

DIE PHOTOCHEMISCHE ZERSETZUNG VON CARBAMIDSÄUREAZID
IN ALIPHATISCHEN ALKOHOLEN⁺).

Richard Kreher und Gesche H. Berger
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Darmstadt

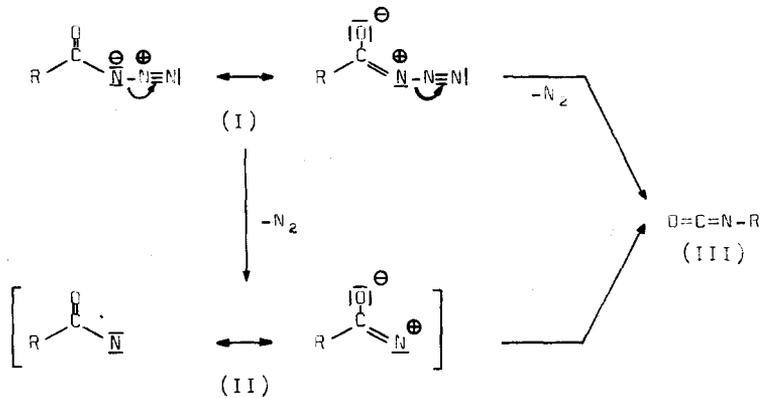
(Received 14 December 1964)

Carbonsäureazide (Ia) spalten bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung (1) Stickstoff ab. Die zu erwartenden Carbonylazene (IIa) lagern sich in die entsprechenden Isocyanate (III) um (2) und lassen sich im allgemeinen nicht mit radikalischen oder nucleophilen Reaktionspartnern (3,4) abfangen^{a)}.

Um dieses Verhalten zu erklären, muß man annehmen, daß entweder Stickstoffabspaltung und Umlagerung synchron ablaufen oder die durch die Stickstoffeliminierung ausgelöste Umlagerung rascher eintritt als intermolekulare Reaktionen mit radikalischen oder nucleophilen Partnern.

⁺) 2.Mitteilung: Photochemische Eliminierungsreaktionen.
1.Mitteilung: R. Kreher und G.H. Bockhorn,
Angew. Chem. **76**, 681 (1964);
Angew. Chem. Internat. Edit. **3**, 589 (1964)

a) Die thermische Zersetzung von Carbonsäureaziden in Alkoholen liefert ausschließlich Urethane als Folgeprodukte der zugehörigen Isocyanate. Bei der photolytischen Zersetzung tritt nach R. Puttner und K. Hafner (4) neben der Umlagerung zu den Isocyanaten auch Reduktion zu den entsprechenden Carbonsäureamiden ein.



a) R = Alkyl-, Aryl-

b) R = Alkoxy-

c) R = Amino-

Wenn Stickstoffabspaltung und Umlagerung aber nacheinander ablaufen, sollte es grundsätzlich möglich sein, die Lebensdauer der hypothetischen Zwischenstufe (II) durch Substituenten mit geringer Wanderungstendenz zu erhöhen. Zu dieser Gruppe von Substituenten gehören nach den bisherigen Erfahrungen vor allem die Alkoxygruppe und die Aminogruppe^{b)}. Die Wanderungstendenz der Alkoxygruppe ist offenbar so gering, daß sich die Azidoameisensäurealkylester (Ib) bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung nicht umlagern. Das durch Stickstoffabspaltung gebildete Alkoxy-carbonylcarben (IIb) läßt sich vielmehr durch Einschubung in CH-Bindungen (6), durch Addition an Mehrfachbindungen (7) und durch Reaktion mit nucleophilen Partnern (8) abfangen.

b) Das aus Diazoessigester durch Stickstoffabspaltung intermediär entstehende Äthoxycarbonyl-carben lagert sich nach R. Huisgen et al. (5) nicht zu dem Äthoxyketen um, sondern läßt sich durch Addition an Doppelbindungen abfangen. In der gleichen Weise konnten bei der thermischen und photochemischen Zersetzung von α -Diazomalonsäure-Äthylester-*p*-tosylamid bisher keine Reaktionsprodukte isoliert werden, die auf eine Umlagerung der Carben-Zwischenstufe hindeuten (R. Zacher und G. Köhling, unveröffentlicht).

In der gleichen Weise lagert sich Carbamidsäureazid (Ic) bei der thermischen Zersetzung unter Stickstoffabspaltung offenbar nicht um (9). Es erschien uns deshalb als Vorstufe des zugehörigen Carbamidoazens (IIc) interessant, da es einmal den Azidoameisensäurealkylestern (Ib) strukturell sehr nahe steht und somit Vergleichsmöglichkeiten gegeben sind. Zum anderen besteht nach den bisherigen Beobachtungen die Möglichkeit, die Wanderungsgeschwindigkeit der Aminogruppe durch Substituenten abzustufen. So lagern sich N,N-Diarylcarbamidsäureazide im Gegensatz zum Carbamidsäureazid (Ic) in die entsprechenden Isocyanate um (10).

Um erste Hinweise über das Verhalten des Carbamidoazens (IIc) zu erhalten^{c)} (11), untersuchten wir zunächst die photochemische Zersetzung des Carbamidsäureazids (Ic) in primären, sekundären und tertiären aliphatischen Alkoholen. Bei der Bestrahlung von (Ic) in Methanol, Äthanol, Isopropanol und t-Butanol bei Rückflußtemperatur mit einer UV-Hochdrucklampe (Hanauer Quarzlampengesellschaft, Typ S 81) beobachteten wir eine quantitative Gasentwicklung. Die nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhaltenen Substanzgemische konnten wir durch präparative Schichtchromatographie trennen. Die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden durch Analysen charakterisiert und durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Die Bildung von N-Alkoxy-harnstoffen (IV) ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß Carbamidsäureazid (Ic) Stickstoff abspaltet und das zu erwartende Carbamidoazen (IIc) mit den aliphatischen Alkoholen reagiert. Die Ausbeute an (IV) ist von dem als Lösungsmittel eingesetzten Alkohol abhängig und beträgt bis zu 45% d.Th. in t-Butanol.

Harnstoff (V) und Hydrazodicarbonamid (VI) entstehen vermutlich ebenfalls aus der Azen-Zwischenstufe (IIc) in konkurrierenden Reaktionen, deren Ausmaß, wie aus Tabelle 1 zu ent-

c) Über die Chemie von reaktionsfähigen Zwischenstufen mit einem Sextett-Stickstoff unterrichten die unter (11) aufgeführten Zusammenfassungen.

Reaktionsmedium	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{OR}$ (IV)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ (V)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ (VI)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$ (VII)
CH_3-OH	Schmp. 82-83° 24% d.Th.	-	Schmp. 250-52° 60% d.Th.	Schmp. 207-09° 10% d.Th.
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Schmp. 91-92° 13% d.Th.	-	-	Schmp. 190-92° 19% d.Th.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Schmp. 120° 8% d.Th.	Schmp. 130-31° 80% d.Th.	-	Schmp. 179-80° 4% d.Th.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Schmp. 190-92° 45% d.Th.	-	Schmp. 250-52° 6% d.Th.	-

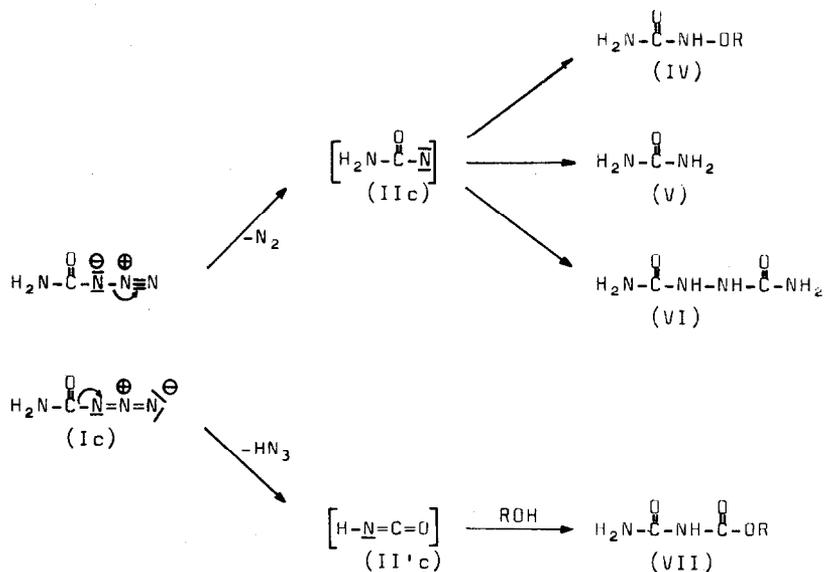
TABELLE 1: Photochemische Zersetzung des Carbamidsäureazids (Ic) in aliphatischen Alkoholen mit einem Hochdruckbrüner (Hanauer Quarzlempengesellschaft, Typ S 81).

nehmen ist, von dem Lösungsmittel abhängt. In ISOPROPANOL wird das Carbamidoazen (Ic) vorwiegend unter Dehydrierung des sekundären Alkohols zu Harnstoff (V) reduziert, der bei den Umsetzungen in Methanol, Äthanol und t-Butanol nicht erhalten wurde. In METHANOL hingegen reagiert das Carbamidoazen (IIc) vermutlich bevorzugt mit einem weiteren Molekül Azid (Ic) unter Abspaltung von Stickstoff zu Azodicarbonamid^{d)}; dieses ist, wie wir in vergleichenden Umsetzungen zeigen konnten, unter den Bedingungen der UV-Bestrahlung nicht beständig und wird durch aliphatische Alkohole in Hydrazodicarbonamid (VI) übergeführt. Über den Verlauf dieser formalen Reduktion des Azodicarbonamids in aliphatischen Alkoholen werden wir an anderer Stelle berichten.

Neben den bisher erwähnten Reaktionsprodukten (IV), (V) und (VI) konnten wir die entsprechenden Allophansäurealkylester (VII) in Ausbeuten bis zu 20% d.Th. isolieren. Diese entstehen offenbar nicht aus der Azen-Zwischenstufe (IIc), sondern in einer Nebenreaktion aus dem Azid (Ic) durch Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure^{e)}. Die intermediär gebildete Cyansäure (II'c) reagiert mit den Alkoholen zu den Carbamid-säurealkylestern, die unter diesen Bedingungen nicht faßbar sind und mit einem weiteren Molekül Cyansäure in die stabilen Allophansäurealkylester (VII) übergehen^{f)}.

Die bisherigen Ergebnisse über den Verlauf der photochemischen Zersetzung des Carbamidsäureazids (Ic) lassen sich demnach im folgenden Schema zusammenfassen.

-
- d) Die bisherigen Ergebnisse reichen nicht aus, um eine Reaktion von photochemisch angeregten Molekülen des Carbamidsäureazids unter Stickstoffabspaltung auszuschließen.
- e) Die Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Carbamidsäureazid (Ic) wurde von Th. Curtius und F. Schmidt (9) bei der thermischen Zersetzung von (Ic) in siedendem Toluol beobachtet.
- f) Allophansäurealkylester entstehen auch beim Einleiten von gasförmiger Cyansäure in aliphatische Alkohole (I2).



Das Reaktionsschema gibt den Verlauf der photochemischen Zersetzung des Carbamidsäureazids (Ic) in vereinfachter Form wieder. Ein Vergleich der relativen Ausbeuten an (IV), (V), (VI) und (VII) deutet darauf hin, daß die Reaktionsweise des Azids (Ic) und der Azen-Zwischenstufe (IIc) offenbar entscheidend durch die Solvatbildung mit den aliphatischen Alkoholen beeinflusst wird. Die weiteren Untersuchungen befassen sich deshalb mit dem Verhalten des Carbamidsäureazids (Ic) in polaren Lösungsmitteln. Weiterhin soll das intermediäre Auftreten des Carbamidoazens (IIc) durch unabhängige Bildungsweisen gestützt werden.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat. h.c. C. Schöpf, dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, danken wir für freundliche Unterstützung und wertvolle Hinweise.

LITERATUR

- (1) A. Schönberg, Präparative Organische Photochemie, Springer-Verlag, Heidelberg, 1958, S. 190.
L. Horner, E. Spietschka und A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 (1951).
- (2) P.A.S. Smith, Molecular Rearrangements, Interscience Publishers, New York/London, 1, 528 (1963).
V. Franzen, Reaktionsmechanismen, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1958, S. 63.
- (3) G. Powell, J. Amer. chem. Soc. 51, 2436 (1929).
E. Wallis, J. Amer. chem. Soc. 51, 2982 (1929).
- (4) R. Puttner und K. Hafner, Tetrahedron Letters, 3119 (1964).
R. Kreher und G.H. Berger, unveröffentlicht.
- (5) R. Huisgen, H.J. Sturm und G. Binsch, Chem. Ber. 97, 2864 (1964).
- (6) M.F. Sloan, T.J. Prosser, N.R. Newburg und D.S. Breslow, Tetrahedron Letters, 2945 (1964).
R. Kreher und D. Kühling, Angew. Chem. (im Druck).
G. Smolinsky und B.I. Feuer, J. Amer. chem. Soc. 86, 3085 (1964).
W. Lwowski, T.J. Maricich und T.W. Mattingly, J. Amer. chem. Soc. 85, 1200 (1963).
W. Lwowski und T.W. Mattingly, Tetrahedron Letters, 277 (1962).
- (7) R. Huisgen und H. Blaschke, Tetrahedron Letters, 1409 (1964).
W. Lwowski, A. Hartenstein, C. de Vita und R.L. Smick, Tetrahedron Letters, 2497 (1964).
K. Hafner und W. Kaiser, Tetrahedron Letters, 2185 (1964).
K. Hafner, D. Zinser und K.L. Moritz, Tetrahedron Letters, 1733 (1964).
K. Hafner und C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Internat. Edit. 2, 96 (1963).

- (8) R. Kreher und G.H. Bockhorn,
Angew. Chem. 76, 681 (1964); Internat. Edit. 3,589(1964).
R. Puttner und K. Hafner, (4).
- (9) Th. Curtius und F. Schmidt,
J. prakt. Chem. 105, 177 (1922).
- (10) F.L. Scott und M.T. Scott,
J. Amer. chem. Soc. 79, 6077 (1957).
W. Lwowski, R. Demauriac, T.W. Mattingly, Jr. und E.
Scheiffele, Tetrahedron Letters, 3285 (1964).
- (11) R.A. Abramovitch und B.A. Davis,
Chem. Reviews, 64, 149 (1964).
L. Horner und A. Christmann,
Angew. Chem. 75, 707 (1963).
- (12) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
Thieme-Verlag, Stuttgart, 8, 203 (1952).