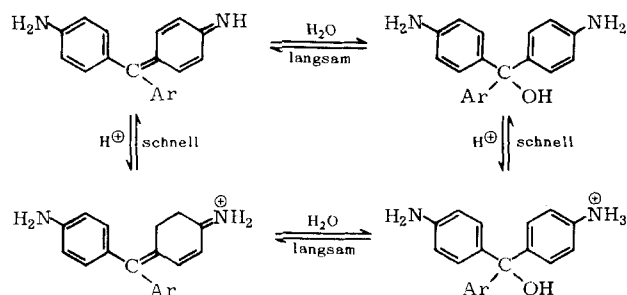


8. Schluß

Die kovalente Hydratation kommt nicht nur bei heteroaromatischen Substanzen vor. Daß sie bei Heterocyclen mit olefinischen Doppelbindungen eine Selbstverständlichkeit ist, wurde in Abschnitt 7 erwähnt. Bei der Hydratation von Äthylen und der Dehydratation von Äthanol müssen derart hohe Energieschwellen überwunden werden, daß sie nicht mit den Methoden, die in diesem Aufsatz (Abschnitt 2 und 3) besprochen wurden, untersucht werden können. Diese oder ähnliche Methoden dienten jedoch zur Untersuchung der Hydratation von Aldehyden zu α,α -Diole (Methylenglykolen)^[46] und von Aminotriphenylmethanfarbstoffen zu den Gleichgewichten gemäß Formelschema 7^[47]. Diese Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und zeigen interessante Parallelen zu den Ergebnissen an Heteroaromaten.

[46] R. P. Bell u. B. Darwent, Trans. Faraday Soc. 46, 34 (1950).



Schema 7. Hydratationsgleichgewichte von Aminotriphenylmethanfarbstoffen.

Das weitverbreitete Vorkommen der kovalenten Hydratation, die nur eine niedrige Energieschwelle zu überwinden hat, sollte den Chemiker veranlassen, bei seinen eigenen Arbeiten auf dieses Phänomen zu achten.

Eingegangen am 2. Januar 1967 [A 603]

Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Darmstadt

[47] R. Cigén, Acta chem. scand. 12, 1456 (1958); C. G. Ekström, ibid. 20, 444 (1966).

Über Nitrene und die Zersetzung von Carbonylaziden

VON W. LWOWSKI [*]

Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg in Dankbarkeit gewidmet

Die Zersetzung organischer Carbonylazide kann Nitrene liefern. Bei der photolytischen und thermischen Zersetzung des Äthyl-azidoformiats sowie bei der α -Eliminierung von *N*-(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)urethan entsteht Äthoxycarbonylnitren. Beide der möglichen elektronischen Zustände dieses Nitrens beteiligen sich an intermolekularen Reaktionen. Das Singulett-Nitren entsteht rein bei der α -Eliminierung des Urethans und bei der thermischen Zersetzung des Äthyl-azidoformiats. Es geht aber so rasch in das Triplett-Nitren über, daß man die Reaktionen beider nebeneinander beobachtet. Das Singulett-Äthoxycarbonylnitren schiebt sich selektiv und stereospezifisch in C-H-Bindungen ein und lagert sich stereospezifisch an Olefine an. Triplett-Äthoxycarbonylnitren reagiert nicht unter Einschiebung mit C-H-Bindungen und lagert sich an Olefine unter völligem Verlust der geometrischen Konfiguration an. Durch quantitatives Verfolgen der Stereospezifität der Anlagerungsreaktion sowie durch selektives Abfangen des Triplett- und des Singulett-Nitrens läßt sich zeigen, daß die Photolyse von Äthyl-azidoformiat direkt ein Drittel des Nitrens im Triplett-Zustand liefert. Aryl- und Alkyl-carbonylazide (Säureazide) lagern sich bei der thermischen Zersetzung (Curtius-Umlagerung) synchron mit der Abspaltung des Stickstoffs in Isocyanate um. Nur die Photolyse liefert hier Nitrene. Diese lagern sich an Doppelbindungen an und schieben sich mit großer Selektivität in C-H-Bindungen ein, gehen aber nicht mit meßbarer Geschwindigkeit in Isocyanate über. Auch die photolytische Curtius-Umlagerung ist eine Synchronreaktion.

1. Einleitung

Das Studium elektronenarmer, ungeladener Zwischenstufen hat in den letzten 15 Jahren einen großen Aufschwung genommen: Die Carbene werden besonders intensiv untersucht, aber auch ihre Stickstoff-Analo-

gen finden mehr und mehr Interesse. Sie enthalten ein Stickstoffatom mit nur sechs Elektronen in der Valenzschale. Zwei dieser Elektronen stellen die Bindung mit dem einzigen Liganden her, die vier anderen können auf zweierlei Art angeordnet sein. Entweder befinden sich zwei Elektronenpaare an einem Stickstoffatom, das dann ein leeres Orbital niedriger Energie besitzt (Singulett-Nitren), oder das Stickstoffatom trägt ein Elektronenpaar plus zwei Elektronen mit parallelen

[*] Prof. Dr. W. Lwowski
New Mexico State University, Research Center
Las Cruces, N.M. 88001 (USA)

Spins (Triplett-Nitren). Beim Triplett ist von den drei nicht durch die Bindung in Anspruch genommenen Orbitalen niedriger Energie eines mit einem Elektronenpaar besetzt, die beiden anderen enthalten je ein Elektron.

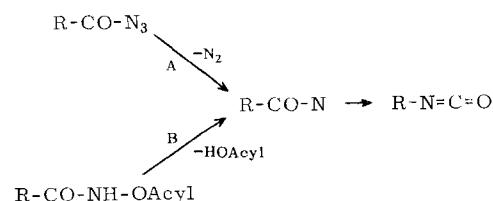
Die Bezeichnungen „Singulett“ und „Triplett“ sind der Spektroskopie entlehnt. Man darf die beiden elektronischen Zustände aber nicht mit den spektroskopischen verwechseln. Die sehr kurzlebigen spektroskopischen Zustände haben die geometrische Konfiguration des Grundzustandes (Franck-Condon-Prinzip). Die langlebigen Zustände etwa der Nitrene oder Carbene nehmen aber die energiegünstigste Konfiguration an, die sehr wesentlich von der des Grundzustands abweichen kann. Zustände, die vom Grundzustand durch verbotene Übergänge getrennt sind, können so langlebig sein, daß sie intermolekular reagieren können, bevor sie in den elektronischen Grundzustand übergehen.

Bei der Untersuchung der Mechanismen potentieller Nitren-Reaktionen stellen sich also nicht nur die Fragen, ob überhaupt ein Nitren vorhanden ist und wie es sich chemisch verhält, sondern auch die Frage nach dem elektronischen Zustand des reagierenden Nitrens. Es ist ohne weiteres möglich (und auch der Fall; siehe unten), daß zwei unterschiedliche elektronische Zustände eines Nitrens intermolekulare Reaktionen eingehen und sich dabei recht verschieden verhalten.

Leider besteht noch keine Einigkeit über die Nomenklatur. Moleküle $R-N$ werden als Azene, Azylene, Imine, Imidogen-Derivate und Nitrene bezeichnet^[1,2]. Gegen alle diese Namen lassen sich Einwände erheben^[1,2]. Hier wird die Bezeichnung „Nitren“ verwendet, die wegen der Analogie zu „Carben“ besonders einprägsam scheint.

Es ist nicht beabsichtigt, eine Übersicht über das ganze Nitren-Gebiet zu geben, über das neuere Referate^[1-3] vorliegen. Stattdessen sollen hier einige Aspekte der Chemie der Carbonylnitrene, $R-CO-N$, behandelt werden, die mit unseren Untersuchungen über die Zersetzung von Carbonylaziden in Zusammenhang stehen.

Die Carbonylazide (Säureazide) wurden von Curtius entdeckt^[4,5], der auch ihre Umlagerung^[6] zu Isocyanaten bei der thermischen Zersetzung fand. Schon 1896 erklärte Stieglitz^[7] die Curtius-Umlagerung (Weg A) durch eine Nitren-Zwischenstufe, analog zu



[1] Siehe L. Horner u. A. Christmann, *Angew. Chem.* 75, 707 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 599 (1963).

[2] Siehe R. A. Abramovitch u. B. A. Davis, *Chem. Rev.* 64, 149 (1964).

[3] W. Kirmse, *Angew. Chem.* 71, 537 (1959).

[4] T. Curtius, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 23, 3023 (1890).

[5] Vgl. A. Darapsky, *J. prakt. Chem.* 125, 1 (1930).

[6] T. Curtius, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 27, 778 (1894).

[7] J. Stieglitz, *Amer. chem. J.* 18, 751 (1896).

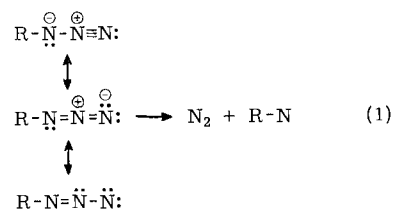
Tiemanns Formulierung^[8] der Lossen-Umlagerung (Weg B).

Curtius prägte später den Begriff „starre Azide“^[9] für Azide, die sich nicht umlagern, sondern intermolekular reagierende „kurzlebige Zwischenprodukte $R-N\langle$ “ geben. So schrieb Curtius, daß Sulfonylazide die Reste $Ar-SO_2-N\langle$ bilden, welche „unverkennbare Analogie“ zu den Resten $R-CH\langle$ zeigen, die wir heute als Carbene bezeichnen^[10]. Stieglitz Vorstellungen über den Mechanismus der Curtius-Umlagerung scheinen zwar nicht zuzutreffen (s. Abschnitt 6), es liegt aber auf der Hand, daß Tiemann, Stieglitz und Curtius schon vor siebzig Jahren eine klare Vorstellung von Carbenen und Nitrenen hatten. Es fehlten ihnen nur damals die Mittel, die Existenz dieser Teilchen eindeutig zu beweisen. Auch waren die theoretischen Grundlagen für ein Verständnis der Reaktionsfähigkeit der Nitrene noch nicht gegeben.

Das erste Nitren, dessen Existenz durch physikalische Methoden sichergestellt wurde, ist NH . Es kann durch Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure hergestellt und in der Gasphase spektroskopisch nachgewiesen werden. Seine Reaktionen sind teilweise aufgeklärt (Referate siehe^[2,11]).

2. Nitren- und Azid-Reaktionen

Die Annahme, daß der erste Schritt der Zersetzung eines Azids in der Abspaltung von Stickstoff besteht, ist gefühlsmäßig befriedigend, weil die große Bildungswärme des Stickstoffmoleküls und seine Eignung als austretende Gruppe – z.B. bei der Zersetzung der Diazoniumsalze – wohlbekannt sind.



Das bedeutet aber nicht, daß die Aktivierungsenergie für den Vorgang (1) unbedingt niedrig sein muß und daß man daher die Nitren-Hypothese ohne weiteres für alle Azidzersetzen akzeptieren darf. Tatsächlich lassen sich für sämtliche Azidzersetzen, für die sich eine Nitren-Erklärung anbietet, auch andere vernünftige Mechanismen denken. Nitren- und Azid-Mechanismen für die Bildung von Umlagerungs-, Anlagerungs- und Einschleppungsprodukten mögen als Beispiele dienen (Gl. (2)–(7)).

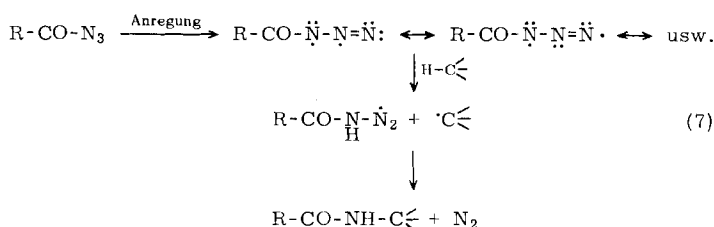
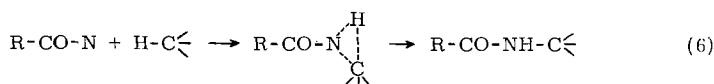
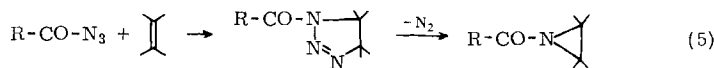
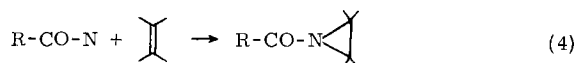
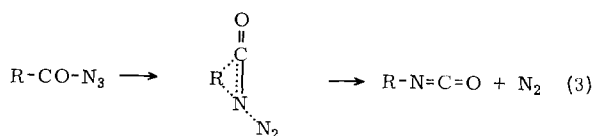
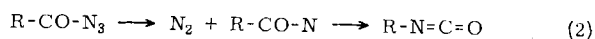
Die thermisch ausgelöste Curtius-Umlagerung scheint tatsächlich nach dem Azid-Mechanismus (Gl. (3)) und nicht über ein Nitren (Gl. (2)) zu verlaufen (s. Abschnitt 6). Was die Bildung von Aziridinen aus Olefinen und sich zersetzenden Aziden betrifft (Gl. (4), (5)), so ist seit langem bekannt, daß sich Triazoline durch Azid-Addition herstellen lassen und daß sie sich zu

[8] F. Tiemann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 24, 4162 (1891).

[9] T. Curtius u. F. Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 55, 1571 (1922).

[10] T. Curtius, *Z. angew. Chem.* 26, III, 134 (1913).

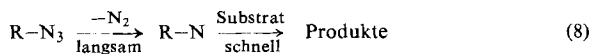
[11] P. A. S. Smith: *Open Chain Nitrogen Compounds*. Benjamin, New York 1965, Band 1, S. 4.



Stickstoff und Aziridin zersetzen können^[12]. Für die Einschleppungsreaktionen erscheint der Nitren-Mechanismus (6) besonders attraktiv; es lassen sich aber auch Gründe für den Azid-Mechanismus (7) vorbringen. Man sollte nämlich erwarten, daß ein Radikal-Paar, wie das in (7), auch dissoziieren kann und daß das Stickstoffradikal durch Aufnahme eines weiteren H-Atoms in Stickstoff und R-CO-NH₂ übergeht. Amid (oder Amin, im Fall von Alkylaziden, R'-N₃) wird tatsächlich immer als Nebenprodukt gefunden.

Ähnliche Überlegungen lassen sich für die Unterscheidung zwischen Azid- und Nitren-Mechanismen in allen anderen Fällen anstellen – man kann also von der Natur der Reaktionsprodukte allein nicht auf den Reaktionsmechanismus schließen.

Reaktionskinetische Messungen helfen bei der thermischen Zersetzung von Aziden weiter. Man darf wohl annehmen, daß die Reaktionen eines Nitrens schneller ablaufen als seine Bildung.



Das als Substrat verwendete Lösungsmittel nimmt an der Nitren-Bildung nur indirekt durch Solvatisierung teil und sollte nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf Geschwindigkeit oder Temperatur der Zersetzung des Azids haben. Bei einer Azid-Reaktion beteiligt sich dagegen das Lösungsmittel (Substrat), und

seine chemische Natur muß die Reaktionsgeschwindigkeit des Azids entscheidend beeinflussen.

Waters^[13] beobachtete bei der thermischen Zersetzung einiger Aryl- und Alkylazide zwei Arten des kinetischen Verhaltens. In einer Gruppe von Lösungsmitteln ist die

Zersetzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Art des Lösungsmittels (Paraffinöl, Tetrachloräthylen usw.); die Autoren schließen auf einen Nitren-Mechanismus. In anderen Lösungsmitteln (Benzol, Inden, Styrol) ist die Zerfallsgeschwindigkeit (ebenfalls bei 132 °C) größer; sie wird von der Art des Lösungsmittels bestimmt und zeigt so einen Azid-Mechanismus an. Beispielsweise ist das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten von Phenylazid in Paraffinöl und Inden 1:225. Offenbar reagiert Inden direkt mit dem Azid. Breslow^[14] untersuchte die Thermolyse einiger Azidoformiate in aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln sowie in Ketonen und Alkoholen. Die sehr geringen Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit sprechen für einen Nitren-Mechanismus.

Das geschilderte Verfahren zeigt streng genommen nur, daß sich das Lösungsmittel nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Es gibt keine Auskunft über die Natur des Zwischenprodukts, das möglicherweise kein Nitren, sondern ein Valenztautomer des Azids oder Nitrens sein könnte. Leider läßt sich das Verfahren nicht auf photolytische Zersetzungen anwenden, in denen Lichtstrom und Quantenausbeute die Zerfallsgeschwindigkeit des Azids bestimmen.

Die Existenz einer Reihe von Nitrenen ist durch physikalische Methoden nachgewiesen worden. Der Triplett-Zustand der Grundsubstanz NH konnte durch sein optisches Absorptionsspektrum identifiziert werden^[2], und das Verschwinden von NH in Mischungen mit Äthylen ließ sich spektroskopisch verfolgen^[15]. Die meisten Daten liegen für Triplett-Nitrene bei sehr

[12] L. Woff, Liebigs Ann. Chem. 394, 30, 68 (1912); K. Alder u. G. Stein, ibid. 485, 211 (1931); R. Huisgen, Angew. Chem. 72, 370 (1960); G. Szeimies u. R. Huisgen, Chem. Ber. 99, 491 (1966); Shinogi u. Co., Niederländ. Patentantrag 6 514 295; Chem. Abstr. 65, 16941a (1966). Zusammenfassende Darstellung bei R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964, S. 835 ff.

[13] P. Walker u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1962, 1632.

[14] T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, C. A. Genge u. D. S. Breslow, Tetrahedron Letters 1964, 2483.

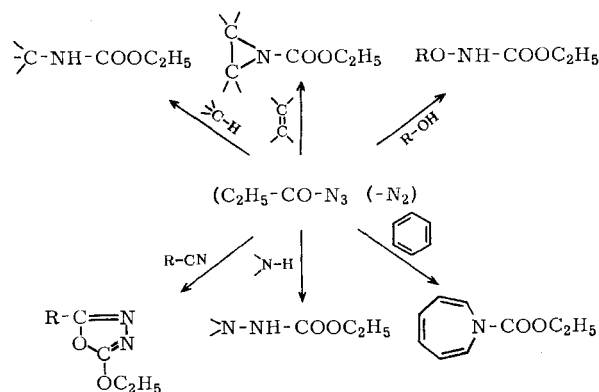
[15] D. W. Cornell, R. S. Berry u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 88, 544 (1966).

tieften Temperaturen vor, vor allem ESR-Messungen in Gläsern zwischen 4 und 80 °K [16].

Solche Messungen beweisen zwar die Existenz von Nitrenen unter den gegebenen Bedingungen, beantworten aber nicht die Fragen nach den chemischen Eigenschaften der Nitrene und besagen nichts über die Mechanismen von Azid-Zersetzungen bei Zimmertemperatur und in flüssigen Lösungen. Außerdem geben die Messungen nur Auskunft über den elektronischen Grundzustand der beobachteten Nitrene. Es ist aber ohne weiteres möglich, daß ein Nitren in einem höheren elektronischen Zustand – z.B. dem niedrigsten Singulett – entsteht, und in diesem Zustand chemische Reaktionen eingeht, bevor es Gelegenheit hat, in den elektronischen Grundzustand überzugehen. In Abschnitt 4.1. wird gezeigt werden, daß das beim Äthoxycarbonylnitren tatsächlich der Fall ist.

3. Äthoxycarbonylnitren

Die photolytische [17, 18] und thermische [18, 19] Zersetzung von Äthyl-azidoformiat [20] in verschiedenartigen Lösungsmitteln liefert Produkte, deren Entstehen sich durch Annahme einer Nitren-Zwischenstufe, RO-CO-N, oder durch Azid-Mechanismen erklären läßt. In Schema 1 sind einige solcher Reaktionen zusammengestellt.



Schema 1. Zersetzung von Äthyl-azidoformiat in Kohlenwasserstoffen [17, 18, 21–23, 27], Olefinen [17, 18], Alkoholen [24, 25], Benzol [21, 26, 28], Aminen [26, 29] und Nitrilen [30, 31].

[16] G. Smolinsky, E. Wasserman u. W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 84, 3220 (1962); G. Smolinsky, L. C. Snyder u. E. Wasserman, Rev. mod. Physics 35, 576 (1963); E. Wasserman, L. C. Snyder u. W. A. Yager, J. chem. Physics 41, 1763 (1964); E. Wasserman, G. Smolinsky u. W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 86, 3166 (1964); R. M. Moriarty, M. Rahman u. G. J. King, ibid. 88, 842 (1966); UV-Spektren: A. Reiser, H. Wagner u. G. Bowes, Tetrahedron Letters 1966, 2635; A. Reiser, G. Bowes u. R. J. Horne, Trans. Faraday Soc. 62, 3162 (1966).

[17] W. Lwowski u. T. W. Mattingly, jr., Tetrahedron Letters 1962, 277.

[18] W. Lwowski u. T. W. Mattingly, jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 1947 (1965).

[19] R. J. Cotter u. W. F. Beach, J. org. Chemistry 29, 751 (1964).

[20] M. O. Forster u. H. E. Fierz, J. chem. Soc. (London) 93, 81 (1908).

[21] W. Lwowski, T. J. Maricich u. T. W. Mattingly, jr., J. Amer. chem. Soc. 85, 1200 (1963).

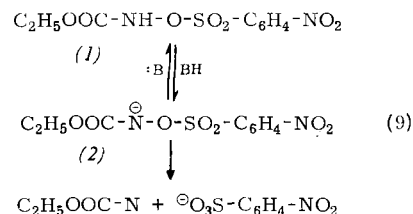
[22] W. Lwowski u. T. J. Maricich, J. Amer. chem. Soc. 86, 3164 (1964).

[23] M. F. Sloan, T. J. Prosser, N. R. Newburg u. D. S. Breslow, Tetrahedron Letters 1964, 2945.

[24] R. Puttner u. K. Hafner, Tetrahedron Letters 1964, 3119.

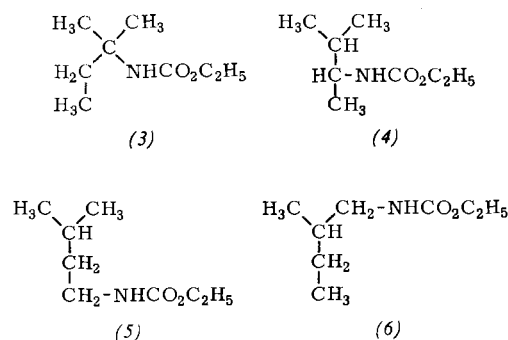
[25] W. Lwowski, R. DeMauriac, T. W. Mattingly, jr. u. E. Scheiffele, Tetrahedron Letters 1964, 3285.

Um die Frage nach der Existenz des Äthoxycarbonylnitrens als Zwischenstufe der Reaktionen in Schema 1 zu entscheiden, haben wir es auf unabhängigem Wege erzeugt [21, 32]. *N*-(*p*-Nitrobenzolsulfonyloxy)urethan (1) läßt sich schon durch schwache Basen in sein Anion (2) überführen, welches in einer Reaktion erster Ordnung ein *p*-Nitrobenzolsulfonation abspaltet. Die Halbwertszeit dafür beträgt (in Dichlormethan bei Zimmertemperatur) etwa 7 Sekunden [33]. Als anderes Bruchstück bildet sich Äthoxycarbonylnitren. In Anwesenheit der in Schema 1 angegebenen Lösungsmittel entstehen die gleichen Produkte wie aus Äthyl-azidoformiat.



Auch der folgende quantitative Vergleich der C-H-Einschiebungsreaktionen sichert unseren Schluß auf eine gemeinsame Zwischenstufe bei der Zersetzung von (2) und von Äthyl-azidoformiat.

Die Einschiebung in die C-H-Bindungen des 2-Methylbutans gibt vier isomere Produkte (3)–(6). Dividiert man die (gaschromatographisch bestimmten) Mengenverhältnisse durch die Zahl der Wasserstoffatome jeden Typs, dann erhält man die relativen Reaktionsfähigkeiten, die in Tabelle 1 zusammengestellt



sind. Alle Methylgruppen haben die gleiche Reaktivität. Trotz der etwas verschiedenen Reaktionsbedingungen weichen die Ziffern nur wenig voneinander ab. Wir sehen das als Bestätigung der Annahme eines gemeinsamen, reaktionsfähigen Teilchens an, das nichts anderes als Äthoxycarbonylnitren sein kann.

[26] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963); K. Hafner, D. Zinser u. K. L. Moritz, Tetrahedron Letters 1964, 1733.

[27] H. Nozaki, S. Fujita, H. Takaya u. R. Noyori, Tetrahedron 23, 45 (1967).

[28] W. Lwowski u. R. Johnson, Tetrahedron Letters 1967, 891.

[29] W. Lwowski u. L. Selman, Abstracts 150. Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1965, Abstract S. 25.

[30] W. Lwowski, A. Hartenstein, C. DeVita u. R. L. Smick, Tetrahedron Letters 1964, 2497.

[31] R. Huisgen u. H. Blaschke, Liebigs Ann. Chem. 586, 145 (1965).

[32] W. Lwowski u. T. J. Maricich, J. Amer. chem. Soc. 87, 3630 (1965).

[33] W. Lwowski u. T. J. Maricich, unveröffentlicht.

Tabelle 1 enthält auch Angaben über die Thermolyse von Äthyl-azidoformiat in 2-Methylbutan, die *Breslow* unabhängig von uns bestimmte^[23] und die sich gut einfügen. Die unterschiedlichen Zahlenwerte bei den Nitrenen verschiedener Herstellungsart sind wohl dadurch bedingt, daß bei Photolyse und α -Eliminierung die sehr verschiedenen austretenden Gruppen (N_2 und $^{\circ}O_3S-C_6H_4-NO_2$) sich noch in der Nähe des Nitrens befinden. Die Differenz der Werte bei der Photolyse und der Thermolyse des Azidoformiat ist wohl hauptsächlich im Unterschied der Reaktionstemperaturen (70 °C) zu suchen.

Tabelle 1. Relative Reaktionsfähigkeit des Äthoxycarbonylnitrens mit tertiären (3°), sekundären (2°) und primären (1°) C—H-Bindungen.

Kohlenwasserstoff und Lösungsmittel	Azid-Photolyse 30:20 : 10	Nitren-Quelle			α -Eliminierung 30 : 20 : 10
		Azid-Thermolyse 30 : 20 : 10			
100% 2-Methylbutan	37 9 1	30 [23]	10 [23]	1	27 11 1
38 Mol-% 2-Methylbutan in Dichlormethan	36 10 1	—	—	—	25 8 1
100% 3-Methylhexan [34]	16 5,3 1	17	6	1	— — —
27 Mol-% 3-Methylhexan in Dichlormethan [34]	14 5,2 1	18	6,6	1	13,5 4,7 1

Ähnlich übereinstimmende Gemische wurden auch mit Cyclohexen^[18, 21, 32] und mit Nitrilen^[30] erhalten. Eine so weitgehende Übereinstimmung kann wohl nicht auf Zufällen beruhen, so daß man die Annahme einer gemeinsamen Zwischenstufe bei Azid- und α -Eliminierungsreaktionen von (1) als gesichert ansehen darf.

4. Singulett- und Triplett-Äthoxycarbonylnitren

4.1. Anlagerung an C=C-Doppelbindungen

Mit dem Nachweis des Äthoxycarbonylnitrens als Reaktionspartner erhebt sich die Frage nach seinem elektronischen Zustand im Augenblick der Reaktion. *Wasserman*^[35] hat kürzlich durch Spinresonanzmessungen bei der Temperatur flüssigen Heliums nachgewiesen, daß der Grundzustand des Äthoxycarbonylnitrens das Triplett ist. Man muß aber wohl annehmen, daß das Nitren im Singulett-Zustand gebildet wird, besonders bei der α -Eliminierung aus (1) und bei der Azid-Thermolyse. Spontane Spin-Umkehrungen bei derartigen Reaktionen sind nämlich kaum bekannt, wenn auch durch kein Naturgesetz ausgeschlossen. Über die Lebensdauer des Nitrens im Singulettzustand ist nichts bekannt, außer der Tatsache (siehe unten), daß es sehr wohl intermolekulare Reaktionen in Lösung eingehen kann.

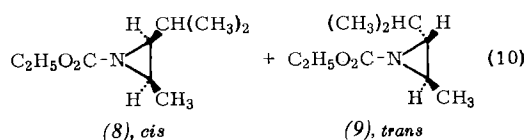
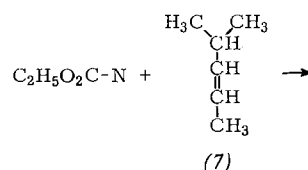
Versuche, den Spin-Zustand des Äthoxycarbonylnitrens spektroskopisch zu ermitteln und gleichzeitig

seine Reaktionen im Gaszustand blitzlichtphotolytisch zu verfolgen, blieben ohne Erfolg^[36]. In Abwesenheit eines Reaktionspartners zerfiel das Nitren (vermutlich als Triplett) mit einer Lebensdauer zwischen 3×10^{-7} und 10^{-5} Sekunden zu Alkoxy- und Isocyanat-Radikalen.

Das Problem ließ sich schließlich durch eine Methode lösen, die *Skell* für Carbene entwickelt hat^[37] und die sich trotz vieler kritischer Diskussionen ausgezeichnet bewährt^[38], wenn auch theoretische Einzelheiten noch ungeklärt sind^[39].

Skell postuliert, daß Singulett-Carbene sich in einem einzigen Schritt, und daher stereospezifisch, an C=C-Doppelbindungen anlagern. Triplett-Carbene sollen mit dem Olefin erst ein offenkettiges Diradikal bilden, dessen Ringschluß langsamer als die Rotation um die ehemalige C=C-Doppelbindung vor sich geht. Diese freie Rotation führt zur Einstellung eines Konformerengleichgewichts und schließlich zur Bildung eines Gemischs geometrisch isomerer Cyclopropane. Die Zusammensetzung dieses Gemischs hängt im Extremfall nur von der Lage des Konformerengleichgewichts ab und nicht von der Natur (*cis* oder *trans*) des Ausgangs-Olefins. Die *Skellsche* Methode wird in Schema 2 auf Nitrene übertragen.

Wir hatten beobachtet, daß die Addition von Äthoxycarbonylnitren an *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten nur teilweise stereospezifisch ist. Aus beiden Olefinen entstehen sowohl *cis*- als auch *trans*-2-Isopropyl-3-methylaziridin-1-carbonsäureäthylester. Hauptprodukt ist jeweils dasjenige Aziridin, dessen Konfiguration der des verwendeten Olefins entspricht.



Wird das Nitren in einer Dichlormethan-Lösung mit 33 Mol-% *cis*-Olefin (7) durch α -Eliminierung hergestellt, so entstehen 92 % (8) und 8 % (9) bei einer Gesamtausbeute von 57 % [bezogen auf (1)]. *Hafner*^[40] fand ganz ähnliche Verhältnisse bei der Photolyse von Methyl-azidoformiat in *cis*- und *trans*-2-Buten. Nimmt man an, daß alles Nitren im Singulett-Zustand gebildet wird und daß *Skells* Methode hier angewendet werden darf, dann läßt sich das Auftreten nicht-stereospezifisch gebildeter Produkte durch die zusätzliche Annahme erklären, daß ein Teil des Singulett-Nitrens

[36] D. W. Cornell, R. S. Berry u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 87, 3626 (1965).

[37] P. S. Skell u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 (1956); R. C. Woodworth u. P. S. Skell, ibid. 81, 3383 (1959).

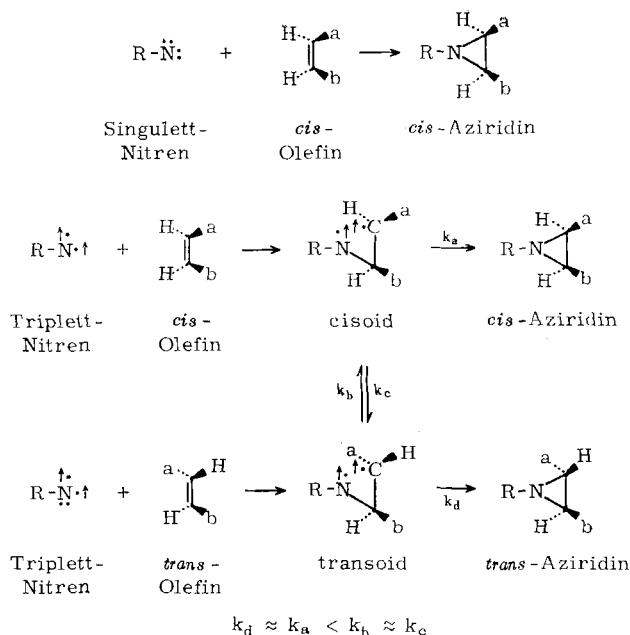
[38] Siehe P. P. Gaspar u. G. S. Hammond in W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964, S. 259 ff.

[39] R. Hoffmann, Trans. New York Acad. Sci., Ser. II, 28, 475 (1966).

[40] K. Hafner, W. Kaiser u. R. Puttner, Tetrahedron Letters 1964, 3953.

[34] W. Lwowski u. J. M. Simson, unveröffentlicht; J. M. Simson, Dissertation, Yale University 1967.

[35] E. Wasserman (Bell Laboratories), persönliche Mitteilung.



Schema 2. Anwendung der Skellschen Methode auf die Addition von Singulett- und Triplett-Nitrenen an *cis*- und *trans*-Olefine.

in Triplett-Nitren übergeht, bevor es sich an das Olefin addiert. Da dieser (hypothetische) Übergang eine Reaktion erster Ordnung sein sollte, die Addition an Olefin aber eine Reaktion zweiter Ordnung, kann man diese Annahme prüfen, indem man verschiedene Olefin-Konzentrationen verwendet. Je niedriger die Olefin-Konzentration ist, desto mehr nicht-stereospezifisch gebildetes Aziridin sollte entstehen. Das ist auch der Fall, wie Tabelle 2 zeigt^[41].

Quantitativ lassen die Werte sich durch ein einfaches kinetisches Modell deuten, das in Schema 3 dargestellt ist. Danach soll sich aus der Vorstufe P [Äthyl-azidoformiat oder (1)] nur Singulett-Nitren bilden, das dann in konkurrierenden Reaktionen entweder (unimolekular) in Triplett-Nitren übergeht oder (bimolekular) mit dem Olefin stereospezifisch zu Aziridin reagiert. Das Triplett-Nitren addiert sich nicht-stereospezifisch an das Olefin oder wird durch Nebenreaktionen (k_5) verbraucht. Da alles Triplett-Nitren aus dem Singulett-Nitren entsteht, beeinflussen Nebenreaktionen des Singulett-Nitrens die Verteilung auf die Wege k_3 und k_4 hier nicht.

Auf dem stereospezifischen Weg (k_3) entsteht (8) aus *cis*-(7) sowie (9) aus *trans*-(7). Durch Reaktion des Triplett-Nitrens (k_4) bildet sich das gleiche Gemisch von (8) und (9) sowohl aus *cis*- als auch aus *trans*-(7). Die Zusammensetzung des Aziridin-Gemischs hängt nur von der Lage des Konformerengleichgewichts der offenkettigen Diradikalzwischenstufen (vgl. Schema 2) ab. In unserem Fall besteht das Gemisch aus 80 % *trans*-Aziridin (9) und 20 % *cis*-Aziridin (8)^[42]. Nimmt man an, daß k_1 wesentlich kleiner als k_3 ist und daß k_2 und k_3 eine ähnliche Größenordnung haben, dann kann man – mit einer „steady state“-Annahme für

[41] W. Lwowski u. J. S. McConaghy, J. Amer. chem. Soc. 87, 5490 (1965).

[42] J. S. McConaghy u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 89, 2357 (1967).

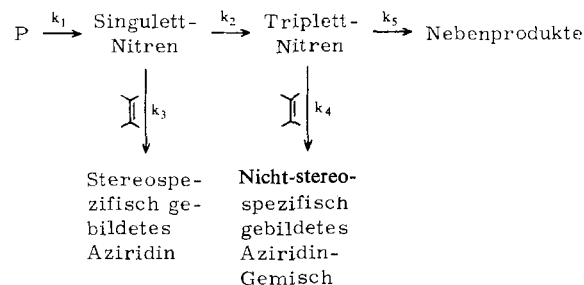
Tabelle 2. Stereospezifität der Anlagerung von Äthoxycarbonylnitren an *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten in Dichlormethan.

Olefin Konzentration (Mol-%)	Gesamtausbeute an Aziridinen (%)	Aus <i>cis</i> -Olefin: <i>trans</i> -Aziridin im Gemisch (%)	Aus <i>trans</i> -Olefin: <i>cis</i> -Aziridin im Gemisch (%)
------------------------------	----------------------------------	---	---

Nitren durch α -Eliminierung erzeugt			
33	57	7,8	2,6
10	50	17,5	—
5		26	8,0
3,3	38	34	—
2,5		37,5	—
1,5	24	43	12,3

Nitren durch Thermolyse des Azids erzeugt			
100	67	14	
33		18	
10	78	33	
5		41	
3,3	60	46	
1,5		51	
1 0		54	

Nitren durch Photolyse des Azids erzeugt			
100	70	26	6,4
33		28,5	
10	58	35	
5	43		
2,5		50	
1,5	55	54,5	14,7



Schema 3. Mögliche Reaktionen zwischen Nitren und Olefin.

die Konzentration des Triplett-Nitrens – die folgende Beziehung (11)^[42] ableiten:

$$T/S = k_2 (k_3 [\text{Olefin}] + k_5/k_4)^{-1} \quad (11)$$

Dabei bedeuten T die Ausbeute an Aziridin-Gemisch (80 % *trans* + 20 % *cis*), das durch nicht-stereospezifische Reaktion gebildet wurde; S die Ausbeute an stereospezifisch gebildetem Aziridin; k_2 , k_3 , k_4 und k_5 siehe Schema 3.

Abbildung 1 zeigt die experimentellen Daten der Versuche mit dem durch α -Eliminierung erzeugten Nitren. Wie es Schema 3 verlangt, ergibt sich eine Gerade, wenn man k_5/k_4 als 0,015 annimmt. Die Steigung der Geraden beträgt $0,036 \pm 0,004$. Das entspricht einer Anlagerung des Singulett-Nitrens an 4-Methyl-2-penten, die etwa 30-mal schneller eintritt als der Singulett-Triplett-Übergang: $k_3/k_2 = 30$. (Man beachte aber, daß k_3 eine Geschwindigkeitskonstante zweiter, k_2 eine erster Ordnung ist!)

Die Thermolyse von Äthyl-azidoformiat in Dichlormethan-Lösungen von *cis*- und *trans*-4-Methyl-2-penten gibt ganz ähnliche Resultate. Entsprechend der höheren Temperatur ist k_2/k_3 größer: 0,08 statt 0,036. Die Gerade der durch Azid-Thermolyse gewonnenen Daten geht wie die Gerade in Abbildung 1 durch den Nullpunkt. Das bedeutet, daß sowohl die α -Eliminierung als auch die thermische Zersetzung von Äthyl-azidoformiat^[43] ausschließlich Singulett-Nitren liefern und daß das Triplett-Nitren aus dem Singulett-Nitren entsteht.

[43] J. S. McConaghy u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 89, 4450 (1967).

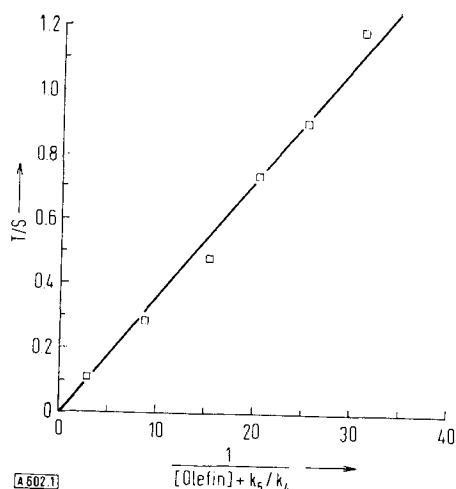


Abb. 1. Experimentelle Ergebnisse der Anlagerung des durch α -Eliminierung gewonnenen Äthoxycarbonylnitrens an die 4-Methyl-2-pentene. Erklärungen s. Gleichung (11).

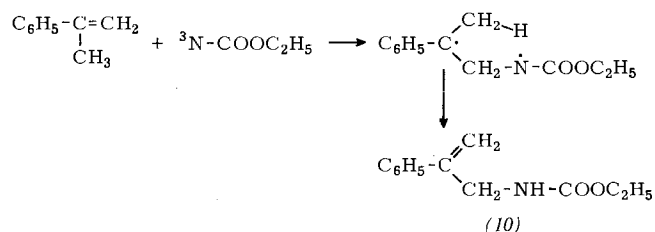
Bei der Photolyse des Äthyl-azidoformiat mit Licht der Wellenlänge 2537 Å^[43] bildet sich dagegen direkt ein Gemisch aus etwa $1/3$ Triplett- und $2/3$ Singulett-Nitren. Eine Darstellung analog der in Abbildung 1 ergibt eine Gerade, die nicht durch den Nullpunkt geht, sondern die Ordinate bei $T/S = 0,44$ schneidet. Das entspricht einem Triplettanteil im entstehenden Nitren von $0,44/1,44 = 30,5\%$. Bei 12°C beträgt die Steigung der Geraden 0,035. Die mathematische Auswertung der photolytischen Reaktionen ist im Grunde dieselbe wie die der thermischen und der α -Eliminierung, es müssen aber wegen der vollständigen Lichtabsorption etwas andere Ausdrücke anstelle von k_1 eingeführt werden, und das Auftreten direkt erzeugten Triplett-Nitrens verlangt die Benutzung einer „steady state“-Annahme auch für die Singulett-Nitrenkonzentration.

Die quantitative Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Forderungen des Schemas 3 ist an sich kein schlüssiger Beweis für die Richtigkeit unserer Annahmen über die elektronischen Zustände und die Reaktionsmechanismen der Nitrene. Andere Reaktionsmechanismen könnten sich den gleichen kinetischen Gesetzen fügen, und andere Teilchen als Singulett- und Triplett-Nitren könnten sich stereospezifisch oder nicht-stereospezifisch an Olefine anlagern. Unsere Vorstellungen lassen sich aber durch unabhängige Beobachtungen stützen:

Man kann sowohl das Triplett-Nitren als auch das Singulett-Nitren durch Reaktionen abfangen, die nur von einer der beiden Nitrenarten eingegangen werden. Skell nimmt in seinen an Carbenen abgeleiteten und hier auf Nitrene übertragenen Vorstellungen (Schema 2) für die Triplettreaktion ein diradikalisches Zwischenprodukt an. Es sollte sich um so schneller bilden, je besser die Radikale stabilisiert sind, denn diese Stabilisierung sollte schon in dem zum Diradikal führenden Übergangszustand teilweise ausgeprägt sein.

Zum Abfangen des Triplett-Nitrens eignet sich α -Methylstyrol. Die Reaktion einer Lösung mit 3,3 Mol-% *cis*-4-Methyl-2-penten in Dichlormethan [Erzeugung des Nitrens durch α -Eliminierung aus (1)] liefert absolute Ausbeuten von 25 % *cis*- und 13 % *trans*-2-Isopropyl-3-methylaziridin-1-carbonsäure-äthylester. Setzt man 3,3 Mol-% α -Methylstyrol zu, dann bildet sich nur eine Spur des *trans*-substituierten Aziridins, während die Ausbeute an *cis*-Aziridin sich

nur auf 16 % erniedrigt. Die Reaktion wird also praktisch völlig stereospezifisch. Bei Verwendung von je 1,5 Mol-% *cis*-4-Methyl-2-penten und α -Methylstyrol erhält man ein Aziridingemisch, das nur 2,1 % der *trans*-Verbindung enthält, im Gegensatz zu 43 % der *trans*-Verbindung in Abwesenheit des Triplettfängers. Aus den Daten kann man errechnen, daß Triplett-Äthoxycarbonylnitren mit α -Methylstyrol 86-mal schneller als mit *cis*-4-Methyl-2-penten reagiert. Die Natur des Reaktionsprodukts stützt die Annahme einer Diradikalzwischenstufe^[42]: Man erhält aus α -Methylstyrol kein Aziridin, sondern *N*-(2-Phenyl-2-propenyl)carbamidsäure-äthylester (10).



Auch das Singulett-Äthoxycarbonylnitren läßt sich selektiv abfangen. Es schiebt sich nämlich sehr schnell in C-H-Bindungen ein. Beim Triplett-Äthoxycarbonylnitren konnte diese Reaktion noch nicht nachgewiesen werden^[44]. Läßt man photolytisch erzeugtes Äthoxycarbonylnitren mit Cyclohexan (0,2 und 100 Mol-% in Dichlormethan) reagieren, dann beträgt das Verhältnis der Aziridinausbeute zur Ausbeute an Einschleppungsprodukten (in die 4-Stellung und die aktivere 3-Stellung des Cyclohexans) 58:1 bzw. 5:1^[45]. Die Abneigung des Triplett-Äthoxycarbonylnitrens gegen Einschleppungen in C-H-Bindungen wird auch durch die Experimente mit 3-Methylhexan (s. Abschnitt 4.2.) bestätigt.

Photolysiert man Äthyl-azidoformiat in Cyclohexan, dann wird ein großer Teil des Singulett-Nitrens als Cyclohexylurethan abgefangen. Das unmittelbar gebildete Triplett-Nitren bleibt erhalten und kann sich unsterespezifisch an zugefügtes *cis*-4-Methyl-2-penten anlagern. Bei 5 % Olefinkonzentration erhält man so in 33 % Ausbeute ein Aziridingemisch, das zu 54,5 % aus *trans*- und zu 44,5 % aus *cis*-substituiertem Aziridin besteht. Stellt man dagegen das Nitren durch α -Eliminierung (wieder in 5 % *cis*-Olefin + 95 % Cyclohexan) her, dann erhält man insgesamt 15 % Ausbeute an Aziridinen, davon 30 % *trans*- und 70 % *cis*-Verbindung. Für Dichlormethan als Lösungsmittel wären 43 % Ausbeute und 26 % *trans*-Aziridin im Gemisch zu erwarten. Offenbar fängt Cyclohexan nur das Singulett-Nitren ab; das photolytisch erzeugte Triplett-Nitren bleibt erhalten und führt zur Bildung von viel *trans*-Aziridin und zu höherer Ausbeute. Aus diesen Daten läßt sich der Anteil des bei der Photolyse direkt gebildeten Triplett-Nitrens errechnen. Man findet 31 %, fast genau den Wert (30,5 %), der aus den Experimenten in Olefin-Dichlormethan-Lösungen gewonnen wurde.

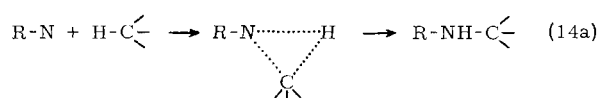
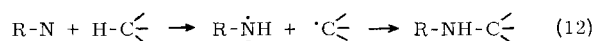
Die direkte photochemische Bildung von Triplett-Nitren ist ungeklärt. Experimente mit durch Acetophenon sensibilisierter Zersetzung von Äthyl-azidoformiat deuten aber an, daß das Triplett-Azid nicht die Vorstufe des Triplett-Nitrens ist^[18].

[44] Triplett-Cyanonitren reagiert aber mit C-H-Bindungen: A. G. Anastassiou, J. Amer. chem. Soc. 88, 2322 (1966).

[45] W. Lwowski u. F. P. Woerner, J. Amer. chem. Soc. 87, 5491 (1965).

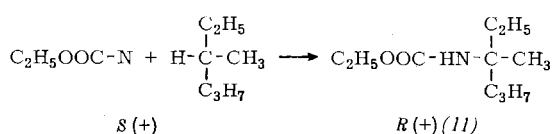
4.2. Die C—H-Einschiebungsreaktion

Die Einschiebung von Nitrenen in C—H-Bindungen kann im Prinzip ein- oder zweistufig verlaufen. In einstufigen Vorgängen können die beteiligten Atome im Übergangszustand elektrische Ladungen annehmen (Gl. (13), (14)) oder ganz oder weitgehend elektroneutral bleiben (Gl. (12), Gl. (14a)), (vgl. Gl. (6)).



Bei einer zweistufigen Reaktion sollte man erwarten, daß die Einschiebung an asymmetrischen Kohlenstoffatomen wenigstens zum teilweisen Verlust der optischen Aktivität führt.

Smolinsky^[46] fand, daß bei intramolekularen Einschiebungen unter Bildung fünfgliedriger Ringe (2-Äthyl-2-methylindolin und 4-Äthyl-4-methyloxazolidin-2-on) die optische Aktivität mindestens teilweise erhalten bleibt. Später wurde gezeigt^[47], daß sich 4-Äthyl-4-methyloxazolidin-2-on mit nahezu völliger Retention der Konfiguration bildet. Wir^[48] haben eine intermolekulare Einschiebung untersucht, weil dabei verschiedene Substratkonzentrationen verwendet werden können und so eine Suche nach Einschiebungsreaktionen des Triplett-Nitrens möglich ist. Wie in Abschnitt 3 erwähnt, bilden sich aus Äthoxycarbonylnitren und 3-Methylhexan sämtliche möglichen Einschiebungsprodukte. Geht man von optisch aktivem 3-Methylhexan aus und trennt den *N*-(1-Äthyl-1-methyl-butyl)carbamidsäure-äthylester (11) gaschromatographisch ab, dann zeigt sich, daß er mit völliger



Retention der Konfiguration gebildet wird. Die absoluten Konfigurationen von Ausgangsmaterial^[49] und Produkt^[48] sind bekannt.

Der Drehwert von (11) ist dabei von den Versuchsbedingungen unabhängig, wie Tabelle 3 zeigt.

Da der Anteil an Triplett-Nitren bei niedriger Substratkonzentration (1,2 Mol-%) sehr viel höher sein

muß als in reinem Substrat, der Drehwert aber unverändert bleibt, muß man schließen, daß das Triplett-Nitren sich entweder unter Konfigurationserhaltung einschiebt, oder daß es sich gar nicht an der Reaktion beteiligt. Die Ausbeute an Einschiebungsprodukten

Tabelle 3. Stereospezifität der Einschiebung von Äthoxycarbonylnitren in die tertiäre C—H-Bindung des 3-Methylhexans.

Art der Nitren-Erzeugung	3-Methylhexan in CH ₂ Cl ₂ (Mol-%)	Beobachteter Drehwert von (11) (°)	Retention der Konfiguration (%)
α-Eliminierung	1,2	+ 1,67	98 ± 7
Azid-Thermolyse	100	+ 1,69	99 ± 5
Azid-Photolyse	1,2	+ 1,74	102 ± 3
Azid-Photolyse	26,8	+ 1,71	100 ± 6
Azid-Photolyse	100	+ 1,67	97 ± 5

fällt drastisch mit abnehmender Substratkonzentration, so daß wir – unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse^[45] – die Nichtbeteiligung als erwiesen ansehen^[44].

Man darf also wohl auf eine einstufige Einschiebung des Äthoxycarbonylnitrens in die C—H-Bindungen einfacher Kohlenwasserstoffe schließen. Der einstufige Singulettmechanismus muß aber nicht unbedingt für alle C—H-Bindungen zutreffen. Es ist bekannt^[2], daß Nitrene anderen Molekülen Wasserstoffatome entreißen können. Sollte dabei ein Radikalpaar entstehen, für das die Aktivierungsenergie der Kombination gering ist, dann könnte eine zweistufige Einschiebung wie beim Cyanonitren^[44] auftreten^[27].

Art und Größe der Ladungsverteilung im Übergangszustand der einstufigen Einschiebung sind nur unvollständig bekannt. Die ausgeprägte Bevorzugung tertiärer vor sekundären und primären C—H-Bindungen (Tabelle 1) verträgt sich sowohl mit einer positiven Ladung als auch mit „Radikalcharakter“ am beteiligten Kohlenstoffatom. Bei Versuchen mit Norbornan, dessen Atome C-1 und C-4 nur sehr schwierig positive Ladungen annehmen, beobachtet man glatte Einschiebung in diese Positionen. Die durchschnittliche Reaktionsfähigkeit aller anderen C—H-Bindungen im Norbornan (pro C—H-Bindung) ist nur etwa 1,7-mal so groß wie die der C—H-Bindungen an C-1 und C-4^[50]. Eine starke positive Ladung tritt also an diesen Kohlenstoffatomen nicht auf.

5. Andere Carbonylnitrene

Äthoxycarbonylnitren läßt sich besonders leicht und auf verschiedenen Wegen herstellen, weil seine Ausgangssubstanzen nur geringe Neigung zur Curtius- oder Lossen-Umlagerung zeigen^[25]. Alkyl- und Arylcarbonylazide lagern sich leicht in die Isocyanate um. Nitrene entstehen aus diesen Aziden nur durch Photolyse, nicht durch thermische Zersetzung (siehe unten). Edwards^[51] fand zuerst intramolekulare C—H-Einschiebung bei seinen Arbeiten über Atisin und bei der

[46] G. Smolinsky u. B. I. Feuer, J. Amer. chem. Soc. 86, 3085 (1964).

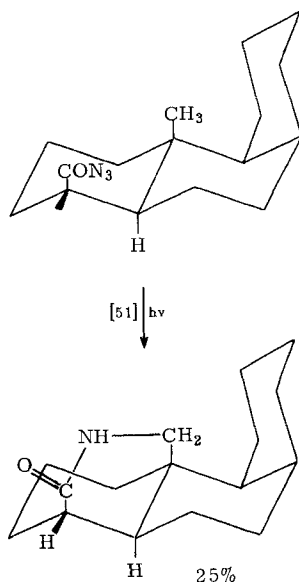
[47] S. I. Yamada, S. Terashima u. K. Achiwa, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 13, 751 (1965).

[48] W. Lwowski u. J. Simson, Abstracts, 153. Meeting Amer. chem. Soc., April 1967, Referat O 163; J. Simson, Dissertation, Yale University 1967.

[49] K. Freudenberg u. W. Hohmann, Liebigs Ann. Chem. 584, 54 (1954).

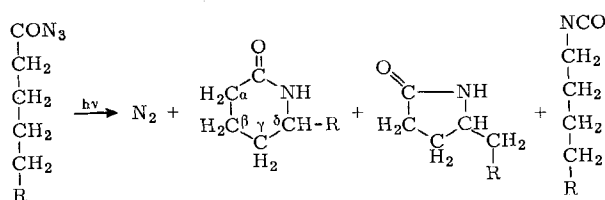
[50] W. Lwowski u. J. Reed, unveröffentlicht.

[51] J. ApSimon u. O. E. Edwards, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 461; Canad. J. Chem. 40, 896 (1962).



Zersetzung von Säureaziden^[51, 52]. Diese Cyclisierungen sind präparativ wertvoll^[53, 54].

Cyclisierungen photolytisch (mit Licht der Wellenlänge 2537 Å) erzeugter Alkylcarbonylnitrene. In Übereinstimmung mit *Edwards* Ergebnissen^[51, 52] bilden sich δ -Lactame bevorzugt gegenüber den γ -Lactamen^[59].

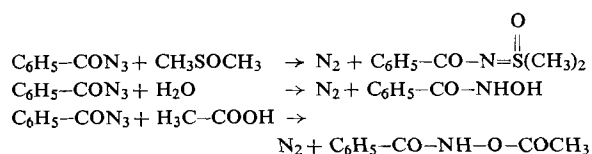


Die bevorzugte Bildung der sechsgliedrigen Lactame verträgt sich gut mit der Annahme eines Dreiringübergangszustands bei der C-H-Einschiebung (Gl. (6)). Der Übergangszustand der δ -Lactambildung wäre also ein Sechsring mit anelliertem Dreiring. Die Annahme eines linearen Übergangszustands bei der Einschiebung ($-N\cdots H\cdots C-$) verlangt für die δ -Lactambildung einen verzerrten Siebenring mit drei linear angeordneten Atomen, eine vermutlich wesentlich weniger günstige Anordnung.

Tabelle 4. Photolyse von n-Alkylcarbonsäureaziden in Dichlormethan und Cyclohexan.

Ausgangsmaterial R-CON ₃ R =	Photolyse in Dichlormethan Ausbeute an intramolekular gebildeten Produkten	Photolyse in Cyclohexan Ausbeute an intramolekular gebildeten Produkten	Ausbeute an N-Cyclo- hexyl-n-alkan- carbonsäureamid
C ₃ H ₇	3,5 % 2-Pyrrolidinon	1 % 2-Pyrrolidinon	8,1 %
C ₄ H ₉	23,5 % 5-Methyl-2-pyrrolidinon	7,8 % 5-Methyl-2-pyrrolidinon	4,7 %
C ₅ H ₁₁	zus. 33,5 %: 10,8 % 5-Äthyl-2-pyrrolidinon 22,7 % 6-Methyl-2-piperidinon	zus. 15,8: 5,1 % γ -Lactam 11,5 % δ -Lactam	1,9 %
C ₇ H ₁₅	zus. 32,0 %: 11 % 5-Butyl-2-pyrrolidinon 21 % 6-Propyl-2-piperidinon	zus. 16,0: 5,5 % γ -Lactam 11,5 % δ -Lactam	1,4 %

Horner^[55, 56] fand bei der Photolyse von Benzoylazid in Dimethylsulfoxid, Dioxan, Wasser oder Essigsäure Produkte, die intermolekularen Reaktionen des Benzoylnitrens zugeschrieben werden können. Daneben treten die Folgeprodukte des Phenylisocyanats auf.



Huisgen^[57] erhielt bei der Photolyse von Acetylazid in Benzonitril 2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol und in Phenylacetylen 2-Methyl-5-phenyl-1,3-oxazol, die formalen 1,3-Cycloadditionsprodukte des Acetylnitrens an die Dreifachbindungen der Lösungsmittel.

Auf der Suche nach einem Modellsystem zum Studium des Mechanismus der photolytischen Curtius-Umlagerung^[58] fanden wir die in Tabelle 4 wiedergegebenen

6. Pivaloylnitren und der Mechanismus der Curtius-Umlagerung

Edwards^[52], *Horner*^[56], *Huisgen*^[57] und wir^[60] beobachteten, daß man nur bei der Photolyse, nicht aber bei der Thermolyse von Alkan- und Arylen-carbonsäureaziden (nicht umgelagerte) Nitren-Produkte erhält. Bei der Thermolyse konnten Nitrenprodukte trotz sorgfältiger Suche nie gefunden werden, bei der Photolyse bilden sie sich oft in reichlicher Menge. Das zeigt, daß bei der thermischen Curtius-Umlagerung keine Nitrene auftreten; die Reaktion verläuft offenbar in einem einzigen Schritt mit gleichzeitiger Abspaltung des Stickstoffs und Wanderung der Alkyl- oder Arylgruppe. Die Stieglitzsche Formulierung (Gl. (2))^[7] trifft also zumindest für die thermische Umlagerung nicht zu, und man muß einen Reaktionsablauf in der Art von Gl. (3) annehmen. Bei der photolytischen Reaktion wäre es aber durchaus denkbar, daß sich im ersten Schritt ein Carbonylnitren, R-CO-N, bildet, das sich teilweise in Isocyanat umlagert und teilweise intra- und intermolekular erzeugte Nitrenprodukte, R-CO-NXY, liefert.

[59] S. Linke u. W. Lwowski, unveröffentlicht.

[60] W. Lwowski u. G.T. Tisue, J. Amer. chem. Soc. 87, 4022 (1965).

[52] Siehe [2], Seite 171 und 172.

[53] W. L. Meyer u. A. S. Levinson, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 15; J. org. Chemistry 28, 2859 (1963).

[54] R. F. C. Brown, Austral. J. Chem. 17, 47 (1964).

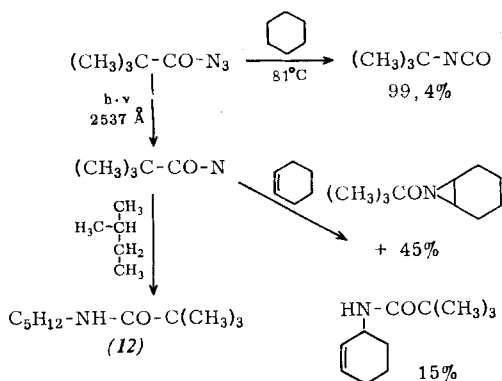
[55] L. Horner u. A. Christmann, Chem. Ber. 96, 388 (1963).

[56] L. Horner, G. Bauer u. J. Dörge, Chem. Ber. 98, 2631 (1965).

[57] R. Huisgen u. J.-P. Anselme, Chem. Ber. 98, 2998 (1965).

[58] L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 (1951).

Bei der Photolyse des Pivaloylazids bildet sich Pivaloylnitren in mindestens 47 % Ausbeute. Das Nitren lagert sich an die Doppelbindung des Cyclohexens an und schiebt sich in C–H-Bindungen ein^[59,60]. Aus 2-Methylbutan erhält man vier Isomere von (12) in 25 % Gesamtausbeute.



Durch Photolyse von Pivaloylazid in Cyclohexan bildet sich *N*-Cyclohexylpivalamid in 20 % Ausbeute neben 0,5 % Pivalamid. Stets entwickelte sich etwas mehr Gas, als der theoretischen Stickstoffausbeute entspricht. Eine Analyse ergab, daß sich auch Isobutylene bildet. (Das Isobutylene wurde als Quecksilbernitratkomples^[61] bestimmt.) Beispielsweise lieferte die Photolyse in Neopentan 13 % Ausbeute an Isobutylene. Wenn das Pivaloylnitren nicht anderweitig abgefangen wird, scheint es also in Isobutylene und Isocyanäsäure zu zerfallen. Die Isocyanäsäure bildet zusammen mit einem Teil des Isobutylens ein polymeres Öl, dessen IR-Spektrum sowohl C–H-Absorption (bei 2994 cm⁻¹) als auch O–H- oder N–H- (breit, um 3290 cm⁻¹) und Carbonylabsorption (breit, um 1686 cm⁻¹) zeigt. Einschließlich Öl und tert.-Butylisocyanat betrugen die Gesamtausbeuten stets über 90 %, bezogen auf eingesetztes Pivaloylazid^[59].

Die Selektivität der C–H-Einschiebung des Pivaloylnitrens ist größer als die des Äthoxycarbonylnitrens und beträgt 160:9:1 für tertiäre, sekundäre und primäre C–H-Bindungen im 2-Methylbutan^[60].

[61] G. Denigès, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 126, 1043 (1898); C. D. Hurd u. A. R. Goldsby, J. Amer. chem. Soc. 56, 1815 (1934); C. E. Starr u. T. Lane, Analytic. Chem. 21, 572 (1949).

Die Ausbeute an tert.-Butylisocyanat beträgt (bei der Photolyse mit Licht der Wellenlänge 2537 Å bei –10 °C) stets 39–42 %. Das gibt Aufschluß über den Mechanismus der Umlagerung.

Wäre das Pivaloylnitren die Vorstufe des Isocyanats, dann sollte man um so weniger Isocyanat erhalten, je bessere Nitrenfänger man als Lösungsmittel verwendet. In Neopentan (das nur die wenig reaktionsfreudigen primären C–H-Bindungen anbietet) bekommt man nur eine Ausbeute von 0,2 % *N*-Neopentylpivalamid neben 0,7 % Pivalamid, 40 % tert.-Butylisocyanat, 13,5 % Isobutylene und polymerem Öl. In Cyclopentan mit den wesentlich reaktionsfähigeren sekundären C–H-Bindungen erhält man 13 % Einschleibungsprodukt, 41 % Isocyanat, 0,5 % Pivalamid neben Isobutylene und Polymerem. In Cyclohexen, in dem sich Anlagerungs- und Einschleibungsprodukte in zusammen 47 % Ausbeute bilden, entsteht das Isocyanat in 41 % Ausbeute. Das Isocyanat kann also nicht aus dem Nitren entstanden sein, sondern muß sich aus angeregtem Pivaloylazid direkt bilden. Auch die photolytische Curtius-Umlagerung ist also eine Synchronreaktion.

Es ist auffallend, daß sich das Pivaloylnitren nicht zum Isocyanat umlagert. Auf dem Papier scheint einer solchen Umlagerung nichts im Wege zu stehen, und man möchte meinen, daß ein so reaktionsfähiges Teilchen viel lieber intramolekular als intermolekular reagiert. Trotzdem muß die Lebensdauer des Pivaloylnitrens erheblich sein (über viele Kollisionen hinaus), denn sonst ließe sich seine große Selektivität bei gleichzeitig verhältnismäßig guten Ausbeuten (z.B. bei der C–H-Einschiebung) nicht erklären.

Unser Verständnis der feineren Einzelheiten des chemischen Verhaltens der Nitrene – und der elektronenarmen Zwischenstufen im allgemeinen – ist noch unvollkommen. Es wird weiterer theoretischer und experimenteller Anstrengungen bedürfen, bevor wir zuverlässige Voraussagen über das Verhalten solcher Teilchen machen können.

Meinen Mitarbeitern bin ich für ihre unermüdliche Arbeit und ihre vielen Beiträge zur Planung neuer Experimente sehr dankbar. Ohne die großzügige finanzielle Unterstützung durch die National Institutes of Health und die National Science Foundation (USA) wäre unsere Arbeit nicht möglich gewesen.

Eingegangen am 9. März 1967 [A 602]

ZUSCHRIFTEN

UV-Absorption von $\alpha,\alpha,\omega,\omega$ -Tetraphenylkumulenen mit coplanaren Phenylringen^[1]

Von H. Fischer und W. D. Hell^[*]

Bei Kumulenen mit ungerader Zahl kumulierter Doppelbindungen ist die langwelligste Bande im UV-Spektrum meist sehr intensiv. Diese Kumulene eignen sich daher zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten auf das Spektrum. Berechnet man die Lage der jeweils längstwelligsten Bande der Tetraphenylkumulene (1) und der Bis-biphenylylen-kumulene (2) nach der HMO-Theorie (alle $\alpha_i = 0$, alle β_{jk} für gebundene Zentren = β), so findet man, daß sich einander entspre-

chende Verbindungen aus beiden Reihen nur wenig unterscheiden sollten. In Wirklichkeit absorbieren aber die Kumulene (2) um ca. 60 nm (2000 bis 3000 cm⁻¹) langwelliger als die entsprechenden Kumulene (1)^[2]. Diese Diskrepanz kann nur in einer nichtplanaren Anordnung der geminalen Phenylringe in (1) ihre Ursache haben. Interessant wären daher Kumulene mit genau bekannter Lage der Phenylgruppen.

Aus der Reihe der α,ω -Diphenylkumulene (3) ist das Spektrum des 1,6-Diphenylhexapentaens bekannt^[3]. Wir haben ausgehend vom 9,9-Dimethyl-10-anthron^[4] das Butatrien, Hexapentaen und Octaheptaen der Reihe (4) nach Standardmethoden^[2] hergestellt. Bei diesen Kumulenen dürften die geminalen „Phenyl“-Ringe weitgehend coplanar sein.