

ACYLNITRENE ALS ZWISCHENSTUFEN BEI
DER PHOTOLYSE FÜNFGLIEDRIGER HETEROCYCLEN

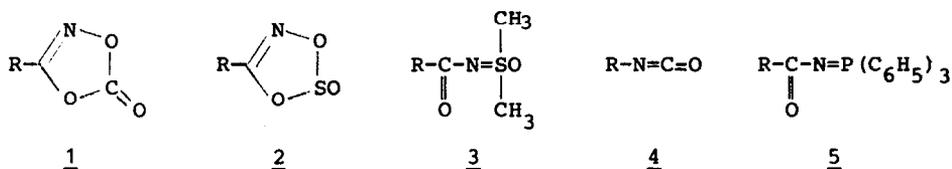
E. Eibler und J. Sauer

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg,
8400 Regensburg, Universitätsstraße 31, Germany

(Received in Germany 4 June 1974; received in UK for publication 14 June 1974)

Nur für wenige sogenannte Nitren-Reaktionen der Literatur ist der Zwischenstufen-Nachweis exakt geführt. In vielen Fällen schließt man aus dem Auftreten "typischer" Nitren-Folgeprodukte auf die intermediäre Bildung der Nitren-Zwischenstufe. Dabei kommt CH-Insertionsreaktionen recht hohe Beweiskraft zu; Abfangreaktionen mit Nucleophilen lassen sich dagegen vielfach über Alternativmechanismen unter Umgehung der Nitren-Zwischenstufe formulieren.

Die Heterocyclen 1 und 2 sind formal um CO₂ bzw. SO₂ reicher als Acylnitrene. Die Thermolyse von 1 in DMSO liefert N-Acylsulfoximine 3, formal 1:1-Addukte

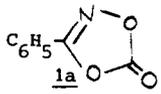
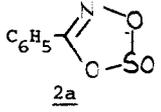
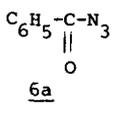
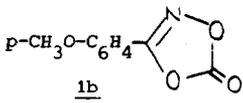
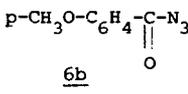
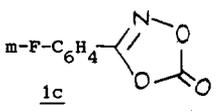
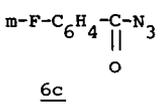


a: R = C₆H₅; b: R = p-CH₃O-C₆H₄; c: R = m-F-C₆H₄

aus dem Nucleophil DMSO und Acylnitrenen, neben Isocyanaten 4 (1). Kinetische Messungen (2) zeigten, daß bei der Bildung von 3 die Heterocyclen 1 und DMSO am RG-bestimmenden Schritt beteiligt sind (1 und DMSO gehen jeweils mit 1. Ordnung in die Geschwindigkeitsgleichung ein); damit können die Sulfoximine 3 nicht einer Nitren-Reaktion entstammen. Auch die bei Einwirkung von Triphenylphosphin auf 1 in hohen Ausbeuten gebildeten N-Acylphosphinimine 5 (3) resultieren nicht aus einer Nitren-Reaktion; die Umsetzung erfolgt bereits weit unterhalb der Eigenzerfallstemperatur von 1.

Bei der Photolyse von 1 und 2 konnten wir für die CH-Insertionsreaktionen mit 2-Methylbutan (intramolekulare Konkurrenz) bzw. Cyclohexan/Neopentan (intermolekulare Konkurrenz) die gleiche Zwischenstufe nachweisen wie für die Photolyse der entsprechenden Acylazide 6; die einfachste und sinnvollste Interpretation bietet die Annahme, daß bei allen drei untersuchten Reaktionen

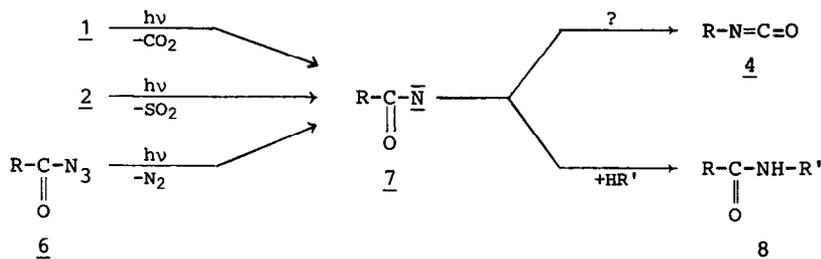
Tabelle 1: Photolysen (5) von 1, 2 und 6 in 2-Methylbutan bei 10-17°

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukte, % Ausbeute ^{a)}			Selektivität der Insertion 3° : 2° : 1°
	R-NCO ^{b)} 4	Summe an In- sertionsprodukten R-CO-NHC ₅ H ₁₁	R-CONH ₂	
 <u>1a</u>	>31	23	2	11.5 : 1 : 0.04 (±0.3) (±0.02)
 <u>2a</u>	>21	1.9	25	11.1 : 1 : 0.13 (±0.3) (±0.04)
 <u>6a</u>	51	46	nicht be- stimmt	12.6 : 1 : 0.013 (±1.2) (±0.02)
 <u>1b</u>	>38	29	2	15.8 : 1 : 0.010 (±0.9) (±0.006)
 <u>6b</u>	47	38	~ 1	14.4 : 1 : 0.008 (±1.1) (±0.005)
 <u>1c</u>	>28	17	~ 7	11.9 : 1 : 0.03 (±0.8) (±0.01)
 <u>6c</u>	41	40	~ 2	11.2 : 1 : 0.015 (±1.1) (±0.005)

a) Daneben entstanden in sehr kleinen Mengen noch die Benzonitrile und die Benzoesäureester. Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte mehrerer Ansätze.

b) Bei der Photolyse von 1 und 2 wird infolge der kurzwelligen Bestrahlung Isocyanat teilweise zerstrahlt. Die Insertionsprodukte sind photostabil.

Acylnitrene 7 für die Bildung der Insertionsprodukte 8 verantwortlich sind.

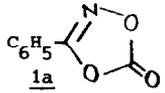
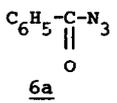
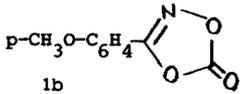
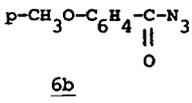
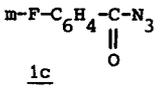


Tabb. 1 und 2 zeigen die experimentellen Befunde. In allen Reaktionen erfolgte die Identifizierung der Insertionsprodukte sowie der weiteren Reaktionsprodukte durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten authentischen Proben (4) (IR-Vergleich und/oder Vergleich der Retentionszeiten an mehreren GC-Säulen unterschiedlicher Polarität bzw. GC-MS-Kopplung). Die Daten der Tabb. 1 und 2 erlauben eine Reihe von Folgerungen:

- 1) Das gefundene Spektrum der Insertionsprodukte sowie die Selektivitätsverhältnisse $3^{\circ}:2^{\circ}:1^{\circ}$ sind in den untersuchten Systemen (1a/2a/6a; 1b/6b; 1c/6c) unabhängig von der Konstitution der Edukte. Dies beweist die gleiche Zwischenstufe für die Bildung der CH-Insertionsprodukte.
- 2) Die Konstitution der Edukte und Produkte (CH-Insertionsanteil) legt als einfachste Deutung die intermediäre Bildung der Aroylnitrene 7 nahe (6). Da die Photolyse nicht sensibilisiert erfolgte, dürfte es sich um Singulett-Nitrene handeln.
- 3) Die Einführung von Fluor in m-Stellung des Phenylrestes senkt die Selektivität nur geringfügig, eine p-Methoxygruppe erhöht die Selektivität der Zwischenstufe für die CH-Insertion (Tab. 2).
- 4) Neben den CH-Insertionsprodukten findet man in vergleichbarer Menge die Isocyanate 4 sowie in meist geringerer Ausbeute die entsprechenden Benzamide. Die Daten der Tabb. 1 und 2 erlauben keinen Schluß, ob 4 einer Umlagerung der Acylnitrene 7 entstammt oder einer mit der Zwischenstufenbildung konkurrierenden Photo-CURTIIUS-Umlagerung (7). Die Bildung der Benzamide kann man möglicherweise Triplett-Reaktionen (Triplett 1,2,6 oder 7) zuschreiben.
- 5) Erste Versuche deuten an, daß auch bei der Photolyse von $C_6H_5-CO-NS(CH_3)_2$ und $C_6H_5-CO-NSO(CH_3)_2$ N-Benzoylnitren für die Insertionsreaktionen verantwortlich ist.

Dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für finanzielle Unterstützung der Arbeit aufrichtig gedankt.

Tabelle 2: Photolysen (5) von 1 und 6 in Neopentan-Cyclohexan-Mischungen bei etwa 0°

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukte, % Ausbeute ^{a)}			Selektivität	
	R-NCO 4	R-CO-NHC ₆ H ₁₁ + R-CO-NHC ₅ H ₁₁	R-CONH ₂	2°	1°
 1a	~37 ^{b)}	14-17	6-9	355 (±50)	1
 6a	46-51	8-15	5-7	391 (±30)	1
 1b	nicht bestimmt	9	10	627	1
 6b	44-52	8-18	3-6	658 (±25)	1
 1c	43-45	11-17	5-7	327 (±20)	1

a) Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte mehrerer Ansätze.

b) Unter den Photolysebedingungen wird Phenylisocyanat teilweise zerstrahlt.

LITERATUR

- (1) J. SAUER und K.K. MAYER, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 319.
- (2) Dissertation K.K. MAYER, Universität München 1968.
- (3) Dissertation P. WENZL, Universität Regensburg 1972.
- (4) Alle in dieser Arbeit erhaltenen neuen Verbindungen zeigten analytische und spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit den angegebenen Konstitutionsvorschlägen.
- (5) Verwendete Lampen: Hg-Niederdrucklampe NK 25/7, Fa. Quarzlampen GmbH, Hanau, Quarzapparat (f.1). Photochemischer Reaktor "Rayonet RPR 208", Fa. Southern New England Ultraviolet Company, Quarzapparat (f.2); Hg-Hochdrucklampe HPK 125, Fa. Philips, Pyrex-Apparat (f.6).
- (6) Vergleiche auch die mechanistischen Diskussionen bei W. LWOWSKI "Nitrenes", Interscience Publishers, John Wiley, New York 1970; S. PATAI, "The Chemistry of Functional Groups", Volume 12 "The Chemistry of the Azido Group", Interscience Publishers, New York 1971.
- (7) S. LINKE, G.T. TISUE und W. LWOWSKI, *J.Amer.Chem.Soc.*, **89**, 6308 (1967).