

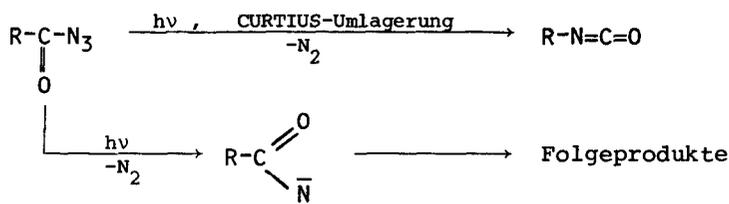
PHOTOLYSE VON BENZAZID IN ALIPHATISCHEN KETONEN

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.

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 Jod^{10} .

Um auszuschließen, daß die von uns isolierten Heterocyclus 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 Heterocyclus 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-

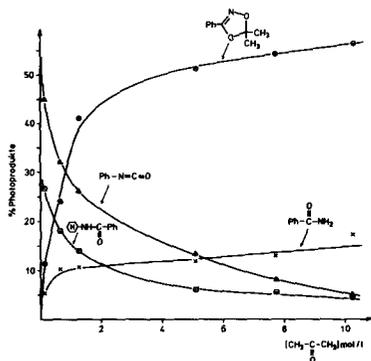
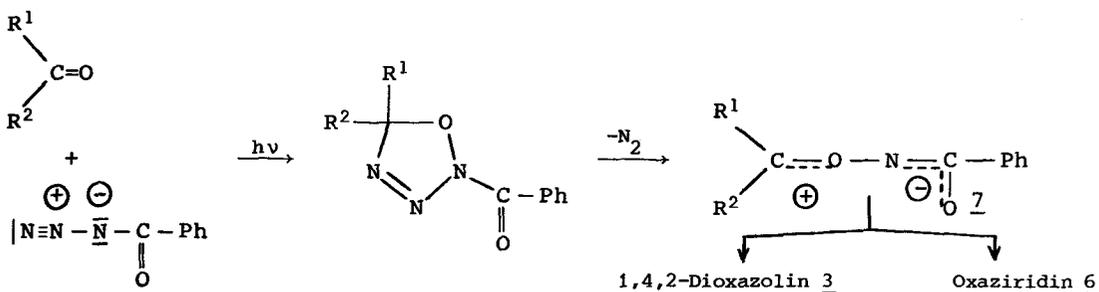


Abb.: Photolyse von Benzazid bei konstanter Cyclohexan-Konzentration (~ 2.2 mol/l) in Abhängigkeit von der Aceton-Konzentration; Verdünnungsmittel Essigsäuremethylester

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 Heterocyklen 6 und fünfgliedrige Heterocyklen 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 Heterocyklen 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].