

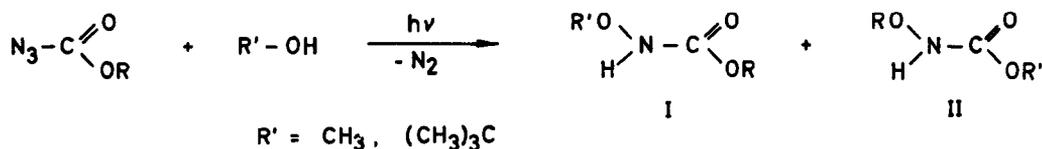
PHOTOCHEMISCH INDUZIERTER CURTIUS-ABBAU VON ALKYL-AZIDOFORMIATEN

Reinhold Puttner, Wolfgang Kaiser und Klaus Hafner

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 25 June 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

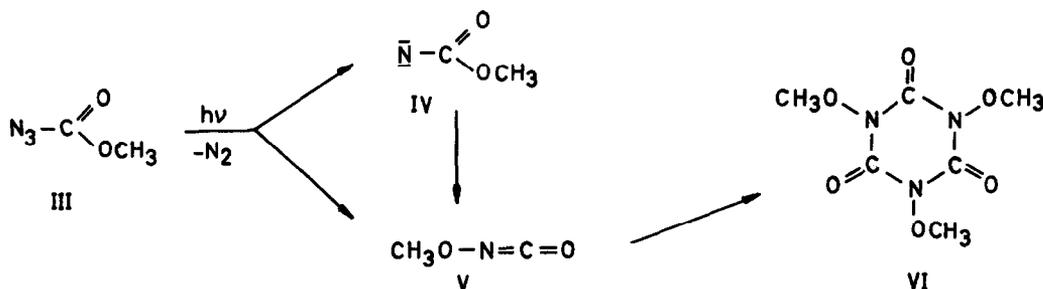
Bei der Photolyse von Alkyl-azidoformiaten in Methanol bzw. tert. Butanol konnten neben den durch OH-Insertion entstehenden N-Methoxy- bzw. tert. Butoxy-alkylcarbamaten I mit geringerer Ausbeute auch die isomeren N-Alkoxy-methyl- bzw. tert. butylcarbamate II isoliert werden (1,2). Die Bildung von II



weist auf eine Curtius-Umlagerung der als "starre Azide" bezeichneten Alkyl-azidoformiate bzw. der daraus durch Photolyse erzeugten Alkoxy-carbonyl-nitrene zu Alkoxy-isocyanaten hin.

Auch bei der Photolyse (Labortauchlampe Q 81, Original Hanau) von Methyl-azidoformiat (III) in Alkenen, wie z. B. Buten-2 (3), Isobuten, 2-Methylbuten-2 bei -30° oder 2.3-Dimethylbuten-2, Hexen-1 oder 1.1-Diphenyläthylen bei 20° , unterliegt ein Teil des Azids einem Curtius-Abbau. Neben 60 - 70 % der zu erwartenden N-Methoxycarbonyl-aziridine (3) isoliert man 10 - 11 % 1.3.5-Trimethoxy-2.4.6-trioxo-hexahydro-s-triazin (VI) als farblose Nadeln vom Schmp. $198 - 200^\circ$ (Lit.-Schmp. $197 - 198^\circ$ (5)) (4). Elementaranalyse und Molekulargewicht sind in Übereinstimmung mit der Bruttoformel $(\text{NCOOCH}_3)_3$. IR- und NMR-Spektrum entsprechen den Literaturangaben (5).

Der Bildung von VI dürfte eine Curtius-Umlagerung des Methyl-azidoformiats (III) bzw. des Methoxycarbonyl-nitrens (IV) zum Methoxy-isocyanat (V) vorausgehen.



Alkoxy-isocyanate sind bislang unbekannt. Ihre Existenz als Zwischenstufen konnte sowohl bei der zur 1.3.5-Tribenzyloxy-isocyanursäure führenden Thermolyse des Imidazol-N-carbonsäure-N'-benzyloxy-amids (6) als auch bei der VI liefernden Umsetzung von Natrium-phosphorsäurediäthylester-N-methoxyamid mit Kohlendioxyd (5) wahrscheinlich gemacht werden. Die Autoren nehmen eine Trimerisierung der primär gebildeten Alkoxy-isocyanate an. Ob auch das bei der Photolyse von III gewonnene Isocyanursäure-Derivat VI unmittelbar durch Trimerisierung des sicher nur in geringer Stationärkonzentration vorliegenden V entsteht oder aber aus einer mehrstufigen Reaktion von V mit III hervorgeht, konnte bisher nicht geklärt werden.

Literatur

- 1) W. Lwowski, R. DeMauriac, Th. W. Mattingly, jr. und E. Scheiffele, Tetrahedron Letters 1964, 3285.
- 2) R. Puttner und K. Hafner, Tetrahedron Letters 1964, 3119.
- 3) K. Hafner, W. Kaiser und R. Puttner, Tetrahedron Letters 1964, 3953.
- 4) Auch bei der Photolyse von Äthyl-azidoformiat in Benzol wird neben N-Äthoxycarbonyl-azepin in geringer Menge (<1 %) 1.3.5-Triäthoxy-2.4.6-trioxo-hexahydro-s-triazin (Schmp.: 143° (Lit.-Schmp.: 145° (5))) gebildet. (J. Mondt, Dissertation TH Darmstadt 1968.)
- 5) R. T. Major und R. J. Hedrick, J. org. Chemistry 30, 1268 (1965).
- 6) H. A. Staab und W. Benz, Angew. Chem. 73, 657 (1961).