

## Photolyse und Thermolyse von 2-(*α*-Diazo-benzyl)-pyridin-1-oxid

Photolysis and Thermolysis of  
2-(*α*-Diazo-benzyl)-pyridine-1-oxide

HANS GÜSTEN\* und EDWIN F. ULLMAN

Syva Research Institute, Palo Alto, California 94304

Herrn Prof. Dr. LEOPOLD HORNER  
zum 65. Geburtstag gewidmet

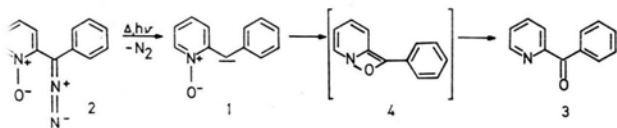
(Z. Naturforsch. **31b**, 1009–1010 [1976]; eingegangen am 15. Januar 1976)

Photolysis, 2-(*α*-Diazo-benzyl)-pyridine-1-oxide,  
Quantum Yield,  
Phenyl 2-Pyridine-N-Oxide Carbene,  
Oxazetine Intermediate

Direct and sensitized photolysis of 2-(*α*-diazo-benzyl)-pyridine-1-oxide (**2**) as well as its thermolysis in deoxygenated solvents resulted 2-benzoylpyridine (**3**) in nearly quantitative yield. As a geometrical consequence of the intramolecular abstraction of oxygen from the N→O group by the triplet carbene (**1**) the formation of an oxazetine intermediate (**4**) is discussed.

Diarylcarbene im Triplettzustand reagieren mit Sauerstoff<sup>1</sup> sowie Alkoholen<sup>2</sup> und abstrahieren auch Sauerstoff aus Pyridin-N-Oxiden<sup>3</sup>.

Wir haben die Möglichkeit einer intramolekularen Sauerstoffabstraktion im Phenyl-2-pyridin-N-oxid Carben (**1**) untersucht. Das aus 2-Benzoylpyridin-N-oxid-oxim und Chloramin nach der Forster-Methode<sup>4</sup> synthetisierte 2-(*α*-Diazo-benzyl)-pyridin-1-oxid (**2**) diente dabei als Ausgangsverbindung. Die thermische Zersetzung von **2** in hochsiedenden sauerstofffreien Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol, Decalin und *o*-Dichlorbenzol (*c* = 0,01–1 Mol/Liter) ergab 2-Benzoylpyridin (**3**) in Ausbeuten bis zu 98%.



Auch bei direkter (> 430 und 366 nm) und sensibilisierter Photolyse in entgastem Methanol oder Benzol ( $\geq 2 \cdot 10^{-4}$  M) mit Triphenylen, 2-Phenyl-naphthalin oder Fluorenol als Sensibilisator konnte **3** in annähernd quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Quantenausbeute für die photolytische Zersetzung des 2-(*α*-Diazo-benzyl)-pyridin-1-oxids (**2**)

in Cyclohexan mit Licht der Wellenlänge 366 nm beträgt in Gegenwart und in Abwesenheit von Sauerstoff 0,75 und liegt damit in gleicher Höhe wie die von HORNER und KIRMSE<sup>5</sup> gemessenen Quantenausbeuten für die Photolyse von anderen arylsubstituierten Diazoverbindungen.

Die quantitativ verlaufende Photolyse und Thermolyse sowie der Befund, daß die Reaktion sogar noch in Gegenwart eines so wirksamen Carben-Fängers wie Methanol als Lösungsmittel zu 89% **3** führt, deuten auf eine intramolekulare Sauerstoffwanderung im Carben (**1**). Diese verlangt zwangsläufig die Bildung von **4**, entweder als kurzlebige Oxazetin-Zwischenstufe oder als Übergangszustand der Umwandlung zum Endprodukt 2-Benzoylpyridin (**3**). Innerhalb der Auflösungszeit unserer Photoblitzapparatur ( $\sim 20 \mu\text{sec}$ ) haben wir jedoch in dem für **4** zu erwartenden Absorptionsbereich von 340–400 nm kein Zwischenprodukt bei der photolytischen Zersetzung von 2-(*α*-Diazo-benzyl)-pyridin-1-oxid (**2**) in entgastem Benzol beobachten können.

Wir nehmen an, daß der Grundzustand von **4** nicht direkt photochemisch gebildet wird. Die niedrigen Konzentrationen von **2** bei den sensibilisierten Photoreaktionen schließen hier eine Singulett-Sensibilisierung aus, so daß das Carben (**1**) im Triplettzustand gebildet werden sollte. Spinerhaltung macht dann die Bildung von Oxazetin-Triplett (**4**) mit nachfolgender Desaktivierung zum Grundzustand wahrscheinlich<sup>6</sup>.

### Experimentelles

#### Photolyse

Die direkte Photolyse wurde mittels einer 1000 Watt Hochdrucklampe (Fa. General Electric) durchgeführt, wobei die 366 nm-Linie mit Glasfiltern (Fa. Corning, Nr. 5860 und Nr. 7380), die Wellenlängen > 430 nm mit einem Kantenfilter (Fa. Corning, Nr. 3387) aus dem Kontinuum der Lampe isoliert wurden. Die sensibilisierte Photolyse erfolgte im Rayonet RS-Photoreaktor (Fa. Southern New England Ultraviolet Company, Middletown, Conn.). Die 254 nm-Wellenlänge wurde hier mit  $\text{NiSO}_4$ - und  $\text{CoSO}_4$ -Filterlösungen<sup>7</sup> isoliert. Der Quantenstrom wurde mit Kalium-eisen(III)-oxalat als Aktinometer<sup>7</sup> bestimmt. Die Apparatur zur Blitzphotolyse ist an anderer Stelle beschrieben<sup>8</sup>. Die Lösungen von **2** wurden vor den Messungen durch dreimaliges Einfrieren–Abpumpen–Auftauen bei 77 K und einem Vakuum von  $10^{-5}$  Torr vom gelösten Sauerstoff befreit.

Die Bestimmung der in Abhängigkeit von der Belichtungszeit umgesetzten Moleküle bei der sensibilisierten Photolyse und Thermolyse wurde gaschromatographisch mit einem Gerät Varian 1400 an Stahlsäulen (5% Se 30 auf Chromosorb W) mit Stickstoff als Trägergas (25 ml/min) bei 160 °C vorgenommen. Der zeitliche Umsatz bei der direkten Photolyse wurde spektralphotometrisch verfolgt.

\* Deutsche Adresse und Sonderdruckanforderungen an Dr. HANS GÜSTEN, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe.

## Substanzen

2-Benzoylpyridin-N-oxid-oxim: 27,5 g (0,138 Mol)  
 2-Benzoylpyridin-N-oxid<sup>9</sup>, Schmp. 99–100 °C, werden in 40 ml Äthanol und eine Lösung von 12,0 g (0,15 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 60 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 13 g NaOH in 60 ml Wasser gegeben, die gelbe Lösung aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Eisessig auf pH 6 angesäuert.

Der weiße Niederschlag, 29,0 g (98% Ausbeute), aus Methanol umkristallisiert, ergibt analysenreine weiße Kristalle, Schmp. 208–210 °C.

IR(KBr):  $\nu_{C=N}$ : 1636  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\nu_{N\rightarrow O}$ : 1235, 1173  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\nu_{N-O}$ : 949  $\text{cm}^{-1}$ .

2-( $\alpha$ -Diazo-benzyl)-pyridin-1-oxid (2): 19,0 g (0,088 Mol) des 2-Benzoylpyridin-N-oxid-oxims werden in 500 ml Wasser und 150 ml 2 N NaOH gelöst.

Die auf 10 °C gekühlte Lösung wird mit 300 ml Benzol überschichtet und unter heftigem Rühren eine Lösung von 350 ml NaOCl und 25 ml 15 N Ammoniak über 1 Std. zugetropft. Die Lösung wird noch 4 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen. Die rote benzolische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das resultierende rote Öl wird in wenigen ml Essigester gelöst und über eine Säule von neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III, chromatographiert. Nach einer ersten gelben Fraktion folgte die rote der Diazo-Verbindung. Umkristallisieren aus Alkohol bei –20 °C ergeben 3,6 g (20% Ausbeute) rot-oranger Nadeln von analysenreinem 2, Schmp. 100–101 °C (Zers.).

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  465 nm ( $\epsilon$  113),  
 338 nm ( $\epsilon$  7100), 269 nm ( $\epsilon$  28700),  
 IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{C=N_2}$ : 2055  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{N\rightarrow O}$ : 1248  $\text{cm}^{-1}$ .

- <sup>1</sup> W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **614**, 19 [1958].
- <sup>2</sup> W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. **666**, 9 [1963].
- <sup>3</sup> E. E. SCHWEIZER, G. J. O'NEILL und J. N. WIMPLE, J. Org. Chem. **29**, 1744 [1964].
- <sup>4</sup> M. O. FORSTER, J. Chem. Soc. **107**, 260 [1915].
- <sup>5</sup> W. KIRMSE und L. HORNER, Liebigs Ann. Chem. **625**, 34 [1959].
- <sup>6</sup> Wahrscheinlich ist Spinerhaltung bei einigen anderen Photoreaktionen der entscheidende Faktor für die Bildung von Produkten im Triplettzustand;

siehe: E. F. ULLMAN, Accounts Chem. Res. **1**, 353 [1968].

- <sup>7</sup> J. G. CALVERT und J. N. PITTS, "Photochemistry", John Wiley & Sons, New York 1966.
- <sup>8</sup> H. BLUME und H. GÜSTEN in „Ultraviolette Strahlen“, J. Kiefer, Hrsg., Kap. 6, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, im Druck.
- <sup>9</sup> R. J. MOHRBACHER, V. PARAGAMIAN, E. L. CARSON, B. M. PUMA, C. R. RASMUSSEN, J. A. MESCHINO und G. I. POOS, J. Org. Chem. **31**, 2149 [1966].