

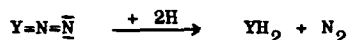
**DIE DURCH RADIKALE AUSGELÖSTE
 "REDUKTIVE ELIMINIERUNG VON DIAZOSTICKSTOFF"
 AUS SÄUREAZIDEN**

Leopold Horner und Gerhard Bauer

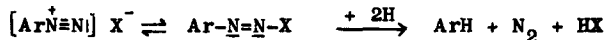
Aus dem Institut für Organische Chemie der Uni-
 versität Mainz

(Received 21 May 1966)

UNTER "Reduktiver Eliminierung von Diazostickstoff" ver-
 stehen wir Reaktionen, bei welchen Diazostickstoff durch
 2 H-Atome ersetzt wird:

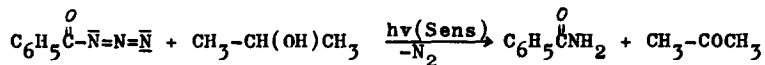


Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann $Y=R \cdot \overset{O}{\parallel} C-N$ (Säureazide)
 und $R-\overset{O}{\parallel} C-\overset{O}{\parallel} C$ (Diazoketone und Chinondiazide) sein. Die "reduk-
 tive Desaminierung" von primären Aminen (nach vorausgehender
 Diazotierung) kann ebenfalls diesem allgemeinen Reaktionstyp
 untergeordnet werden:



Über die radikalisch induzierte "reduktive Eliminierung von
 Diazostickstoff" aus Säureaziden berichtet die vorliegende
 Abhandlung; die "reduktive Eliminierung von Diazostickstoff"
 aus einigen α -Diazocarbonylverbindungen beschreibt die folgen-
 de Veröffentlichung. Über unsere Erfahrungen mit Diazonium-
 salzen werden wir später berichten.

Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photolyse von Benz-
 azid in Alkoholen, z.B. Isopropylalkohol, entstehen in quanti-
 tativer Ausbeute Benzamid und Aceton¹



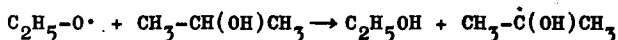
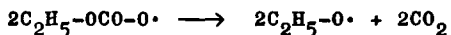
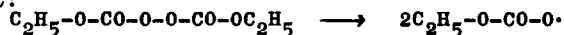
Sowohl die Quantenausbeute (bis zu 500) als auch die Inhibierung der Reaktion durch p-Chinon und Sauerstoff sprechen für eine Radikalkettenreaktion. Diese Vermutung konnte mit Diäthylperoxy-dicarbonat (I) als Radikalquelle bewiesen werden. Auch Lwowski und Mitarb.² haben die Quantenausbeute der Photolyse von Azidoameisensäure-Äthylester bestimmt (in Cyclohexan 0,35; in Methanol ca. 1) und beobachtet, daß bei der thermischen Zersetzung dieses Azids in Methanol und in Gegenwart einer großen Menge an Diäthyl-peroxy-dicarbonat (1/2 Mol) Äthylurethan in einer Ausbeute von 78 % entsteht. Es ist diesen Autoren jedoch offensichtlich entgangen, daß man mit "katalytischen" Mengen an I und Isopropylalkohol als Lösungsmittel das gleiche Ergebnis erhalten kann. Bei umlagerungsfähigen Aziden wurde in eigenen Versuchen die Temperatur so gewählt, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit gering bleibt, die Zerfallsgeschwindigkeit von I aber ausreichend groß ist, um die Kettenreaktion in Gang zu halten. Die folgende Tabelle enthält einen Teil unserer Ergebnisse.

Arylazide geben unter den gewählten Bedingungen nur in mäßigen Ausbeuten die Produkte der reduktiven Eliminierung von Diazostickstoff, da offenbar die gebildeten Anilinderivate die Radikalkette abbrechen. Nach Blockierung der für die Inhibierung wichtigen ortho- und para-Stellungen können jedoch die erwarteten primären Arylamine (durch präparative Schicht-

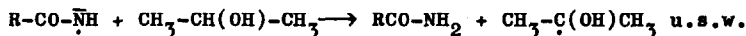
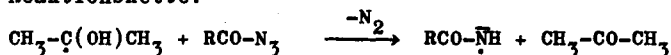
chromatographie) isoliert werden. Auch andere Inhibitoren, wie p-Chinon und elementarer Sauerstoff, unterdrücken die durch I ausgelöste reduktive Eliminierung von Diazostickstoff wirksam. Auch mit Azodiisobutyronitril erhält man aus Benzazid Benzamid, jedoch nur in einer Ausbeute von 24 %.

Wir stellen folgenden Reaktionsmechanismus zur Diskussion:

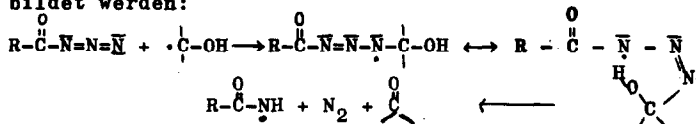
Start:³



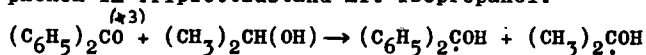
Reaktionskette:



Wir halten es für möglich, daß sich das 2-Hydroxy-isopropylradikal an die Azidgruppe anlagert und das intermediär auftretende Acylstickstoffradikal und Aceton auf folgende Weise gebildet werden:



Bei der sensibilisierten Photolyse entstehen die für die reduktive Eliminierung von Diazostickstoff notwendigen Primärradikale in bekannter Weise durch Umsetzung von Benzophenon im Triplettzustand mit Isopropanol.⁴



Durch Diäthyl-peroxy-dicarbonat (I) ausgelöste radikalische Zersetzung einiger Säureazide in Isopropylalkohol (ca.80 cm) bei 50-80°C.

Azid (mMol)	I mMol	Ausbeute % d.Th.
Benzazid (20,4)	1,4	97 Benzamid 98 Aceton
Benzazid (20,4)	2,8 + 1 mMol p-Chinon	0 Benzamid
Carbaminsäureazid (23,2)	2,8	99 Harnstoff 83 Aceton
p-Toluol-sulfazid (20,3)	1,4	75 p-Toluolsulfamid 81 Aceton
Azidoameisensäure- äthylester (20)	2,8	78 Urethan 85 Aceton
p-Chlorphenylazid * (24,1)	2,8	5 p-Chloracetanilid
2,4,6-Tribrom-1-azido- benzol (18,5)	15,1	35 2,4,6-Tribromanilin

* in Ggw. eines 10 fachen molaren Überschusses an Essigsäure-anhydrid

Wir wissen also, daß die im Licht ausgelöste reduktive Eliminierung von Diazostickstoff nicht über Azidmolekeln im Tripletzustand gedeutet werden darf, sondern das Ergebnis einer Radikalkettenreaktion ist, die auch durch andere Radikalquellen ausgelöst werden kann.

Damit wurde u.W. erstmalig gezeigt, daß aus Aziden über eine Radikalkettenreaktion Stickstoff reduktiv entfernt werden kann.

Literaturhinweise:

- ¹ L.Horner, G.Bauer u.J.Dörges, Chem.Ber. 98, 2631 (1965)
- ² W.Lwowski, R.DeMauriac, Th.W.Mattingly, jr. und E. Scheiffele, Tetrahedron Letters, No. 43-44, pp.3285 (1964)
- ³ L.M.Terman, Russian Chemical Reviews, 34, 185 (1965)
- ⁴ J.N.Pitts, jr., R.L.Letsinger, R.P.Taylor, J.M.Patterson, G.Recktenwald und R.B.Martin, J.Amer.chem.Soc. 81, 1068 (1959)