

ROLF HUISGEN und JEAN-PIERRE ANSELME¹⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXI²⁾

**Abfangen der Ketoaznen-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 abfangen³⁾. Entsprechenden Versuchen, Ketoazene bei der Thermolyse der Acylazide nachzuweisen, war kein Erfolg beschieden⁴⁾. Die Kinetik der Isocyanatbildung aus Acylaziden wies auf die Gleichzeitigkeit von Alkyl- bzw. Arylwanderung und Stickstoffabgabe, wenngleich nicht alle Substituenteneffekte leicht deutbar waren⁴⁾.

Die Photolyse der Acylazide führt zwar auch zu Isocyanaten⁵⁾, ist aber wohl mechanistisch vom thermischen Curtius-Abbau verschieden. *ApSimon* und *Edwards*⁶⁾ beobachteten bei der Photolyse der Azide von Diterpensäuren neben Isocyanaten bis zu 25% an γ - und δ -Lactamen, die von einer Insertion einer Ketoaznen-Zwischenstufe in benachbarte Methyl- oder Methylengruppen herführen könnten⁷⁾; die Thermolyse gab ausschließlich Isocyanate. In die gleiche Richtung wies die Bildung von 28% *N*-Benzoyl-dimethylsulfoximin bei der Photolyse des Benzazids in Dimethylsulfoxid nach *Horner* und *Christmann*⁸⁾.

Das aus der Thermolyse oder Photolyse des nicht zur Curtius-Umlagerung befähigten Äthyl-azidoformiats hervorgehende Äthoxycarbonyl-azene ließ sich durch Cycloaddition mit Acetylenen⁹⁾ oder Nitrilen¹⁰⁻¹²⁾ abfangen. Wir bedienten uns der

1) National Science Foundation Postdoctoral Fellow, 1964.

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

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

4) Dissertation. *G. Müller*, Univ. München 1962.

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

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

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

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

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

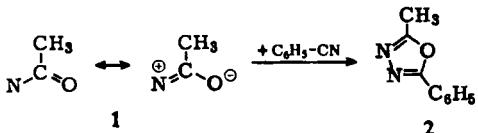
10) *W. Lwowski*, *A. Hartenstein*, *C. de Vita* und *R. L. Smick*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2497.

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

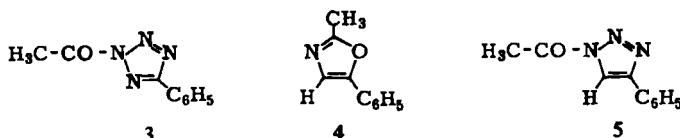
12) *R. Huisgen* und *H. Blaschke*, Liebigs Ann. Chem. **686**, 145 (1965).

gleichen Methode, um bei der Photolyse der Acylazide die intermediären Ketoazene durch 1.3-Cycloaddition festzulegen¹³⁾.

Wir bestrahlten Acetazid in Benzonitril mit dem Licht des Quecksilber-Hochdruckbrenners und isolierten in bescheideniger 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.¹²⁾) 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 über¹⁴⁾. 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^{2,12)} 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 2n 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

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

¹⁴⁾ *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-harnstoff's* 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 2n 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.¹⁴): 65–66°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einem authent. Präparat sicherten die Identität. IR (KBr): Oxadiazol-Banden¹⁵ bei 1482 und 1553; aromat. CH-Wagging 703 und 778/cm.

Photolyse des 5-Phenyl-2-acetyl-tetrazols (3): 10.4 g **3**¹⁴ in 150 ccm trockenem Benzonitril wurden 18 Stdn. unter Entbindung von 1.6 Moläquivv. Gas bestrahlt. Noch kalt wurde mit 50 ccm 2n 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 24 stdg. Bestrahlung in Benzol; der harzige Rückstand kristallisierte nicht und zeigte eine Carbonylbande bei 1670/cm.

Photolyse des Acetazids in Phenylacetylen: Beim 24 stdg. Bestrahlen von 164 mMol *Acetazid* in 370 ccm *Phenylacetylen* wurden nur 37% Stickstoff entwickelt. Nach Rühren mit 200 ccm 2n NaOH setzten wir zur Schichtentrennung 1/ 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.¹⁶): 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*^{4,17} wurden mit *Acetylchlorid* 4 Stdn. rückflußgekocht. Das *N-Acetyl-derivat* **5** (C=O 1738/cm) schmolz bei 111–113° (Lit.¹⁷: 111°) und wurde in 50 ccm *Phenylacetylen* 18 Stdn. bestrahlt; keine Stickstoffentbindung. Aus dem Rückstand kristallisierte mit Petroläther/Chloroform unverändertes **5**.

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

¹⁶) *S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges.* **43**, 1283 (1910).

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

[131/65]