

THERMOLYSEREAKTIONEN VON ENAZIDOCARBONYLVERBINDUNGEN (1)

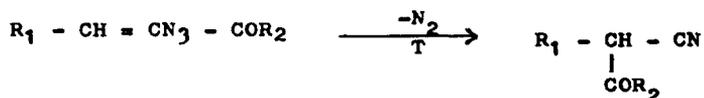
D.Knittel, H. Hemetsberger, R. Leipert, H. Weidmann

Institut f. org.Chemie u. org.-chem. Technologie, Technische Hochschule

in Graz, Österreich

(Received in Germany 9 January 1970; received in UK for publication 12 March 1970)

Im Laufe unserer Arbeiten an α -Azido- α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen konnte gezeigt werden, daß α -Azidozimtsäureester bei der Thermolyse ausschließlich 2-Carbäthoxyindole ergeben (2). Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der thermischen Zersetzung von α -Azidochalkonen (1,3-Diaryl-2-azidopropen-2-on-1), die vorwiegend unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts α -Acyl-phenylacetonitrile ergibt. Dieser Befund ist der kürzlich von H.W. Moore an Azidochinonen gefundenen Ringverengung zu Cyancyclopentendionen analog (3).



Ketonitrile

R ₁	R ₂		Ausb. (%)	Schmp.		
C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	I	I <u>E</u> 73	92°	Lit.	90° (4)
C ₆ H ₅ -	4-CH ₃ C ₆ H ₄ -	II	II <u>E</u> 65	104°	Lit.	103° (5)
4-CH ₃ C ₆ H ₄ -	4-C1-C ₆ H ₄ -	III	III <u>E</u> 74	121°		
4-C1-C ₆ H ₄ -	4-NO ₂ C ₆ H ₄ -	IV	IV <u>E</u> 80	160°		
4-CH ₃ C ₆ H ₄ -	Methyl-	V	V <u>E</u> 75	89°	Lit.	82° (6)
4-C1-C ₆ H ₄ -	Methyl-	VI	VI <u>E</u> 70	124°	Lit.	124° (7)
Mesityl-	4-CH ₃ C ₆ H ₄ -	VII	VII <u>E</u> 74	147°		
2,6-Dichlor-phenyl-	4-C1-C ₆ H ₄ -	VIII	VIII <u>E</u> 45	188°		

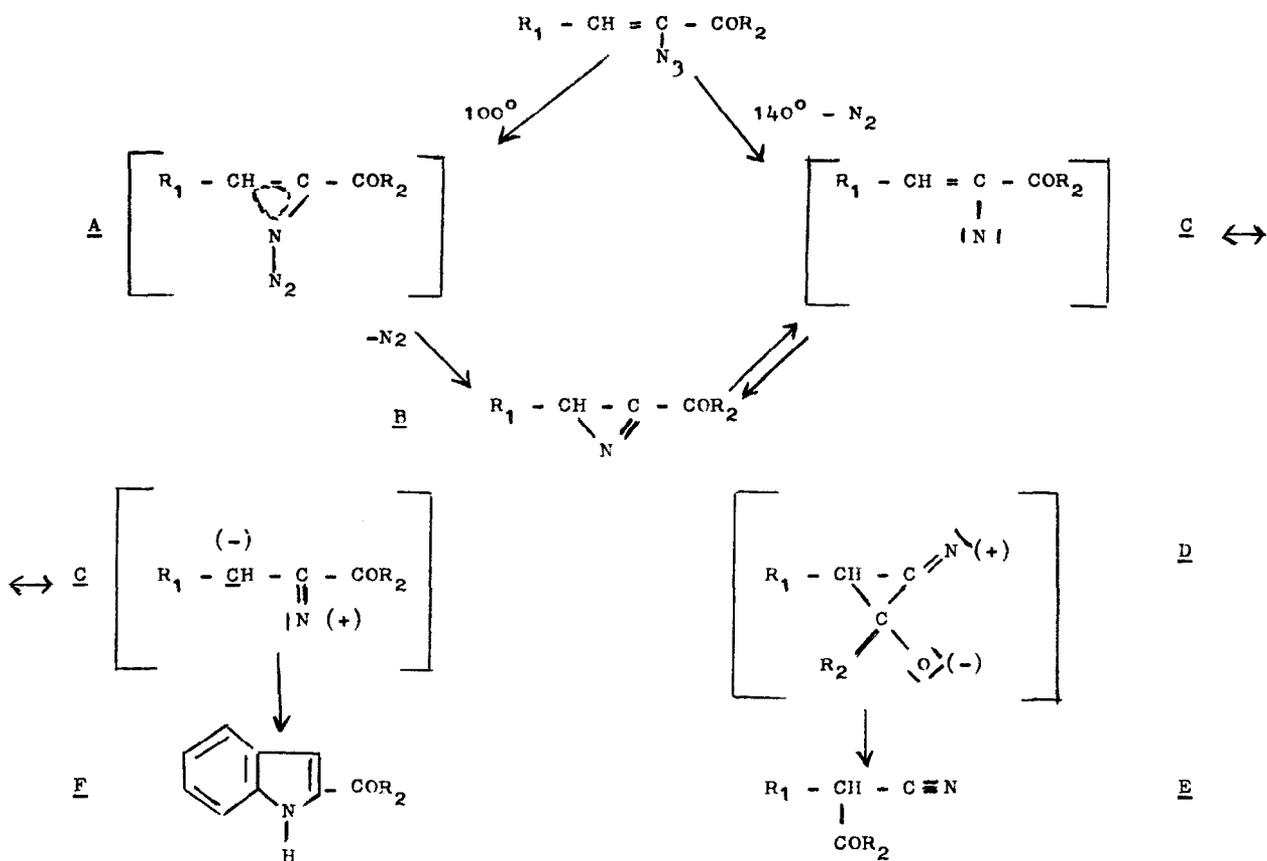
Die in der Tabelle angeführten Verbindungen wurden durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit α -Azidoketonen erhalten (8). Ihre Thermolyse in siedendem p-Xylol (1 proz.Lösung) ergibt nach 10 Min. die Ketonitrile I-VII E. Die Struktur der Produkte wurde durch ihre IR- und NMR-Spektren sowie durch Hydrolyse zu den entsprechenden Amiden bzw. Desoxybenzoinen bewiesen. (IR: C=O bei 1680, CN bei 2260 cm^{-1} , in CHCl_3 , NMR: Benzyl-H bei 5,7-5,8 δ , A_2X_2 -System in R_2 und korrekte Protonenzahl für R_1 im Bereich von 7,1-8,0 δ , in CDCl_3). Nitril VII E wird in der reinen Enolform erhalten, alle anderen Produkte jedoch als Ketonitrile.

Schwache NH-Absorption bei 3450 cm^{-1} in den Rohprodukten von I-IV E zeigt geringe Mengen von Indolkörpern an. Nur bei Thermolysen von cis- und trans-III wurde die Isolierung von jeweils 10-15 % 2-(p-Chlorbenzoyl)- -6-methylindol (III E) durch Säulenchromatographie vorgenommen.

Azidochalkon VIII weicht graduell von dem allgemeinen Verhalten ab. Unter gleichen Bedingungen entsteht daraus in 45 proz. Ausbeute das kristalline Azirin VIII B (IR: C=N bei 1730 cm^{-1} , NMR: 7 arom.-H bei 7,1-8,0 δ , Azirinproton bei 3,55 δ). Seine Umlagerung zum Ketonitril VII E erfolgt erst bei 180° oder direkt durch Thermolyse von VIII in Dekalin. Das Auftreten von Azirin VII B kann durch IR-spektrographische Verfolgung der Azidzersetzung in Toluol durch die Bande bei 1720 cm^{-1} nachgewiesen werden. Azidchalkone mit freien o-Stellungen in R_1 zeigen diese Bande nur bei tiefen Reaktionstemperaturen (100°) als schwache Schulter.

Die erhaltenen experimentellen Befunde sprechen für den im folgenden Schema skizzierten Mechanismus.

Mit den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen kann nicht entschieden werden, ob die N_2 -Abspaltung über eine cyclische Form A oder direkt über das En-Nitren C verläuft. Im zweiten Fall muß dann ein Gleichgewicht zwischen Azirin B und offener Form C angenommen werden. Ein Übergangszustand wie C (oder dessen mesomere Grenzformen), der Rotation um die C_2 - C_3 -Bindung erlaubt, erklärt die Bildung des Indolderivats III E sowohl aus cis- als auch trans-III.



Die erhöhte Tendenz der Azidochalkone zur Skelettumlagerung, verglichen mit der glatten Indolbildung aus Azidozimtsäureestern, kann wegen des stärker positiven Charakters der Carbonylgruppe und damit der Bildung eines Übergangskomplexes D verstanden werden.

Da Enazidoketone mit $R_1 = \text{Alkyl}$ nach unseren Befunden thermolytisch nur Azirine und keine Nitrile ergeben (9), scheint Konjugation der Doppelbindung in C mit dem Ring R_1 eine wesentliche Voraussetzung für die Umlagerung zu sein. Die unerwartet große Stabilität der Azirine VII B und VIII B ist sehr wahr-

scheinlich durch verminderte Mesomeriestabilisierung im En-Nitren C bedingt, indem eine koplanare Einstellung der Doppelbindung mit dem Aromaten durch die ortho-Substituenten erschwert ist.

Der Ersatz von R₂ durch Alkyl (V und VI) beeinflusst das Verhalten bei Thermolyse nicht.

Die Untersuchungen an Verbindungen dieser Art, mit Variation der Gruppen R₁ und R₂ werden fortgesetzt.

Literaturverzeichnis

- (1) Teil aus "Enazide IV". In Vorbereitung für Monatshefte f. Chemie
- (2) H.Hemetsberger, D.Knittel, H.Weidmann, Monatshefte f. Chemie, im Druck
- (3) H.W.Moore, W.Weyler jr., H.R. Sheldon, Tetrah. Lett. 45, 3947 (1969).
- (4) G.A.Reynolds, W.J.Humphlett, F.W.Swamer, C.R.Hauser, J.Org.Chem.
16,165 (1951)
- (5) S.Takagi, H.Yasuda, Yakugaku Zasshi 79, 467 (1959)Chem.Abstr.53, 18003e
- (6) A.Takada, Chem.Pharm.Bull. (Tokyo), 9, 908 (1961), Chem. Abstr. 57,16618e.
- (7) E.A. Falco, P.B.Russel, G.H.Hitchings, J.Am.Chem.Soc.73, 3753 (1951).
- (8) D. Knittel, H.Hemetsberger, H.Weidmann, Monatshefte f. Chemie, im Druck.
- (9) H.Hemetsberger, D.Knittel, H.Weidmann, nicht publizierte Ergebnisse.