## KONKURRENZEXPERIMENTE ZUM NACHWEIS VON ACYLNITRENEN

E. Eibler, J. Käsbauer, H. Pohl und J. Sauer \*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg. Universitätsstr. 31. D-8400 Regensburg. F.R.G.

Abstract: Photolysis of acyl azides. nitrile oxides and 1.4.2-dioxazolinones yield typical acyl nitrene products. Competition experiments show small differences for the competition constants starting with these precursors.

Acylazide sind wohl am häufigsten als Generatoren für Acylnitrene verwendet worden: durch elegante Konkurrenzversuche konnte Lwowski die Existenz dieser Zwischenstufe sichern<sup>1</sup>. Die analoge Untersuchungsmethode bewies auch die Acylnitren-Zwischenstufe bei der Photolyse einiger fünfgliedriger Heterocyclen<sup>2</sup>; innerhalb von ± 10-15% stimmten die Konkurrenzkonstanten für die Insertionsreaktion in Isopentan mit Acylaziden und 3-Aryl-1,4,2-dioxazolin-5-onen als Vorstufen für die Acylnitrene überein. Wir haben diese Untersuchungen mit verbesserter GC-Analytik wieder aufgegriffen und in diesem sowie einem zweiten Konkurrenzsystem. über das wir hier berichten, zeigen können, daß die Konkurrenzkonstanten in Abhängigkeit von den verwendeten Nitren-Generatoren kleine Unterschiede aufweisen.

Schema 1 zeigt das Konkurrenzsystem : Isopentan diente mit der Insertionsmöglichkeit in die primären, sekundären und tertiären CH-Bindungen als Konkurrenzpartner, substituierte 3-Phenyldioxazolinone und Benzazide wurden als Acylgeneratoren verwendet. Abb. 1 bietet die Auftragung der Insertionsselektivität log  $3^{0}/2^{0}$  in Form eines Arrhenius-Plots. Bei der Photolyse von Benzazid und dem Phenyldioxazolinon wurden zwei deutlich unterschiedliche Arrhenius-Geraden erhalten; die m-Fluor-Derivate zeigten den gleichen Effekt 3.



Schema 1

Konkurrenzexperiment: Photolyse von Benzazid und 3-Phenyl-1, 4, 2-dioxazolinon-5

Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten  $\mathcal{K} = 3^{\circ}/2^{\circ}$ ; Auftragung von log K gegen 1/T



Schema 2

Synthese der Vorstufen für das Konkurrenzsystem des Schemas 3



Da auch bei der Bestrahlung zweier Nitriloxide Produktgemische erhalten worden waren, die durch die Annahme einer Acylnitren-Zwischenstufe gedeutet werden können <sup>4</sup>, haben wir ein Nitriloxid als Nitren-Generator in unsere Untersuchungen eingeschlossen. Schema 2 zeigt die Synthese der benötigten Vorstufen, Schema 3 stellt das von uns gewählte Konkurrenzsystem vor 3,5. Der intramolekulare Isotopeneffekt (IE) für die Insertionsreaktion in die o-ständige CHz- bzw. CDz-Gruppe bot sich als mechanistische Sonde an Die Schlüsselsubstanz 1 für die Synthese von 2-4 erhielten wir in 75-proz. Ausbeute durch Reduktion von käuflicher 2-Amino-3methyl-benzoesäure mit je vier Moläquivv. LiAlD4 und AlClz in abs. Ether. Während der Heterocyclus 3 und das Nitriloxid 4 lagerbeständig sind, mußte das thermolabile Azid 2 bei Temperaturen unterhalb -30° hergestellt werden <sup>5</sup>.

Die Photolyse <sup>6</sup> von 2-4 lieferte neben den gewünschten Insertionsprodukten 7 und 8 (aus 2: 32-44%; aus 3: 24-33%; aus 4: 32-40%) das Isocyanat durch Photo-Curtius-Umlagerung (aus 2: 58-64%; aus 3: 50-66%; aus 4: 32-40%) daneben nur noch Spuren des subst. Benzamids ( < 0.3%). Wegen der unterschiedlichen Thermostabilität der verwendeten Edukte waren Photolysen bei verschiedenen Temperaturen notwendig, deren Ergebnisse eine Auftragung log IE gegen 1/T erlaubten.

## Schema 3

Intramolekularer Isotopeneffekt als Konkurrenzsystem. Acylazid <u>2</u>, Dioxæzolinon <u>3</u> und Nitriloxid <u>4</u> els Vorstufe für Acylnitren <u>Abb. 2</u> zeigt, daß dabei <u>drei verschiedene</u> Arrhenius-Geraden resultieren. Während bei Verwendung des Acylazids <u>2</u> und des Heterocyclus <u>3</u> nur geringe Selektivitätsunterschiede auftreten, ist der Unterschied zum Nitriloxid größer. Die im Temperaturbereich zwischen -80 bis + 30<sup>o</sup>C gemessenen Werte des IE zeigen bei der Auftragung nach Arrhenius, daß die Unterschiede weitgehend entropiebedingt sind.



<u>Abb. 2</u> Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts bei der intramolekularen Insertion; Auftragung von log  $k_{\rm H}/k_{\rm D}$  gegen 1/T für die Reaktion der Vorstufen <u>2</u> - <u>4</u>

<u>Schema 4</u> gibt die von uns gemessenen Werte der Dipolmomente für einige Vorstufen wieder; da Benzonitriloxid bei Raumtemperatur dimerisiert, das Acylazid <u>2</u> bei 25<sup>o</sup>C nicht stabil ist, mußten wir zwei überlappende Serien messen. Das Dipolmoment fällt in der Reihe 1,4,2-Dioxazolinon > Nitriloxid > Acylazid.



<u>Schema 4</u> Dipolmomente einiger Acylnitren-Generatoren

Wie kann man die kleinen Unterschiede der verschiedenen Vorstufen im Konkurrenzversuch verstehen? Wir nehmen an, daß in allen von uns untersuchten Fällen Acylnitrene als reaktive Zwischenstufen auftreten. Die Unterschiede können möglicherweise durch unterschiedliche Solvatation im RG-bestimmenden Übergangszustand (UZ) und damit unterschiedliche räumliche Anordung im UZ verursacht werden. Es sei an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen, daß es sich bei Unterschieden hinsichtlich der  $\Delta G^{\pm}$ -Werte um sehr geringe Unterschiede handelt, wie die IE-Werte bei gleicher Temperatur (Schema 5) und die Werte der Tab. zeigen. Letztere erlauben auch einen Vergleich mit den Vorstellungen von Kwart zur Temperaturabhängigkeit des IE und seiner mechanistischen Interpretation <sup>7</sup>. Die Daten der Tab. würden gemäß den Voraussagen von Kwart einem linearen unsymmetrischen UZ entsprechen. Wir nehmen jedoch für die intramolekulare Insertion der Systeme 2-4 einen "triangular" UZ an, für den Kwart fehlende Temperaturabhängigkeit voraussagt. Allerdings wurde dieser Annahme der fehlenden Temperaturabhängigkeit des IE bei "nonlinear, bent UZ " in der Literatur bereits widersprochen <sup>8</sup>; die von uns erhaltenen Ergebnisse scheinen dies zu bestätigen.



Isotopeneffekt für die intramolekulare Insertion bei - 43 °C in Essigsäuremethylester IE,  $\Delta E_A$  und  $A_H/A_D$  für die intramolekulare Insertion der Vorstufen 2 - 4

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BASF AG sei für finanzielle Hilfe bestens gedankt.

## Literatur

Herrn Professor Dr. S. Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet.

- (1) E.F. Scriven, Azides and Nitrenes Reactivity and Utility. Academic Press, New York 1984; W. Lwowski, Nitrenes, Interscience Publishers, New York 1970. R.A. Abramovitch und E.P. Kyba, The chemistry of the azido group, in S. Patai (ed.), The chemistry of functional groups, Interscience Publishers, New York 1971. G.L'Abbé <u>Chem. Rev. 69</u>, 345 [1969]. C. Wentrup, Reaktive Zwischenstufen, Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- (2) E. Eibler und J. Sauer, Tetr. Lett. 1974, 2565.
- (3) Dissertation H. Pohl, Universität Regensburg, 1985.
- (4) G. Just und W. Zehetner, Tetr. Lett. 1967, 3389.
- (5) Fuer alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen und mit der Konstitution zu vereinbarende IR-, UV- und NMR-Spektren vor; s. auch Dissertation J. Kaesbauer, Universitaet Regensburg 1980.
- (6) Die meisten Photolysen wurden mit der Lampe HBO-500 W der Firma Osram bei 2 > 280-300 nm auf der optischen Bank in Essigester durchgefuehrt. In Kontrollexperimenten wurden die optimalen Bestrahlungszeiten mittels HPLC ermittelt, die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch. Der Isotopeneffekt wurde NMR-spektroskopisch anhand der Singulett-Signale fuer die CH<sub>3</sub>-Gruppe (<u>8</u>) bzw. die CH<sub>2</sub>-Gruppe (<u>7</u>) im Produktgemisch <u>7/8</u> ermittelt. Des Gemisch <u>7/8</u> wurde duennschichtchromatographisch abgetrennt und durch Sublimation gereinigt; Kontrollexperimente zeigten, daß bei Sublimation keine Entmischung eintritt. Fehlergrenze IE = 1-2%.
- (7) H. Kwart, Acc. Chem. Res. 1982, 401
- (8) D. J. McLennan und P. M. W. Gill, J. Am. Chem. Soc. <u>107</u>, 2971 [1985].

(Received in Germany 24 December 1986)