

OXIDATION VON N-AMINO-VERBINDUNGEN 5-GLIEDRIGER
HETEROCYCLEN

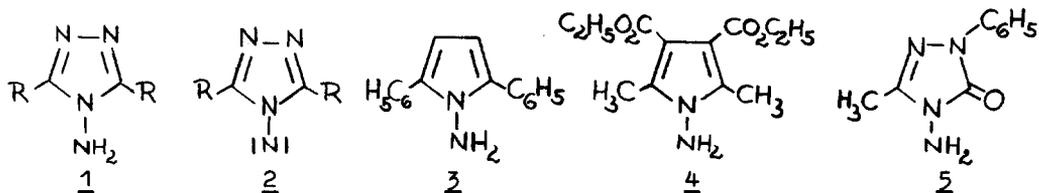
K.K. Mayer¹⁾, F. Schröppel²⁾ und J. Sauer

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

(Received in Germany 5 June 1972; received in UK for publication 9 June 1972)

Die Oxidation 1,1-disubstituierter Hydrazine ist vielfach untersucht worden³⁾. Dabei beobachtete man Molekülfragmentierungen, Cycloadditionen der hypothetischen N-Aminoazene zu Aziridinen sowie Tetrazen-Bildung und Umlagerungsreaktionen; auch die Fragmentierungsreaktionen ließen sich durch Annahme einer intermediären Aminoazen-Bildung deuten.

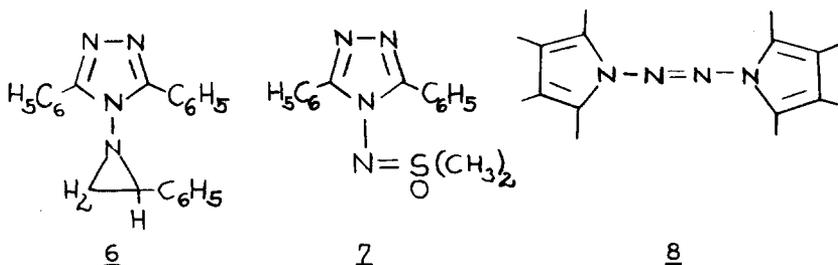
Wir haben im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Erzeugung von Azenen aus 5-gliedrigen Heterocyclen⁴⁾ die Oxidation der Systeme 1 und 2 bis 5 mit $Pb(OAc)_4$ in Anwesenheit und Abwesenheit von Olefinen studiert.



a: R = H c: R = C_6H_5
b: R = CH_3 d: R = p-Tolyl

1c (10 mMol) reagiert bei Raumtemperatur mit 1 Moläquivalent $Pb(OAc)_4$ in CH_2Cl_2 oder CH_3OH (jeweils 100 ml) unter kräftiger Stickstoffentwicklung. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches zeigte die Entstehung von 93 % Benzonnitril an; bei destillativer Aufarbeitung konnten mehr als 70 % des Nitrils in Substanz isoliert werden. Zum gleichen Ergebnis kamen jüngst K. SAKAI und J.P. ANSELME⁵⁾ sowie C.W. REES⁶⁾. Führt man dagegen die Reaktion in Gegenwart steigender Mengen Styrol durch, so sinkt der Benzonnitril-Anteil (bis 46 %). Man isoliert mit wachsender Ausbeute (bis 35 % Reinprodukt) ein 1:1-Addukt aus Styrol und der hypothetischen Zwischenstufe 2, dem aufgrund spektraler Daten die Konstitution

eines Aziridins 6 zukommen muß. Es liegt nahe, eine Zwischenstufe zu postulieren, die entweder zu N_2 und Nitril zerfallen bzw. mit Styrol das



Aziridin 6 bilden kann. Wie Konkurrenzversuche zeigen, wird die Reaktion zum Aziridin verglichen mit der Fragmentierung zu Benzonitril und Stickstoff in Gegenwart von Styrolen durch elektronenspendende Substituenten ($p\text{-CH}_3\text{O-}$) im Abfänger beschleunigt, durch elektronenanziehende ($p\text{-Cl-}$) verlangsamt. Bei der Zwischenstufe handelt es sich also um eine elektrophile Spezies. Als mögliche Zwischenstufe bietet sich das Aminoazene 7 an.

Aziridine erhält man in gleicher Weise auch aus 1c in Gegenwart der Olefine β -Methylstyrol, Mesityloxid, Cyclohexen und Cyclopenten. Der sterische Ablauf der Aziridin-Bildung mit β -Methylstyrol konnte noch nicht geklärt werden, da die cis-trans-Isomeren bis jetzt nicht in genügender Isomerenreinheit zur Verfügung stehen (die Tabelle gibt die Daten der analysenreinen Verbindungen).

In Gegenwart von Dimethylsulfoxid läßt sich 7 isolieren (Tab.). Analoge Abfangreaktionen mit Dimethylsulfid oder Trimethylphosphit scheiterten vorerst daran, daß die Oxidation der Abfänger rascher verläuft als die von 1c.

Unter gleichen Bedingungen fragmentieren 1a und 1b bei der Behandlung mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ zu N_2 und Blausäure bzw. Acetonitril (85 %). Abfangversuche mit Styrol oder Cyclopenten waren vorerst noch nicht erfolgreich.

Die Aminopyrrole 3 und 4 geben beim Einwirken von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Anwesenheit von Olefinen nur Aziridine (s.Tab.) neben Spuren der Pyrrole und geringen Mengen der Tetrazene 8. Eine Fragmentierung zu Stickstoff und 1.2-disub-

Tab.: Aziridinbildung bei der Oxidation von
1, 2 - 2 mit 1 Moläquivalent $\text{Pb}(\text{OAc})_4$

mMol N-Amino- Hetero- cyclus	Abfänger (ml)	Solvens (ml)	Aziridin		Bemerkungen
			% Ausb.	Schmp. °C	
1c: 10	-	CH_3OH (100)	-	-	93 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (GC) 72 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (isoliert)
10	Styrol (5)	CH_3OH (100)	6: 11	204-206	-
10	Styrol (20)	CH_3OH (100)	6: 27	204-206	-
10	Styrol (50)	CH_3OH (100)	6: 35	204-206	46 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (isoliert)
20	B-Methylstyrol (60)	CH_3OH (50)	73 (cis + trans)	168-170	16 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (GC)
15	Mesityloxid (40)	CH_3OH (40)	26	154-156	62 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (GC)
20	Cyclohexen (100)	CH_3OH (100)	31	209-210	55 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (GC)
10	Cyclopenten (200)	CH_3OH (100)	48	210-212	25 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (isoliert)
10	DMSO (50)	CH_3OH (50)	2: 55	236-237	-
2: 5	Acrylsäure- methylester (50)	C_6H_6 (50)	91	124-126	-
5	Mesityloxid (50)	C_6H_6 (50)	87	152-154	-
4: 5	α -Methyl- styrol (50)	C_6H_6 (40)	82	83- 85	-
2: 10	Styrol (50)	CH_2Cl_2 (50)	72	87- 88	-
10	Acrylsäure- methylester (50)	CH_2Cl_2 (50)	86	81- 83	-

stituierten Alkinen spielt daneben höchstens eine sehr untergeordnete Rolle. Gaschromatographisch konnten die zu erwartenden Alkine nicht nachgewiesen werden.

Auch bei der Umsetzung von 2 mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ konnte bis jetzt noch keine Fragmentierung (z.B. zu Phenylisocyanat, Acetonitril und Stickstoff oder C-Methyl-N-phenylnitrilimin, N_2 und CO) beobachtet werden. In Gegenwart von Styrol und Acrylsäuremethylester isoliert man in 70-80 proz. Reinausbeute Aziridine (s.Tab.) neben 3-5 % Desaminierungsprodukt.

Die Ausbeuten an Aziridinen sind in allen Fällen noch nicht optimiert. Eine ausführliche Diskussion der spektroskopischen Daten erfolgt später.

Unsere weiteren Versuche zielen auf den exakten Nachweis von 2, das vorerst nur als Zwischenstufe postuliert wurde, und analoger Nitrene aus 2 - 2 sowie deren relativen Reaktivitäten gegenüber Alkenen, wie sie aus Konkurrenzversuchen erschlossen werden können.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der MAX-BUCHNER-Forschungstiftung danken wir für finanzielle Förderung sehr herzlich.

Literatur

- (1) Versuche 1969/70
- (2) Diplomarbeit F. Schröppel, Universität München 1972
- (3) Literatur b. W. Lwowski "Nitrenes", Interscience Publishers, New York 1970, /Organic Reaction Mechanisms, S. 391, B.C. Capon und C.W. Rees, Interscience Publishers, New York 1971 und frühere Bände dieser Serie
- (4) J. Sauer und K.K. Mayer, Tetrahedron Letters 1968, 391, 325
- (5) Tetrahedron Letters 1970, 3851
- (6) Privatmitteilung