Tetrahedron Letters No. 30, pp 2569 - 2572, 1974. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

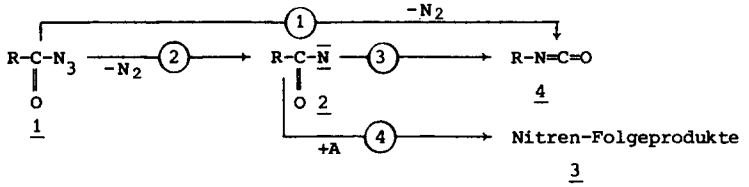
EIN BEITRAG ZUR ISOCYANATBILDUNG BEI DER PHOTOLYSE VON ACYLAZIDEN

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)

Die Photolyse von Acylaziden 1 in Gegenwart geeigneter Abfänger A liefert neben typischen Acylnitren-Folgeprodukten 3 in unterschiedlichen Mengen Isocyanat 4 (1).



a: R = $(CH_3)_3$; b: R = C_6H_5; c: R = p-CH_3O-C_6H_4; d: R = m-F-C_6H_5

Nur für das Pivaloylazid 1a erbrachten bislang W. LWOWSKI und Mitarbeiter (2) den exakten Beweis dafür, daß das Pivaloylisocyanat einer mit der Photolyse 1 → 2 konkurrierenden Photo-CURTIUS-Umlagerung (Weg 1: 1 → 4) und nicht der Umlagerung des Acylnitrens entstammt: Die Ausbeute an 4 erwies sich als unabhängig von der Art und Konzentration der verwendeten Abfänger A (Damit ausgeschlossen: Weg 2 → 3, 4). Im Zusammenhang mit dem Zwischenstufen-Nachweis von Acylnitrenen bei der Photolyse 5-gliedriger Heterocyclen (3) haben wir diese Fragestellung an Aroylaziden untersucht; die von Sextett-Umlagerungen her bekannte hohe Wanderungstendenz von Aryl- im Vergleich zu Alkyl-Resten empfahl dieses System für eine ausgedehntere Studie.

1b, 1c und 1d wurden in einer größeren Zahl von Solventien bestrahlt (4). Die quantitative Produktanalyse erfolgte durch gaschromatographische Analyse an Säulen unterschiedlicher Polarität. Die Produktidentifizierung ließ sich durch Vergleich mit authentischen Präparaten erreichen (IR-,UV- und NMR-Spektren bzw. Vergleich von Retentionszeiten an verschiedenen Säulen). Die Tabb. 1 und 2 erlauben eine Reihe von Schlußfolgerungen:

1) In halogenfreien Reaktionspartnern als Lösungsmittel zeigt die Ausbeute an Isocyanat innerhalb der Fehlergrenze der quantitativen Isocyanat-Bestimmung (± 3-4 % absolut) bemerkenswerte Konstanz (5). Die Ausbeuten

an Nitren-Folgeprodukten (Insertionsprodukte, 2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol) variieren dagegen zwischen 1-55 %. In Analogie zur Argumentation von W. LWOWSKI (2) dürfte die Isocyanat-Bildung als Photo-CURTIUS-Reaktion mit der Acylnitren-Erzeugung konkurrieren.

2) In Halogenmethanen liegt die Isocyanat-Ausbeute eindeutig höher als in halogenfreien Reaktionspartnern. Mit wachsender Zahl der Halogenatome bei gleichem Halogen bzw. wachsender Ordnungszahl des Halogens im Halogenmethan CH_3X, CH_2X_2, CHX_3 steigt die Ausbeute in Isocyanat. In CCl_4 liegen die Isocyanat-Ausbeuten deutlich niedriger als in den übrigen Halogenmethanen und nähern sich den in halogenfreien Solventien gefundenen Ausbeuten.

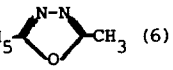
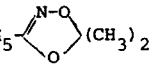
3) Bei Verwendung von Aceton als Solvens (O_2-Ausschluß) fällt die Isocyanat-Ausbeute auf 5 %, man isoliert 55 % 2.2-Dimethyl-5-phenyl-1.3.4-dioxazolin, dessen Konstitution aus spektralen Daten (7) und der Hydrolyse zu Aceton, Benzoesäure und Hydroxylamin folgt.

Beim jetzigen Stand der Untersuchungen kann noch keine befriedigende Deutung aller experimentellen Ergebnisse angeboten werden. Ob eine Triplett-Reaktion (möglicherweise Triplett-Azid 1) bei Umsetzung in den Halogenmethanen für die Erhöhung der Isocyanatausbeute verantwortlich ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Zusatz von Pyridin (o.o7-o.14 molar) zu den Photolysen von Benzazid in Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff senkt die Ausbeute von 4b auf 45-49 %. Reines Lösungsmittel CH_2Cl_2 entwickelt unter unseren Photolysebedingungen keine nachweisbaren Mengen an HCl.

Weitere Untersuchungen zur sensibilisierten Zersetzung des Benzazids sind in Arbeit; nach L. HORNER und O. BAUER (8) verläuft die durch Benzophenon sensibilisierte Photolyse des Benzazids in Isopropanol als Radikalkettenreaktion.

Dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir herzlich für finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Tabelle 1: Photolyse von 1b, 1c und 1d in verschiedenen halogenfreien Solventien bei 1o-17° +)

Lösungsmittel	% Isocyanat 4	% Benzamid R-CONH$_2$	% Weitere Produkte
1) Benzoylazid 1b			
Cyclohexan	51	2	4o N-Benzoylcyclohexylamin
Cyclopentan	47	2	44 N-Benzoylcyclopentylamin
Neopentan	46	4	1.5 N-Benzoylneopentylamin
Benzol	5o	6	<o.3 Benzanilid
Essigsäuremethylester	57	5	
Acetonitril	47	7	3o  (6)
Methanol	44	27	18 C_6H_5-CO-NHOCH$_3$
Methanol (-6o°)	42	1.5	55 C_6H_5-CO-NHOCH$_3$
2) p-Methoxybenzoylazid 1c			
Cyclohexan	46	∿ o.5	44 N-[p-Methoxybenzoyl]-cyclohexylamin
Cyclopentan	47	nicht bestimmt	28 N-[p-Methoxybenzoyl]-cyclopentylamin
Isopentan	47	∿ o.5	38 N-[p-Methoxybenzoyl]-isopentylamin
3) m-Fluorbenzoylazid 1d			
Cyclohexan	39	∿ o.5	47 N-[m-Fluorbenzoyl]-cyclohexylamin
Cyclopentan	37	3	42 N-[m-Fluorbenzoyl]-cyclopentylamin
Isopentan	41	∿ 2	4o N-[m-Fluorbenzoyl]-isopentylamin
Neopentan	45	6	3 N-[m-Fluorbenzoyl]-neopentylamin
4) Benzoylazid 1b			
Aceton	5	8	55 

+) Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte verschiedener Ansätze.

Tabelle 2: Photolyse von 1b, 1c und 1d in Halogenmethanen bei 1o-17° a)

Lösungsmittel	% Isocyanat 4 ausgehend von		
	1b	1c	1d
CH_2Cl_2	68	77	6o
$CHCl_3$	81		
CCl_4	56	5o	51
CH_3Br (-15 bis -17°C)	62		
CH_2Br_2	82		
CH_3J	96 b)		

a) Als weitere flüchtige Produkte wurden die Benzamide in Ausbeuten zwischen 3-9 % identifiziert. Die angegebenen Ausbeuten sind Mittelwerte mehrerer Ansätze.

b) Bezogen auf umgesetztes Benzazid; die Ausbeutebestimmung erfolgte IR-spektroskopisch neben unumgesetztem Edukt.

LITERATUR

(1) Literatursammlung bei W. LWOWSKI, "Nitrenes" Interscience Publishers, John Wiley, New York 197o; S. PATAI, "The Chemistry of Functional Groups", Volume 12, "The Chemistry of the Azido Group ", Interscience Publishers, New York 1971.

(2) S. LINKE, G.T. TISUE und W. LWOWSKI, J.Amer.chem.Soc. 89, 63o8 (1967).

(3) E. EIBLER und J. SAUER, Tetrahedron Letters, 1974, vorstehend.

(4) Hg-Hochdruckbrenner HPK 125, Fa. Philips. Pyrexapparatur.

(5) Auf das gleiche Phänomen wiesen für die Photolyse des Benzazids in cis-trans-Alkenen Y. HAYASHI und D. SWERN hin, J.Amer.chem.Soc. 95, 52o5 (1973).

(6) Die Ausbeuteerhöhung gegenüber Literaturdaten (R. HUISGEN und J.P.ANSELME, Chem.Ber. 98, 2998 (1965)) führen wir auf die schonenden Photolysebedingungen zurück.

(7) S. MORROCCHI, A. RICCA und L. VELO, Tetrahedron Letters, 1967, 331.

(8) L. HORNER und O. BAUER, Tetrahedron Letters, 1966, 3573.