

Ein Beitrag zur Reduktion aromatischer Nitro- und Nitroso-  
verbindungen mit dreiwertigen Phosphorverbindungen

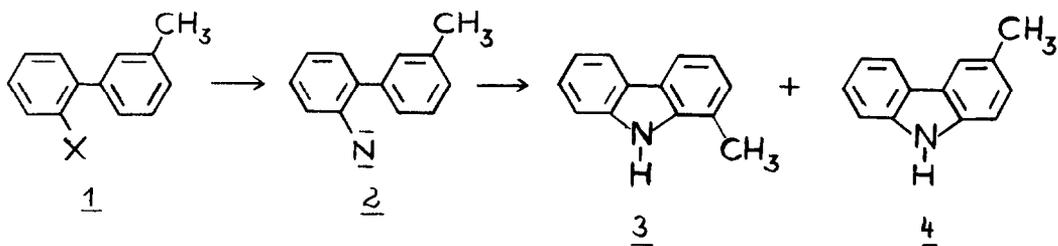
J. Sauer und J. Engels

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 5 November 1969; received in UK for publication 18 November 1969)

Thermolyse und Photolyse organischer Azide sowie die  $\alpha$ -Eliminierung geeigneter Hydroxamsäure-Derivate stellen die Standardwege zu Azen-Zwischenstufen dar (1,2). Auch die Photolyse der 1.4.3-Dioxazolinone-(5) liefert Acylazene (3,4). Dagegen dürften viele sogenannte Azen-Abfangreaktionen mit Nucleophilen (z.B. mit DMSO, tert. Phosphinen) über andere Mechanismen verlaufen; für das oben erwähnte heterocyclische System wurde dies durch kinetische Messungen eindeutig bewiesen (3).

Die Reduktion aromatischer Nitro- und Nitrosoverbindungen mit Derivaten des dreiwertigen Phosphors wird vielfach über eine Azen-Zwischenstufe formuliert (1,5). Ein exakter Beweis für diese Annahme steht bis jetzt noch aus. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Acylazenen (3,4) versuchten wir die Klärung dieses Problems mit Hilfe eines Konkurrenzexperiments zu erreichen.



a: X=NO<sub>2</sub>

b: X=NO

c: X=N<sub>3</sub>

d: X=NH<sub>2</sub>

e: X=N $\begin{matrix} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$

f: X= N=C=O

PY<sub>3</sub> 5a: Y=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

b: Y=O-i-Octyl

c: Y=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Verbindungen 1a und 1b wurden mit den Phosphorverbindungen 5a - 5c unter verschiedenen Bedingungen reduziert; die Ausbeute an 3 + 4 sowie das Verhältnis 3:4 ließen sich mit Hilfe quantitativer analytischer Gaschromatographie und NMR-Spektroskopie ermitteln (6). In gleicher Weise wurden die Photolyse- und Thermolyseansätze von 1c analysiert. Die in der Tab. aufgeführten Ergebnisse zeigen einige bemerkenswerte Fakten. Das Verhältnis 3:4 ist bei der Reduktion von 1a und 1b bzw. der Thermolyse und Photolyse von 1c unabhängig von

1. Der Natur des Reduktionsmittels  $\text{PY}_3$
2. Der Absolutausbeute 3 + 4
3. Der Reaktionstemperatur
4. Der Art des verwendeten Solvens
5. Der Strahlungsquelle

Für die Carbazol-Bildung bei der Photolyse von 2-Azidobiphenyl (1c, H statt  $\text{CH}_3$ ) konnte die Azen-Zwischenstufe eindeutig nachgewiesen werden (7). Die geringe Selektivität bei der Bildung von 3 und 4 steht im Einklang mit der Annahme einer Azen-Zwischenstufe bei der Photolyse von 1c; die Nitrierung von Toluol (8) liefert o- und p-Substitutionsprodukte in vergleichbarem Verhältnis. Die Annahme, daß die Aktivierungsenergien für die Reaktionen  $\underline{2} \rightarrow \underline{3}$  und  $\underline{2} \rightarrow \underline{4}$  klein und sehr ähnlich sind, macht die fehlende Temperaturabhängigkeit des Isomerenverhältnisses 3:4 verständlich.

Bei allen übrigen Reaktionen der Tab. resultiert das gleiche Verhältnis 3:4. Die einfachste Deutung für diesen Befund bietet die Annahme, daß in diesem speziellen Modellsystem bei allen studierten Reaktionen die gleiche Zwischenstufe 2 durchlaufen wird. Die Beweiskraft der Versuche wird dadurch etwas geschwächt, daß 3 und 4 im fast statistischen Verhältnis gefunden werden; dies ist eventuell auch für eine reaktive Zwischenstufe mit elektrophilem, positiv geladenem Stickstoff zu erwarten (9). Würden verschiedene Zwischenstufen bei den Versuchen der Tab. durchlaufen, so sollte man jedoch eine größere Temperatur- und Solvensabhängigkeit des 3:4-Verhältnisses erwarten. Diese Argumentation ist allerdings mit dem Makel der negativen Evi-

Tab.: Bildung von Carbazolen  $\underline{3}$  +  $\underline{4}$  aus den Verbindungen  $\underline{1a}$  -  $\underline{1c}$ 

Nr.	$\frac{1}{2}$ (Mol/l)	Reagens (Mol/l)	Solvens	Reakt.Temp. (°C)	Reakt.Zeit (Stdn.)	%Ausbeute $\frac{3}{2} + \frac{4}{2}$	Verhältnis $\frac{3}{2} : \frac{4}{2}$
1	$\underline{a}$ 1.47	P(OEt) <sub>3</sub> als Solvens (13.7 ml)		158	5	96	56 : 44 <sup>+</sup>
2	$\underline{a}$ 1.46	P(OEt) <sub>3</sub> als Solvens (6.9 ml)		158	5	97	53 : 47 <sup>+</sup>
3	$\underline{a}$ 0.20	P(OEt) <sub>3</sub> 0.48	Toluol	110	384	98	54 : 46
4	$\underline{a}$ 0.20	P(OEt) <sub>3</sub> 0.48	Xylol	140	120	100	54 : 46
5	$\underline{a}$ 0.51	P(O-i-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> 1.0	Xylol	140	480	48	54 : 46
6	$\underline{a}$ 0.91	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> als Solvens (5.0 ml)		163	4	69	55 : 45
7	$\underline{a}$ 0.113	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 0.56	Xylol	140	24	79	55 : 45 <sup>+</sup>
8	$\underline{a}$ 0.108	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 0.56	Benzol	80	384	97	55 : 45
9	$\underline{b}$ 0.077	P(OEt) <sub>3</sub> 0.20	Xylol	140	48	80	55 : 45 <sup>+</sup>
10	$\underline{b}$ 0.038	P(O-i-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> 0.10	Xylol	140	48	89	55 : 45
11	$\underline{b}$ 0.066	P(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 0.123	Xylol	140	48	97	56 : 44
12	$\underline{c}$ 0.212	$\Delta$ T	1-Cl-Naphthalin	180	0.5	97	52 : 48 <sup>+</sup>
13	$\underline{c}$ 0.228	$\Delta$ T	Xylol	140	6	100	52 : 48
14	$\underline{c}$ 0.318	$\Delta$ T	1-Cl-Naphthalin	205	0.75	80	52 : 48
15	$\underline{c}$ 0.048	$\Delta$ T	1-Cl-Naphthalin	205	0.75	100	55 : 45
16	$\underline{c}$ 0.0050	$\text{h}\cdot\text{v}^{++}$ , Pyrex	Äther	12	2.5	76	54 : 46 <sup>+</sup>
17	$\underline{c}$ 0.0071	$\text{h}\cdot\text{v}^{+++}$ , Quarz	Äther	11	3	85	53 : 47
18	$\underline{c}$ 0.0066	$\text{h}\cdot\text{v}^{+++}$ , Quarz	Äther	34	2	81	52 : 48
19	$\underline{c}$ 0.0065	$\text{h}\cdot\text{v}^{+++}$ , Quarz	CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77	1	78	53 : 47 <sup>+</sup>

+) Mittelwert aus gaschromatographischer und NMR-Bestimmung

++) Hochdruck-Brenner HPK 125 W der Firma Philips

+++) Niederdruck-Brenner NK 25/7 der Firma Quarzlampen G.m.b.H., Hanau

denz behaftet.

Die Aussagekraft der Experimente möchten wir vorerst streng auf das Modellsystem  $\underline{1} \rightarrow \underline{3} + \underline{4}$  beschränkt wissen.

Experimente, die Azen-Zwischenstufe bei der  $\alpha$ -Eliminierung von 1e und der Photolyse von 1f nachzuweisen, sowie Versuche an anderen Modellsystemen sind in Bearbeitung. Es gelang bis jetzt noch nicht, bei der Oxydation von 1d mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  die Carbazol-Bildung nachzuweisen. Erste Vorversuche zeigen, daß die Reduktion von 1a mit Eisenoxalat (nach Lit. 10) ein von der Tabelle abweichendes  $\underline{3}:\underline{4}$ -Verhältnis liefert (bei  $240^\circ$ :  $\underline{3}:\underline{4} = 35:65$ ; bei  $210^\circ$ :  $\underline{3}:\underline{4} = 30:70$ . Ausb.  $\underline{3} + \underline{4} \sim 25\%$ , 1d = 3 - 11%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungstiftung sei für großzügige finanzielle Hilfe aufrichtig gedankt.

#### L i t e r a t u r

- (1) Übersichtsartikel: R.A. ABRAMOVITCH und B.A. DAVIS, Chem.Reviews 64, 149 (1964), G. L'Abbé, ebenda 69, 345 (1969).
- (2) Übersichtsartikel: W. LWOWSKI, Angew.Chem. 79, 922 (1967).
- (3) J. SAUER und K.K. MAYER, Tetr.Letters 1968, 319;  
Dissertation K.K. MAYER, Universität München 1968.
- (4) Diplomarbeit E. EIBLER, Universität München 1968.
- (5) Übersichtsartikel: J.I.G. CADOGAN, Quart.Reviews 22, 222 (1968).
- (6) 1a - 1d sowie 3 und 4 zeigten korrekte Werte bei der Elementaranalyse; die spektralen Daten stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution.
- (7) A. REISER, H. WAGNER und G. BROWN, Tetrahedron Letters 1966, 2635;  
A. REISER, H. BOWES und R.J. HORNE, Trans.Faraday Soc. 62, 3162 (1966).
- (8) R.O.C. NORMAN und R. TAYLOR in Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Band 3, Elsevier Publishing Company, New York 1965.
- (9) Herrn Prof. P.A.S. SMITH sei für diesen Hinweis herzlich gedankt.
- (10) D.L. VIVIAN, G.Y. GREENBERG und J.L. HARTWELL, J.Org.Chemistry 16, 1 (1951).