

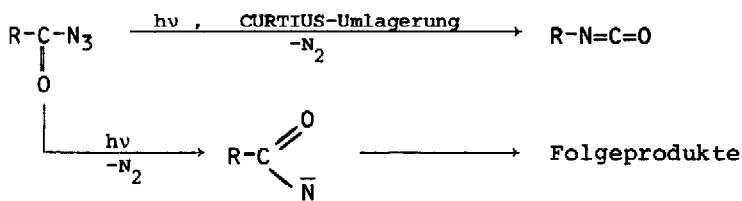
PHOTOLYSE VON BENZAZID IN ALIPHATISCHEN KETONEN

E. Eibler¹, J. Skura² und J. Sauer*

Institut für Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, D-84 Regensburg

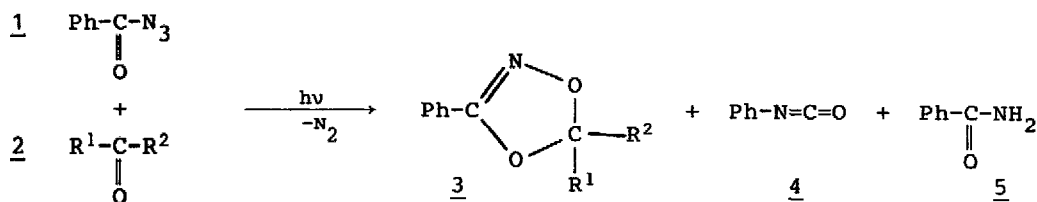
(Received in Germany 29 September 1976; received in UK for publication 11 October 1976)

Die Bestrahlung von Acylaziden liefert Acylnitrene, die im Konkurrenzexperiment und an ihren typischen Folgereaktionen erkannt werden³. Auch bei der Photolyse fünfgliedriger Heterocyclen konnten durch Konkurrenzversuche Acylnitrene nachgewiesen werden⁴. In allen untersuchten Fällen zeigte es sich, daß Acylnitrene (Pivalonitren⁵, Aroylnitrene⁶) nicht zu Isocyanaten umlagern. Das bei der Photolyse von Acylaziden nachweisbare Isocyanat muß demnach einer mit der Nitren-Bildung konkurrierenden Photo-CURTIUS-Umlagerung entstammen, wie in folgendem Schema dargestellt.



In halogenhaltigen Lösungsmitteln steigt die Ausbeute an Isocyanat; andererseits wird in Aceton (O₂-Ausschluß) die Isocyanatausbeute stark gedrückt, man isoliert als Hauptprodukt ein 1,4,2-Dioxazolin-Derivat⁶. Wir haben diese unerwartete Photoreaktion näher untersucht und die Photolyse von Benzazid in einer Reihe aliphatischer Ketone studiert.

Die Bestrahlung von Benzazid 1 in aliphatischen Ketonen 2, z.B. Aceton, Ethylmethylketon, Diethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon, unter Stickstoff liefert als wesentliche Photoprodukte 1,4,2-Dioxazoline 3, Phenylisocyanat 4 und Benzamid 5⁷.



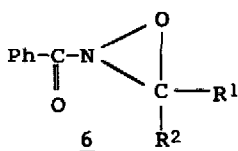
<u>2</u>	R ¹	R ²	<u>2</u>	R ¹	R ²
<u>a</u>	CH ₃	CH ₃	<u>d</u>	— (CH ₂) ₄ —	—
<u>b</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	<u>e</u>	— (CH ₂) ₅ —	—
<u>c</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<u>f</u>	— (CH ₂) ₆ —	—

Dabei zeigte es sich, daß das Produktverhältnis stark von der Wellenlänge abhängig ist. Bestrahlen mit langwelligem Licht ($\lambda = > 300$ nm, Philips HPK-Brenner 125 W, Pyrex- oder Duran-Glas) begünstigt die Bildung von 3 und unterdrückt die Isocyanat-Bildung, der Anteil Benzamid 5 ist relativ hoch. Kurzwellige Strahlung ($\lambda = 254$ nm, Rayonet-Reaktor, Quarzglas) liefert als Hauptprodukt Phenylisocyanat in Ausbeuten, welche die in halogenfreien Lösungsmitteln erhaltenen⁶ zum Teil fast erreichen (s. Tab.).

Tab.: Ausbeuten an Photoprodukten bei Bestrahlung von Benzazid 1 in aliphatischen Ketonen 2 bei Wellenlängen > 300 nm und 254 nm

Ketone <u>2</u> R ¹ -C-R ² O	Ausbeute an Photolyseprodukten					
	% <u>3</u>		% <u>4</u>		% <u>5</u>	
	> 300 nm	254 nm	> 300 nm	254 nm	> 300 nm	254 nm
<u>2a</u>	54-56	-	4- 6	-	7- 8	-
<u>2b</u>	60-68	-	2- 4	-	8-10	-
<u>2c</u>	64	-	3-12	-	6- 7	-
<u>2d</u>	58-64	16-23	3	45-46	6-10	2
<u>2e</u>	28-33	10	~1	28-34	33-41	15-16
<u>2f</u>	72-75	35-38	~1	39	~20	10-12

Die Konstitution der Heterocyclen 3 folgt aus IR- (keine C=O-Frequenz), UV-, MS- und NMR-Daten, Hydrolyseversuchen und im Fall von 3a und 3e durch Literaturvergleich⁹ und unabhängige Synthese¹⁰. Insbesondere galt es, die intermediäre Bildung von Acyloxaziridinen 6 auszuschließen. T. Hiyama, H. Taguchi, S. Fujita und H. Nozaki⁸ erhielten bei der Photolyse von Ethoxycarbonylazid in Aceton bei Bestrahlung mit einem Mitteldruckbrenner in Quarzgefäßen 6 (EtO statt Phenyl, R¹ = R² = CH₃). Die von uns durchgeführte Nacharbeit bestätigte das Ergebnis dieser Autoren; das von uns aufgenommene¹³ C-NMR-Spektrum zeigt neben den zu erwartenden Signalen für die C₂H₅O-Gruppe und die nicht äquivalenten Methylgruppen im off-resonance-Spektrum je ein Singulett



für das Ringkohlenstoffatom bei $\delta = 94.0$ ppm und den Carbonylkohlenstoff bei $\delta = 154.4$ ppm (CDCl_3 , TMS als innerer Standard). Die isomere Verbindung O-Ethoxycarbonyl-acetonoxim haben wir auf unabhängigem Weg hergestellt; sie erwies sich als von 3 und 6 verschieden. Überraschenderweise oxidiert die von den japanischen Autoren isolierte Verbindung Jodid nicht zu Jod¹⁰.

Um auszuschließen, daß die von uns isolierten Heterocyklen 3 via N-Acyloxaziridine gebildet werden, haben wir einen bei 0°C erhaltenen Photolyseansatz unter sehr schonenden Bedingungen ($T \leq 10^\circ\text{C}$) vom Solvens befreit; die spektrale Untersuchung sowie die fehlende Oxidationswirkung der Photolyse-lösung gegenüber Jodid zeigten die Abwesenheit des Oxaziridins 6e. Laut Literaturangaben¹⁰, die wir bestätigen können, erfolgt die thermische Umwandlung von N-Acyloxaziridinen zu den Heterocyklen 3 erst bei höherer Temperatur (siedendes Toluol).

Auch eine intermediäre Bildung von 6e und seine photochemische Umwandlung in 3e konnten wir ausschließen. 6e liefert bei Bestrahlung in Ether als Hauptprodukt ($\sim 35\%$) N-Benzoyl- ϵ -caprolactam, das Produkt der photochemischen Ringerweiterung.

Offensichtlich handelt es sich bei der bevorzugten Dioxazolin-Bildung bei Bestrahlung mit langwelligem Licht (> 300 nm) um einen von der direkten Photolyse des Benzazids, die zu Benzoylnitren und Phenylisocyanat führt, verschiedenen Reaktionsweg. Die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes vorausgesetzt, er-

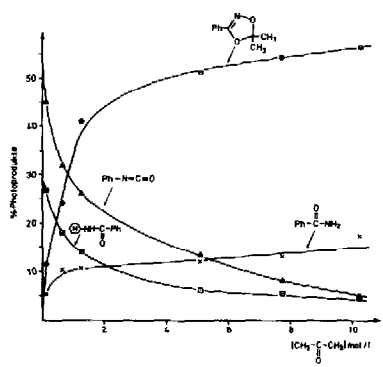


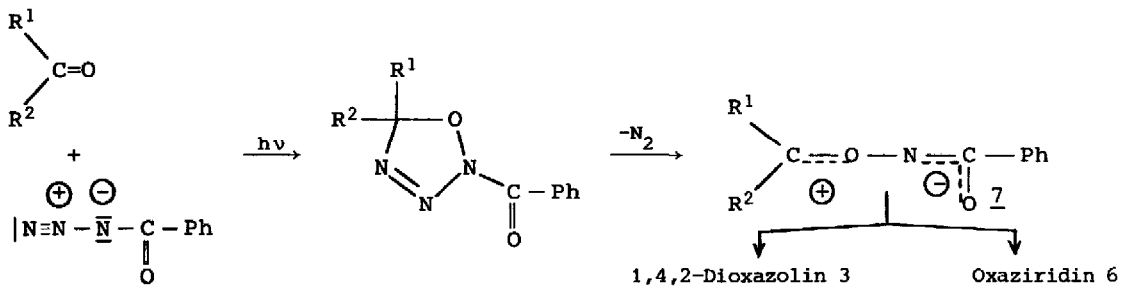
Abb.: Photolyse von Benzazid bei konstanter Cyclohexan-Konzentration (~ 2.2 mol/l) in Abhängigkeit von der Aceton-Konzentration; Verdünnungsmittel Essigsäure-methylester

rechnet sich aufgrund der Molextinktionen von 1 und 2 bei den verwendeten Konzentrationen eine weitgehende Anregung des Ketons 2 bei $\lambda > 300$ nm, dagegen eine Anregung des Benzazids 1 bei $\lambda = 254$ nm. Aufgrund dieser Überlegungen ist anzunehmen, daß wenigstens ein Teil des bei $\lambda = 254$ nm erhaltenen Heterocyclus 3 einer Cycloaddition von Benzoylnitren an das Keton entstammt.

Auf zwei verschiedene, miteinander konkurrierende Photoreaktionen deuten auch Verdünnungsversuche mit Cyclohexan bei $\lambda > 300$ nm hin (s. Abb.). In reinem Cyclohexan bilden sich bei Bestrahlung von Benzazid N-Benzoylcyclohexylamin,

Phenylisocyanat und Benzamid^{4,6}. Steigende Acetonzusätze führen zu steigenden Ausbeuten an Heterocyclus 3a und Benzamid, die Bildung des Insertionsproduktes und des Phenylisocyanats wird zurückgedrängt.

Über den Mechanismus der Bildung von 3 bei $\lambda > 300$ nm können im Augenblick noch keine verbindlichen Aussagen gemacht werden. Wir untersuchen insbesondere die Multiplizität und Quantenausbeuten der Reaktion sowie die Möglichkeit, ob dreigliedrige Heterocyclen 6 und fünfgliedrige Heterocyclen 3 einer gemeinsamen Zwischenstufe 7 entstammen, wie als Arbeitshypothese nachstehend formuliert.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln bestens gedankt.

LITERATUR

- (1) Dissertation E. Eibler, Universität Regensburg 1974.
- (2) Diplomarbeit J. Skura, Universität Regensburg 1975. Geplante Dissertation J. Skura.
- (3) Literatursammlung bei W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience Publishers, John Wiley, 1970; S. Patai, "The Chemistry of Functional Groups", Volume 11, "The Chemistry of the Azido Group", Interscience Publishers, 1971; G.R. Felt und W. Lwowski, J.Org.Chem. 41, 96 [1976].
- (4) E. Eibler und J. Sauer, Tetrahedron Letters, 1974, 2565.
- (5) S. Linke, G.T. Tisue und W. Lwowski, J.Amer.Chem.Soc. 89, 6308 [1967].
- (6) E. Eibler und J. Sauer, Tetrahedron Letters, 1974, 2569.
- (7) In allen Fällen wurden die Heterocyclen 3 isoliert und C,H,N-analysiert, desgleichen auch Benzamid, sofern es in größeren Mengen entstand. Das Produktverhältnis wurde unter Tracerzusatz gaschromatographisch auf mehreren Säulen unterschiedlicher Polarität ermittelt, Fehlergrenze ± 5 %.
- (8) T. Hiyama, H. Taguchi, S. Fujita und H. Nozaki, Bull.Chem.Soc.Jap. 45, 1863 [1972].
- (9) S. Morrocchi, A. Ricca und L. Velo, Tetrahedron Letters 1967, 331.
- (10) E. Schmitz, "Dreiringe mit zwei Heteroatomen", Springer Verlag, 1967.
E. Schmitz und S. Schramm, Chem.Ber. 100, 2593 [1967].