (CH₃)₃C (Singulett bei 8.53τ), CH₃ (Singulett bei 6.33τ), NH (Singulett bei 2.36τ)) der vermutlichen Konstitution X (R=R'=CH₃). Das durch Photolyse von tert. Butyl-azidoformiat erzeugte tert. Butoxy-carbonyl-nitren stabilisiert sich dagegen sowohl in Gegenwart von tert. Alkoholen¹⁾ als auch in indifferenten Lösungsmitteln wie 1.1.2-Trichlor-1.2.2-trifluor-äthan, Tetrachlorkohlenstoff oder auch Acetonitril¹⁾, vornehmlich unter intramolekularer CH-Insertion zum 5.5-Dimethyl-oxazolidon-2 (XI) in ca. 75-proz. Ausbeute (Schmp. 80°, Lit.¹¹⁾ --Schmp. 79-82°; IR-Spek-



trum (in KBr): NH-Bande bei 3268 cm^{-1} ; CO-Bande bei 1724 cm^{-1} ; NMR-Spektrum (in CDCl_3): 2CH_3 (Singulett bei 8.55τ), CH_2 (Singulett bei 6.65τ), NH (Singulett bei 3.13τ).

Dagegen reagiert das aus Äthyl-azidoformiat durch Photolyse oder auch Thermolyse erzeugte Äthoxy-carbonyl-nitren in indifferenten Lösungsmitteln unter Dimerisierung zum Diäthyl-azodiformiat¹²⁾ (66 %), in Nitrilen jedoch unter Bildung von 1.3.4-Oxadiazol-Derivaten¹³⁾ vom Typ XIII. In Acetonitril werden 52 % XIII ($\text{R}=\text{CH}_3$) (Sdp.₁₀: $76-77^\circ$; IR-Spektrum (in CHCl_3): C=N-Banden bei 1577 und 1629 cm^{-1} ; NMR-Spektrum (in CCl_4):



Ring- CH_3 (Singulett bei 7.64τ), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (Triplet bei 8.55τ , Quadruplett bei 5.5τ), in Benzonitril 11 % XIII ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) (Schmp. $43-44^\circ$, Lit.¹⁴⁾-Schmp. 44°) erhalten. Danach ist - vermutlich aus sterischen Gründen - die intramolekulare CH-Insertion im Falle des tert. Butoxy-carbonyl-nitrens gegenüber dem elektrophilen Angriff des Nitrens am Nitrilstickstoff begünstigt, der bei der Reaktion des Äthoxy-carbonyl-nitrens mit Nitrilen der Bildung von XIII vorausgehen dürfte. Die dabei zunächst resultierenden Nitrilimine XII, die im Gegensatz zu den aus Alkoxy-carbonyl-nitrenen und Pyridin gewonnenen N,N-Betainen^{10d)} nicht isoliert werden konnten, gehen dann eine intramolekulare Cyclisierung zum aromatischen System ein.

REFERENZEN

- 1) R.KREHER und G.H. BOCKHORN, Angew.Chem. 76, 681 (1964).
- 2) K.HAFNER, Vorträge an der Universität Marburg am 20. Mai 1964 und an der Universität Köln am 28. Juli 64.
- 3) P.A.S.SMITH, Org. Reactions 3, 337 (1946).
- 4) R.A.ABRAMOVITCH und B.A.DAVIS, Chem. Reviews 64, 169 (1964).
- 5) L.HORNER und E.SPIETSCHKA, Chem.Ber. 88, 934 (1955);
L.HORNER und A.GROSS, in A.Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin, 1958, S. 190.
- 6) W.ANTKOWIAK, J.W.APSIMON und O.E.EDWARDS, J.Org.Chemistry 27, 1930 (1962);
J.W.APSIMON und O.E.EDWARDS, Proc.Chem.Soc. 1961, 461;
J.W.APSIMON und O.E.EDWARDS, Canad.J.Chem. 40, 896 (1962);
W.L.MEYER und A.S.LEVINSON, Proc.Chem.Soc. 1963, 15;
J.Org.Chemistry 28, 2859 (1963).
- 7) L.HORNER und A.CHRISTMANN, Chem.Ber. 96, 388 (1963).
- 8) H.MEERWEIN et al., Angew.Chem. 70, 211 (1958); 74, 807 (1962);
R.HUISGEN und H.NAKATEN, Liebigs Ann.Chem. 573, 188 (1951).
- 9) K.HAFNER und R.PUTTNER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10) a) A.BERTHO, J.prakt.Chem. (2) 120, 89 (1929).
b) W.LWOWSKI und Th.W.MATTINGLY, Tetrahedron Letters 1962, 277.
c) K.HAFNER und C.KÖNIG, Angew.Chem. 75, 89 (1963).
Internat. Edit. 2, 96 (1963).
d) K.HAFNER, D.ZINSER und K.L.MORITZ, Tetrahedron Letters 1964, 1733.
e) K.HAFNER und W.KAISER, Tetrahedron Letters 1964, 2185.
- 11) W.J.CLOSE, J.Amer.chem.Soc. 73, 95 (1951).
- 12) vgl.auch J.HANCOCK, Tetrahedron Letters 1964, 1585.
- 13) vgl.auch W.LWOWSKI, Th.W.MATTINGLY und T.J.MARICICH, Tetrahedron Letters 1964, 1591.
- 14) T.BACCHETTI, Gazz.chim.ital. 91, 866 (1961).