

ROLF HUISGEN und JEAN-PIERRE ANSELME<sup>1)</sup>1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXI<sup>2)</sup>**Abfangen der Ketoazen-Zwischenstufe bei der Photolyse der Acylazide**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. März 1965)

Nicht bei der Thermolyse, wohl aber bei der Photolyse von Acylaziden läßt sich eine Azen-Zwischenstufe nachweisen. Die Photolyse des Acetazids in Benzonitril oder Phenylacetylen führt zu 2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxadiazol bzw. -oxazol.

Die mechanistische Analogie zwischen dem Curtius-Abbau, also der zu Isocyanaten führenden Thermolyse der Carbonsäure-azide, und der Wolff-Umlagerung der Diazoketone, die über die Ketenstufe Säurederivate liefert, ist wohl nur eine formale. Ketocarbene ließen sich als Zwischenstufen der thermischen oder metall-katalysierten Wolff-Umlagerung mit Dipolarophilen durch 1.3-Cycloaddition abfangen<sup>3)</sup>. Entsprechenden Versuchen, Ketoazene bei der Thermolyse der Acylazide nachzuweisen, war kein Erfolg beschieden<sup>4)</sup>. Die Kinetik der Isocyanatbildung aus Acylaziden wies auf die Gleichzeitigkeit von Alkyl- bzw. Arylwanderung und Stickstoffabgabe, wenngleich nicht alle Substituenteneffekte leicht deutbar waren<sup>4)</sup>.

Die Photolyse der Acylazide führt zwar auch zu Isocyanaten<sup>5)</sup>, ist aber wohl mechanistisch vom thermischen Curtius-Abbau verschieden. *ApSimon* und *Edwards*<sup>6)</sup> beobachteten bei der Photolyse der Azide von Diterpensäuren neben Isocyanaten bis zu 25% an  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactamen, die von einer Insertion einer Ketoazen-Zwischenstufe in benachbarte Methyl- oder Methylengruppen herrühren könnten<sup>7)</sup>; die Thermolyse gab ausschließlich Isocyanate. In die gleiche Richtung wies die Bildung von 28% *N*-Benzoyl-dimethylsulfoximin bei der Photolyse des Benzazids in Dimethylsulfoxyd nach *Horner* und *Christmann*<sup>8)</sup>.

Das aus der Thermolyse oder Photolyse des nicht zur Curtius-Umlagerung befähigten Äthyl-azidoformiats hervorgehende Äthoxycarbonyl-azen ließ sich durch Cycloaddition mit Acetylenen<sup>9)</sup> oder Nitrilen<sup>10-12)</sup> abfangen. Wir bedienten uns der

<sup>1)</sup> National Science Foundation Postdoctoral Fellow, 1964.

<sup>2)</sup> XX. Mitteil.: *R. Huisgen* und *H. Blaschke*, Chem. Ber. **98**, 2985 (1965), vorstehend.

<sup>3)</sup> *R. Huisgen*, *G. Binsch* und *L. Ghosez*, Chem. Ber. **97**, 2628 (1964).

<sup>4)</sup> Dissertat. *G. Müller*, Univ. München 1962.

<sup>5)</sup> *L. Horner*, *E. Spietschka* und *A. Groß*, Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 (1951).

<sup>6)</sup> *J. W. ApSimon* und *O. E. Edwards*, Canad. J. Chem. **40**, 896 (1962).

<sup>7)</sup> Vgl. *W. L. Meyer* und *A. S. Levinson*, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 15; J. org. Chemistry **28**, 2859 (1963).

<sup>8)</sup> *L. Horner* und *A. Christmann*, Chem. Ber. **96**, 388 (1963).

<sup>9)</sup> *R. Huisgen* und *H. Blaschke*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1409; l. c.<sup>2)</sup>.

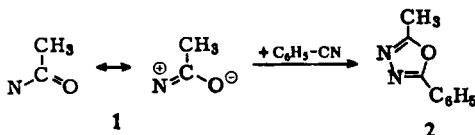
<sup>10)</sup> *W. Lwowski*, *A. Hartenstein*, *C. de Vita* und *R. L. Smick*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2497.

<sup>11)</sup> *R. Puttner* und *K. Hafner*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3119.

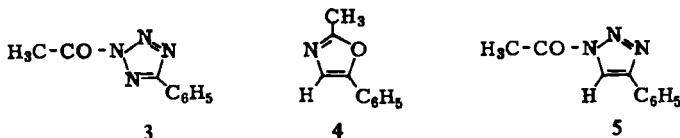
<sup>12)</sup> *R. Huisgen* und *H. Blaschke*, Liebigs Ann. Chem. **686**, 145 (1965).

gleichen Methode, um bei der Photolyse der Acylazide die intermediären Ketoazene durch 1.3-Cycloaddition festzulegen<sup>13)</sup>.

Wir bestrahlten Acetazid in Benzonitril mit dem Licht des Quecksilber-Hochdruckbrenners und isolierten in bescheidener Ausbeute 2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxadiazol (2). Die Vereinigung des Acetyl-azens, aus der Azid-Photolyse hervorgehend, mit der Nitrilgruppe zum Oxadiazolring vermag also mit der Umlagerung zu Methylisocyanat zu konkurrieren.



Benzonitril ist nicht zur Cycloaddition von Acetazid befähigt. Acylazide stehen Alkyl- oder Arylaziden, wohl wegen ihrer Mesomeriestabilisierung, in der 1.3-dipolaren Aktivität nach. Nur bei Perfluoralkylnitrilen und bei Cyan-ameisenester (l. c.<sup>12)</sup>) gelang bisher eine Phenylazid-Addition an die CN-Dreifachbindung. Nicht ausschließen können wir dagegen eine Anlagerung des *photoangeregten* Acetazids an Benzonitril zu 3 und dessen anschließende Photolyse zu 2. Tatsächlich geht 5-Phenyl-2-acetyl-tetrazol (3) bei 115° zu 78 % in 2 über<sup>14)</sup>. Bei der Photolyse von 3 gelangten wir jetzt zu 23 % 2. Im gesonderten Versuch überzeugten wir uns von der mangelnden Photostabilität des Oxadiazols 2.



Frei von dieser mechanistischen Zweideutigkeit ist die Abfangreaktion von 1 mit Phenylacetylen. In diesem Medium erbrachte die Acetazid-Photolyse, wiederum in nur 3 % Rohausbeute, das 2-Methyl-5-phenyl-oxazol (4). Das 4-Phenyl-1-acetyl-1.2.3-triazol (5) kommt hier als Zwischenstufe nicht in Frage; die Lösung von 5 in Phenylacetylen gab bei der Bestrahlung gar keinen Stickstoff ab.

Ob die Bildung von 2 und 4 auf 1.3-Cycloadditionen des Acetyl-azens (1) zurückgeht, oder ob primär ein *N*-Acetyl-diazirin bzw. -azirin auftritt, das sich alsdann umlagert, kann nicht entschieden werden; es sei auf frühere Diskussionen<sup>2,12)</sup> verwiesen.

Bei der Photolyse des Benzazids oder 4-Nitro-benzazids in Acetonitril vereitelte die Abscheidung dunkler Filme höhere Umsätze.

J.-P. A. dankt der *National Science Foundation*, Washington, für die Gewährung einer Fellowship.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Photolyse des Acetazids in Benzonitril:* 30.0 g Acethydrazid (406 mMol) wurden in 200 ccm 2*n* HCl gelöst und mit 300 ccm Benzonitril überschichtet. Unter Rühren ließen wir bei 0° 27.6 g Natriumnitrit (400 mMol) in 100 ccm Wasser innerhalb von 45 Min. einfließen. Nach

<sup>13)</sup> Prof. W. Lwowski, Yale University (USA), informierte uns soeben, daß er bei der Photolyse des Pivaloylazids in Alkanen CH-Insertion beobachtet hat.

<sup>14)</sup> R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, Chem. Ber. 93, 2106 (1960).

Zusatz von 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde noch 15 Min. gerührt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Eiswasser gewaschen und 3 Stdn. bei 0° über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Azid-Gehalt (in der Größenordnung von 30%) wurde in aliquoten Teilen aus dem bei 100° entwickelten Stickstoff-Volumen sowie aus dem Gewicht des *N-Methyl-N'-phenyl-harnstoffs* ermittelt, der nach Ablauf der Curtius-Umlagerung durch Anilin-Zusatz gebildet wurde.

Eine Lösung von 112 mMol *Acetazid* in 360 ccm *Benzonitril* wurde im Quarzgefäß mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) 22 Stdn. bei 10–15° bestrahlt, wobei 60% Stickstoff austraten. Zur Zerstörung noch etwa vorhandenen *Acetazids* rührten wir die dunkelbraune Lösung 2 Stdn. mit 200 ccm 2*n* NaOH. Die organische Phase hinterließ beim Abdestillieren des *Benzonitrils* bei 40°/0.1 Torr ein dunkles Harz. Bei 100 bis 125° (Bad)/0.005 Torr gingen 0.54 g hellgelbes Öl (3.0% roh) über, das kristallin erstarrte und den Schmp. 50–54° zeigte. Zweimaliges Umlösen aus Petroläther gab 0.21 g (1.2% rein) *2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxadiazol* (**2**) in farblosen, bei 63–65° schmelzenden Tafeln (Lit.<sup>14</sup>): 65–66°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einem authent. Präparat sicherten die Identität. IR (KBr): Oxadiazol-Banden<sup>15</sup> bei 1482 und 1553; aromat. CH-Wagging 703 und 778/cm.

*Photolyse des 5-Phenyl-2-acetyl-tetrazols* (**3**): 10.4 g **3**<sup>14</sup>) in 150 ccm trockenem *Benzonitril* wurden 18 Stdn. unter Entbindung von 1.6 Moläquiv. Gas bestrahlt. Noch kalt wurde mit 50 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. gerührt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. kristallisierte der Rückstand aus Petroläther/Chloroform (9:1): 2.0 g blaßgefärbtes **2** (23%) mit Schmp. 59–62°. Das 2 mal umgelöste, farblose Material erfuhr im Schmp. 62–64° durch Beimischung von authent. **2** keine Depression.

Die Photolabilität von **2** ergab sich bei 24stdg. Bestrahlung in Benzol; der harzige Rückstand kristallisierte nicht und zeigte eine Carbonylbande bei 1670/cm.

*Photolyse des Acetazids in Phenylacetylen*: Beim 24stdg. Bestrahlen von 164 mMol *Acetazid* in 370 ccm *Phenylacetylen* wurden nur 37% Stickstoff entwickelt. Nach Rühren mit 200 ccm 2*n* NaOH setzten wir zur Schichtentrennung 1 l Äther zu und arbeiteten wie oben auf. Bei 110–125° (Bad)/0.7 Torr destillierten 0.86 g (3.2% roh) eines blaßgelbgrünen Öls, das durchkristallisierte; Schmp. 52–54°. Dreimaliges Umlösen aus Petroläther erbrachte 0.34 g farblose Nadeln mit Schmp. 56–57° (Lit.<sup>16</sup>): 58–59°, in IR-Spektrum und Misch-Schmp. übereinstimmend mit authent. *2-Methyl-5-phenyl-oxazol* (**4**). IR (KBr): 1448, 1485, 1560 (stark), 1582 (stark), 1604/cm (schwach). *Pikrat*: Gelbe Nadeln mit Schmp. 152–154°.

*Bestrahlung des 4-Phenyl-1-acetyl-1.2.3-triazols* (**5**): 1.87 g des bei 144–145° schmelzenden *4-Phenyl-1.2.3-triazols* **4**,<sup>17</sup>) wurden mit *Acetylchlorid* 4 Stdn. rückflußgekocht. Das *N-Acetyl-derivat* **5** (C=O 1738/cm) schmolz bei 111–113° (Lit.<sup>17</sup>): 111° und wurde in 50 ccm *Phenylacetylen* 18 Stdn. bestrahlt; keine Stickstoffentbindung. Aus dem Rückstand kristallisierte mit Petroläther/Chloroform unverändertes **5**.

<sup>15</sup>) R. Huisgen, C. Axen und H. Seidl, Chem. Ber. **98**, 2966 (1965).

<sup>16</sup>) S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1283 (1910).

<sup>17</sup>) M. Ruccia, Ann. Chimica (Roma) **50**, 1363 (1960), C. A. **55**, 8394 (1961).

[131/65]