

Frank P. Woerner*) und Hans Reimlinger

1,5-Dipolare Cyclisierungen, II¹⁾

ν -Triazole aus Vinylaziden sowie durch Addition des Azid-Ions an die CC-Dreifachbindung

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel

(Eingegangen am 13. November 1969)

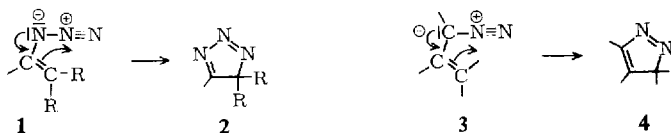
Bei der Thermolyse von Vinylaziden im neutralen sowie im protonhaltigen Solvens finden 1,5-Dipolare Cyclisierungen nicht statt, da Konkurrenzreaktionen unter Verlust einer Stickstoffmolekel rascher verlaufen. Im stark basischen Medium jedoch entsteht direkt das mesomeriestabilisierte Triazolyl-Anion. Letzteres wird auch bei der Addition des Azid-Ions an die CC-Dreifachbindung in Dimethylsulfoxid erhalten.

1,5-Dipolar Cyclizations, II¹⁾

ν -Triazoles from Vinyl Azides or by Addition of the Azide Anion to the CC Triple Bond

1,5-Dipolar cyclizations do not take place in the thermolysis of vinyl azides in neutral or protic solvents, because loss of a nitrogen molecule occurs much faster. These cyclizations can, however, be carried out in a strongly basic medium. In this case the resonance-stabilized triazolyl anion is formed. This is also obtained by the addition of an azide anion to the CC triple bond in dimethyl sulfoxide.

In der voranstehenden Arbeit¹⁾ wurde das neue Konzept der 1,5-Dipolaren Cyclisierung am Beispiel konjugierter Azide veranschaulicht. Cyclisierungen von Vinylaziden (**1**) sind bislang nicht bekannt. Sie sollten zu den 4*H*- ν -Triazolen²⁾ (**2**) führen (bei R = H sind Tautomere möglich), entsprechend der 1,5-Dipolaren Cyclisierung von Vinyl diazoalkanen (**3**) zu 3*H*-Pyrazolen (**4**)^{2,3)} bzw. deren Tautomeren.



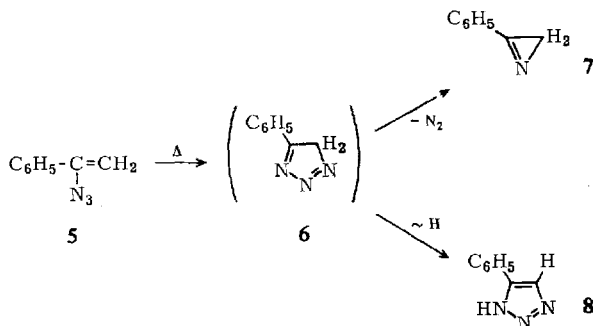
*) Union Carbide postdoctoral fellow 1966—1968. Jetzige Adresse: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen.

¹⁾ I. Mitteil.: H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970), vorstehend.

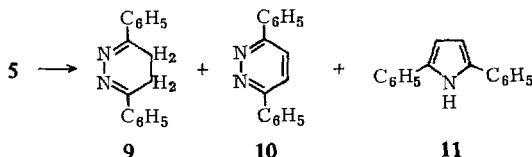
²⁾ In Anlehnung an die frühere Nomenklatur „Pyrazolenin“ für **4** könnte man bei **2** von „ ν -Triazoleninen“ sprechen. Der Ringindex sieht jedoch auch für **4** die eindeutige Bezeichnung 3*H*-Pyrazole vor.

³⁾ S. Nirdlinger und S. F. Acree, Amer. chem. J. 43, 358 (1910); D. W. Adamson und J. Kenner, J. chem. Soc. [London] 1935, 286; C. D. Hurd und S. C. Lui, J. Amer. chem. Soc. 57, 2656 (1935); G. L. Closs und W. Böll, Angew. Chem. 75, 640 (1963); R. K. Bartlett und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] C 1967, 1964; I. Tabushi, K. Takagi und R. Oda, Tetrahedron Letters [London] 1964 (31), 2075.

Zu Beginn unserer Untersuchungen waren nur wenige Vinylazide bekannt und die vergeblichen Versuche von *Forster* und *Newman*⁴⁾, Vinylazid zum Triazol zu cyclisieren. 5-Phenyl-4*H*-*v*-triazol (**6**) wurde von *Smolinsky*⁵⁾ als mögliches Zwischenprodukt der Thermolyse von α -Azido-styrol (**5**) formuliert, das in der Gasphase bei 350° unter Stickstoffverlust in das Phenyl-azirin **7** übergeht. Eine prototrope Aromatisierung zum 5-Phenyl-1*H*-*v*-triazol (**8**) wurde nicht in Betracht gezogen.



Wie *Boyer et al.*⁶⁾ zeigten, findet bereits beim Aufbewahren von **5** unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur Zerfall in **7** und N_2 statt. Daneben entstehen 3.6-Diphenyl-pyridazin (**10**) und 2.5-Diphenyl-pyrrol (**11**)⁶⁾. Außerdem beobachteten wir, daß **5** im Kühlschrank bei 3–4° nach einigen Wochen neben einer Spur von **11** eine Verbindung **9** (>1%) bildete — sehr wahrscheinlich das bereits als Zwischenprodukt formulierte⁶⁾ 3.6-Diphenyl-4.5-dihydro-pyridazin —, die schon beim Umkristallisieren aus Äthanol in **10** überging.



Beim Erwärmen von **5** im inerten Solvens auf 50° erfolgte bereits sichtbare Stickstoffentwicklung und bei 90° betrug in Methylnaphthalin die Halbwertszeit des Zerfalls ~50 Minuten, bei 110° ~7 Minuten. Die Aufarbeitung der Zerfallslösungen ergab 65–80% **7** neben 1–3% 2.5-Diphenyl-pyrazin (**14**). Letztere traten bei der Thermolyse im protonenfreien Solvens immer in ungefähr gleichem Mengenverhältnis auf, unabhängig von der Polarität des Solvens und der Konzentration von **5**. Zur Identifizierung wurde **14** unabhängig dargestellt⁷⁾.

Das Azirin **7** ist thermostabil. Es wurde nach 40stündigem Erhitzen in siedendem *n*-Heptan unverändert zurückgewonnen⁸⁾. Bei der Thermolyse von **5** in Äthanol bei

4) *M. O. Forster* und *S. H. Newman*, *J. chem. Soc.* [London] **1910**, 2570.

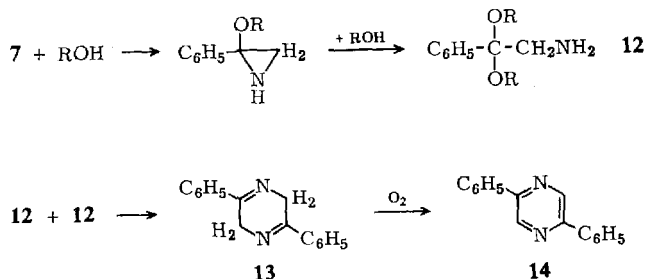
5) *G. Smolinsky*, *J. org. Chemistry* **27**, 3557 (1962).

6) *J. H. Boyer*, *W. E. Krueger* und *R. Molder*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 5979.

7) *L. Wolff*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **20**, 425 (1887).

8) Die von *L. Horner*, *A. Christmann* und *A. Gross*, *Chem. Ber.* **96**, 399 (1963), beobachtete Bildung von **14** beim längeren Stehenlassen von **7** wird wohl auf die Anwesenheit von Säurespuren zurückzuführen sein.

60–70° wurde nach 30 Stdn. neben wenig **7** in der Hauptsache **14** isoliert. Wie ein unabhängiger Versuch zeigte, ist **7** in siedendem Alkohol nach 24 Stdn. nicht mehr nachweisbar; man isolierte ~35% **14**. Entsprechend dem ω -Amino-acetophenon⁷⁾ reagieren vielleicht zwei Mol des Acetals **12** unter Bildung von 2,5-Diphenyl-3,6-dihydro-pyrazin (**13**), das schon durch Luftsauerstoff bei Raumtemperatur zu **14** oxydiert wird.

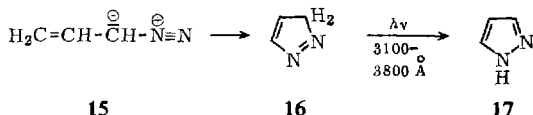


Die im Versuchsteil erwähnten Reaktionsbedingungen erwiesen sich als ungeeignet, um **5** in **8**⁹⁾ zu überführen.

Dies zeigt, daß sich die Vermutung einer einleitenden 1,5-Dipolaren Cyclisierung von **5** nur auf eine hohe thermische Instabilität des 4*H*- ν -Triazols (**6**) stützen kann. Nichtaromatische 4*H*- ν -Triazole des Typs **6** sind unbekannt. Die von *Hohenlohe-Oehringen*¹⁰⁾ studierten 5-Hydroxy- und 5-Amino-Derivate des 4,4-Diphenyl-4*H*- ν -triazols sind ebenfalls thermisch instabil.

Da nicht ausgeschlossen werden konnte, daß der Verlust einer Stickstoffmolekel aus **6** schneller vor sich geht als eine zum stabilen Aromaten führende Prototropie, versuchten wir durch Photolyse den Übergang von **6** nach **8** zu ermöglichen.

Ledwith und *Parry*¹¹⁾ fanden nämlich, daß nicht die Cyclisierung von Diazopropen (**15**), sondern der Übergang von 3*H*-Pyrazol (**16**) in das 1*H*-Pyrazol (**17**) durch Licht von einer Wellenlänge katalysiert wird, für die **15** durchlässig ist.



Bei der Photolyse von **5** in wasserfreiem Benzol mit gefiltertem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe isolierten wir¹²⁾ neben etwa 85% **7** nicht das erwartete **8**, sondern in 10proz. Ausbeute ein Produkt, welchem aufgrund analytischer und spektraler Daten (NMR, Massenspektrum, IR und UV) die Struktur eines 3-Phenylimino-4-phenyl-1-aza-bicyclo[2.1.0]pentans (**18**) erteilt wurde. Die Bildung von **18** führten wir auf eine Addition von intermediär entstehendem *N*-Phenyl-ketenimin an Phenyl-

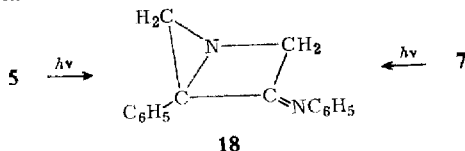
9) *L. W. Hartzel* und *F. P. Benson*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 667 (1954).

10) *K. Hohenlohe-Oehringen*, *Mh. Chem.* **89**, 562, 588, 557 (1958).

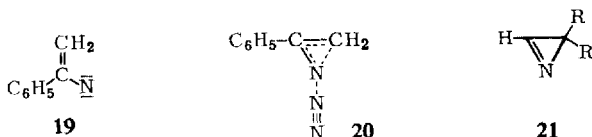
11) *A. Ledwith* und *D. Parry*, *J. chem. Soc. [London]* **B 1967**, 41.

12) *F. P. Woerner*, *H. Reimlinger* und *D. R. Arnold*, *Angew. Chem.* **80**, 119 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 130 (1968).

azirin zurück. Unter gleichen Bedingungen entstehen aus **7** 30% **18** (gaschromatographisch bestimmt). Damit könnte die Bildung von **18** ausschließlich auf die Photolyse von **7** zurückgehen.

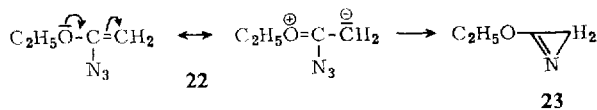


Das intermediäre Auftreten von **6** ist für die Bildung von **7** nicht erforderlich. Als Alternativmechanismen für die Bildung von **7** wurden von *Smolinsky*⁵⁾ die Bildung des Nitrens **19** sowie ein cyclischer Übergangszustand **20** diskutiert.



Die Abwesenheit von typischen Nitren-Additionsprodukten¹³⁾ bei der Pyrolyse von **5** in Tetramethyläthylen und in Acetonitril spricht gegen das Auftreten von **19**. Der Synchron-Prozess über **20** erscheint uns am wahrscheinlichsten. Neuere Azid-Pyrolysen¹⁴⁾ zeigen, daß keine Azirinbildung erfolgt, wenn die Azidgruppe an einer CH-Gruppe gebunden ist. Statt **21** entstehen dann Produkte des intermediären Nitrens. *v*-Triazole werden nicht gefunden. Es ist uns nicht gelungen, das unsubstituierte Azirin aus Vinylazid darzustellen.

Ein elektronenliefernder 1-Substituent sollte die 1.5-Cyclisierung eines Vinylazids fördern. Wir versuchten daher, das noch unbekannte 1-Azido-1-äthoxy-äthylen (**22**) darzustellen. Dazu wurde Äthoxyäthylen mit Jodazid in Dimethylformamid nach *Hassner* und *Levy*¹⁵⁾ in das 2-Jod-1-azido-1-äthoxy-äthan übergeführt (NMR-Spektrum s. Versuchsteil) und daraus mit Kalium-*tert*-butylat in Äther bei Raumtemperatur Jodwasserstoff eliminiert. **22** ist sehr flüchtig und verliert bereits bei Raumtemperatur ein Molekül Stickstoff. Es gelang nicht, die Verbindung frei von 3-Äthoxy-2*H*-azirin (**23**) darzustellen. Die Strukturen der beiden Verbindungen und damit die Additionsrichtung des Jodazids resultieren aus dem NMR-Spektrum des Gemisches (s. Versuchsteil). Versuche, das noch unbekannte 4(5)-Äthoxy-*v*-triazol zu synthetisieren, blieben erfolglos. Es könnte bei der Thermolyse von **22** allerdings nur in Spuren entstanden sein.



Verschiedene Vinylazide mit elektronenanziehenden Substituenten am β -C-Atom wurden bereits untersucht¹⁶⁾. Auch hier wurde keine 1.5-Dipolare Cyclisierung zum *v*-Triazol

13) *W. Lwowski, A. Hartenstein, C. de Vita und R. L. Smick, Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 2497; *W. Lwowski und Th. W. Mattingly, jr., J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1947 (1965).

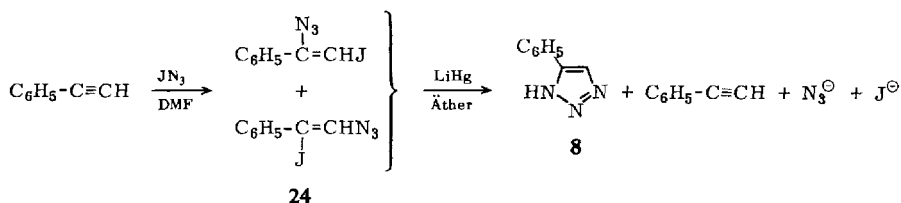
14) *G. Smolinsky und C. A. Pryde, J. org. Chemistry* **33**, 2411 (1968).

15) *A. Hassner und L. A. Levy, J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4203 (1965).

16) *U. Türck und H. Behringer, Chem. Ber.* **98**, 3020 (1965); *S. Mairoana, Ann. Chem.* **56**, 1531 (1966); *G. R. Harvey und K. W. Ratts, J. org. Chemistry* **31**, 3907 (1966); *F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy, J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2077 (1967); *A. Hassner und F. W. Fowler, ebenda* **90**, 2869 (1968); *J. org. Chemistry* **33**, 2686 (1968).

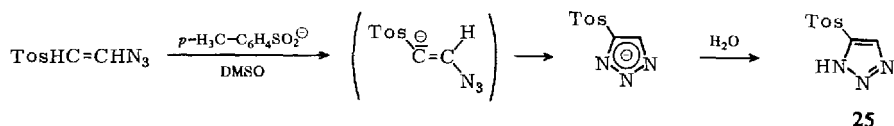
beobachtet. Abhängig vom Substituenten entstehen bei der Thermolyse und Photolyse Isoxazole, Nitrile oder Ketenimine. 1-Azido-2-tosyl-äthylen liefert bei der Thermolyse Tosylacetnitril¹⁷⁾ und 1-Azido-2.2-dicyan-äthylen nur Polymere¹⁸⁾.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß es zur 1.5-Dipolaren Cyclisierung der Vinylazide einer besonderen Aktivierung bedarf, um mit der Stickstoffabspaltung zu konkurrieren. Mit einer solchen Aktivierung rechneten wir bei Verwendung starker Basen, die zur Bildung des Vinyl-Anions, d. h. zum Anion des 1.5-Dipols führen. Nun sollte nicht das cyclische Dien, sondern das aromatische Anion entstehen. In der Tat erzielten wir die erste 1.5-Dipolare Cyclisierung eines Vinylazids, nämlich **5** → **8** zu 8% beim Erhitzen mit Kalium/Aluminiumoxid in Benzol. Ein Halogen-Metall-Austausch beim Additionsprodukt von Jodazid¹⁵⁾ an Phenylacetylen (**24**) lieferte 8.5% **8** neben 85% Phenylacetylen. Die Addition von Jodazid an Phenylacetylen verläuft nicht stereospezifisch. Da man jedoch theoretisch von beiden Isomeren zu **8** gelangt, schüttelten wir direkt das Rohgemisch **24** mit Lithiumamalgam in Äther.



Die Reaktion von metallischem Kalium mit Olefinen führt zu den entsprechenden Vinylkalium-Verbindungen¹⁹⁾. Die Addition von Alkali-azid an die CC-Dreifachbindung liefert dasselbe Zwischenprodukt, das nach der oben beschriebenen Reaktion des entsprechenden Vinylazids mit Alkalimetall erhalten wird. Diese Addition ist vergleichbar mit derjenigen des Azid-Ions an die CN-Dreifachbindung zu Tetrazolen^{20,21)}.

Nach Nesmeyanov und Rybinskaya²²⁾ addiert sich das Azid-Ion nucleophil nur an aktivierte Dreifachbindungen mit anschließender Cyclisierung zum *v*-Triazol-Anion. Kürzlich zeigten Meek und Fowler²³⁾, daß aus 1.2-Ditosyl-äthylen mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid 4(5)-Tosyl-*v*-triazol (**25**) entsteht. Die *p*-Tosylgruppe wirkt genügend stark acidifizierend, um in Gegenwart von Natrium-*p*-toluolsulfat in Dimethylsulfoxid das Anion zu bilden, das der 1.5-Dipolaren Cyclisierung unterliegt.



17) J. S. Meek und J. S. Fowler, J. org. Chemistry 33, 985 (1968).

18) K. Friedrich, Angew. Chem. 79, 980 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 959 (1967).

19) J. B. Wilkens, J. org. Chemistry 32, 323 (1967).

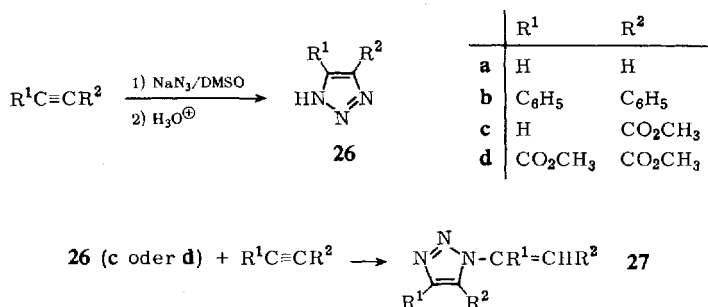
20) W. G. Finnegan, R. A. Henry und R. Lofquist, J. Amer. chem. Soc. 80, 3908 (1958).

21) R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, Chem. Ber. 93, 2106 (1960).

22) A. N. Nesmeyanov und M. I. Rybinskaya, Doklady Akad. Nauk. SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 158, 408 (1964), C. A. 61, 14664 (1964).

23) J. S. Meek und J. S. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1967 (1967).

Wir fanden, daß sich das Azid-Ion in Dimethylsulfoxid an viele andere CC-Dreifachbindungen nucleophil addiert. Nur nucleophile Verbindungen, wie z. B. Äthoxyacetylen, sind dieser Addition nicht zugänglich. Äthoxyacetylen reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure zu 1.1-Diazido-1-äthoxy-äthan²⁴⁾.



Während die nucleophile Addition des Azid-Ions an Dreifachbindungen der Acetylencarbonester in Dimethylsulfoxid exotherm verläuft, bedarf es im Falle der nichtaktivierten Phenylderivate längeren Erhitzens. So erhält man ca. 40% **8** aus Phenylacetylen mit überschüssigem Na-Azid in Dimethylsulfoxid bei 120°. Versuche mit verschiedenen Alkali-aziden unter optimalen Bedingungen müssen noch zeigen, ob diese Synthese von ν -Triazolen präparative Bedeutung erlangen wird. Acetylen selbst reagiert mit Na-Azid unter Bildung von ν -Triazol (**26a**), jedoch ist die Abtrennung des Heterocyclus vom Solvens schwierig.

Die anschließende Addition der Triazole an Acetylen-carbonsäureester zu **27** kann unterbunden (im Falle von **26d**) oder stark reduziert werden (im Falle von **26c**) durch Vermeidung eines Überschusses der Acetylen-Verbindung.

Die Abhängigkeit der ν -Triazolbildung von der Ionensolvatation durch das Lösungsmittel ist nur scheinbar und schließt die Möglichkeit einer 1.3-Dipolaren Cycloaddition nicht aus, da die Unlöslichkeit des Na-Azids keinen Vergleich im unpolaren Solvens zuläßt. Die wenigen Beispiele zeigen bereits den drastischen Effekt auf die *RG* der ν -Triazolbildung bei Substituentenvariation analog nucleophilen Additionen²⁵⁾. Diese Effekte, obwohl meist gleichgerichtet, sind im Falle der 1.3-Dipolaren Cycloadditionen nicht so stark ausgeprägt²⁶⁾. Die dipolarophile Eignung der CC-Dreifachbindung entspricht in der Größenordnung derjenigen der CC-Doppelbindung²⁶⁾. Styrol reagiert nicht mit Na-Azid unter den Bedingungen der Bildung von **8** aus Phenylacetylen.

Herrn Dipl.-Ing. R. G. Merényi danken wir für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren, Herrn Dr. C. H. Moussehois für die Durchführung der Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie.

²⁴⁾ Y. A. Sinnema und F. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **76**, 949 (1957).

²⁵⁾ W. E. Truce und R. F. Heine, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5311 (1957).

²⁶⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963).

Beschreibung der Versuche²⁷⁾

(Mitbearbeitet von E. S. Szalai, K. Jozsai und M. J. Vandewalle)

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Die Registrierung der IR-Spektren geschah von Film bzw. KBr-Preßling mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21. — NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen. — Die analytische Gaschromatographie erfolgte im „F & M-Apparat“, Modell 810; Säule aus rostfreiem Stahl (90 × 0.635 cm), Chromosorb W[®]-H. M. D. S. (0.18–0.25 mm) mit „silicon gum“ W 98 (20%), 35 ccm He/Min., temperaturprogrammiert (75–350°) 8°/Min. — Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Glasplatten Kieselgel F₂₅₄ (5 × 20 cm) (Merck) durchgeführt.

Die apparativen Einzelheiten von *azotometrischen Messungen* sind bereits beschrieben²⁸⁾. Als Thermostatenfüllung verwendeten wir Glycerin und α -Methyl-naphthalin als Solvens für **5**.

a-Azido-styrol (5) wurde nach *Smolinsky*⁵⁾ dargestellt. Das Rohprodukt chromatographierte man aus Petroläther (30–40°) an neutralem Aluminiumoxid und bewahrte nach Abziehen des Solvens im Kühlschrank bei 3–4° auf. Die nach einigen Tagen sich abscheidenden Kristalle (50 mg aus 9.5 g **5**) wurden filtriert und mit n-Hexan extrahiert, wobei sich der größte Teil nicht löste. Beim Eindampfen der Lösung kristallisierten ca. 5 mg *2.5-Diphenyl-pyrrol (11)*⁶⁾ aus. Die in n-Hexan unlösliche Fraktion erwies sich nach Umkristallisation aus Äthanol als *3.6-Diphenyl-pyridazin (10)*⁶⁾. **7** wurde im Filtrat dünn-schichtchromatographisch und durch das IR-Spektrum nachgewiesen.

Thermolysereaktionen von **5**

a) *3-Phenyl-2H-azirin (7)* und *2.5-Diphenyl-pyrazin (14)*: Die Thermolysen wurden in folgenden Solventien durchgeführt: Cyclohexan, Tetramethyläthylen, Benzol, Acetonitril, n-Heptan, *o*-Xylo, α -Methyl-naphthalin und Dimethylsulfoxid. Die 10–20proz. Lösungen von **5** wurden während 5–30 Stdn. zum Sieden bzw. auf 100° erhitzt. Nach Abdestillieren des Solvens wurde der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp.₁₀ 80°⁵⁾, Ausb. 65–80% **7**. Filtration des Destillationsrückstandes und anschließende Kristallisation aus Äthanol ergab **14** vom Schmp. 196°⁷⁾; Mischprobe mit authent. Verbindung⁷⁾ ohne Depression, Ausb. 1–3%. Im verbleibenden Öl konnte gaschromatographisch und dünn-schichtchromatographisch niemals **8** nachgewiesen werden.

b) *Thermolyse von 5 in Äthanol*: Die Lösung von 5.0 g (35 mMol) **5** (nicht gereinigt durch Chromatographie) in 150 ccm Äthanol wurde zuerst 15 Stdn. auf 60° erwärmt; das IR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von *3-Phenyl-2H-azirin (7)* im Reaktionsgemisch (ν_{C-N} 5.6 μ)⁵⁾. Anschließend wurde 15 Stdn. bei 70° erhitzt. Bei 65° war Gasentwicklung sichtbar. Beim Abkühlen kristallisierte **14**; aus Äthanol 1.95 g (48%) goldgelbe Plättchen, Schmp. 195°⁷⁾, Mischprobe mit **14** ohne Depression. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft. Der Rückstand enthielt nach Dünnschichtchromatographie neben **5** und **14** nur eine geringe Verunreinigung, jedoch kein **8**.

Thermolyse von 3-Phenyl-2H-azirin (7) in Äthanol: Nach 24stdg. Kochen von 2.0 g (0.017 Mol) **7** in 100 ccm Äthanol war **7** nicht mehr nachweisbar. Das Solvens wurde i. Vak. abdestilliert. 0.68 g (35%) **14** wurden durch Mischprobe und IR-Vergleich identifiziert. Der Rest fiel als rotes, zähes Öl an.

²⁷⁾ Die Elementaranalysen wurden von Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961), durchgeführt.

²⁸⁾ Vgl. R. Huisgen in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 103, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

3-Phenylimino-4-phenyl-1-aza-bicyclo[2.1.0]pentan (**18**): Die Darstellung wurde bereits beschrieben¹²⁾.

$C_{16}H_{14}N_2$ (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 81.90 H 6.02 N 11.97

Thermolyse von Vinylazid

Die Darstellung von *Vinylazid* nach *Wiley* und *Moffat*²⁹⁾ wurde aus Sicherheitsgründen gering modifiziert. *2-Chlor-1-azido-äthan* wurde vor der Überführung in *Vinylazid* nicht destilliert und enthielt daher etwas Äther beigemischt. *Vinylazid* wurde bei seiner Bildung sofort in das für die Thermolyse vorgesehene Solvens aufgenommen.

Das aus 21 g (0.09 Mol) *p-Toluolsulfonsäure- β -chlor-äthylester* erhaltene *Vinylazid*, verunreinigt mit wenig Äther, wurde in 70 ccm Diphenyläther im Autoklaven 10 Stdn. auf 100° erhitzt. 2.2 g unlösliche Polymere wurden abfiltriert. Im Filtrat konnte keine Spur von *v-Triazol* oder *Azirin* gaschromatographisch nachgewiesen werden. Dasselbe Ergebnis wurde bei der Thermolyse in 70 ccm Benzol bei 120° während 13 Stdn. erhalten.

2-Jod-1-azido-1-äthoxy-äthan: In die Suspension von 8.00 g (0.123 Mol) *Natriumazid* in 100 ccm Dimethylformamid führte man langsam bei 0° 16.3 g (0.100 Mol) *Jodchlorid*³⁰⁾ und anschließend langsam 7.20 g (0.100 Mol) *Äthyl-vinyl-äther* ein. Dann wurde allmählich auf Raumtemp. erwärmt und nach 4 Stdn. ein 15facher Überschuß an Wasser zugefügt. Die organischen Produkte wurden mehrmals mit Äther extrahiert, die Auszüge vereinigt, mit einer 5proz. Natriumhyposulfit-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Solvens wurde der Rückstand i. Vak. destilliert (60%), Sdp.₁₅ 88–90°.

IR (KBr): 4.75 μ (s; N_3), 9 μ (s; OC_2H_5).

NMR (CCl_4): τ 8.7 (t; CH_3), 6.74 (d; $-CH_2J$), 6.31 (q; $-CH_2O-$), 5.47 (t; $>CH-$).

$C_4H_8JN_3O$ (241.1) Ber. C 19.93 H 3.34 N 17.43 Gef. C 20.30 H 3.44 N 18.09

1-Azido-1-äthoxy-äthylen (**22**) und *3-Äthoxy-2H-azirin* (**23**): 14.0 g (0.058 Mol) *2-Jod-1-azido-1-äthoxy-äthan* und 9.5 g (0.085 Mol) *Kalium-tert.-butylat* in 80 ccm absol. Äther wurden 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der größte Teil des Äthers wurde bei Raumtemp. abdestilliert, dann der Rückstand (7.3 g) zur Entfernung von Ätherresten auf 50° erwärmt, wobei jedoch bereits partieller Zerfall zu **23** stattfand.

IR (CCl_4): 4.75 μ (s; N_3 von **22**), 6.1 (s; $>C=C<$ von **22**), 5.6 ($N=C$ von **23**).

NMR (CCl_4): τ 8.64 (t; CH_3 von **22**), 6.58 und 6.35 (2d; $=CH_2$ von **22**; $J = 3.0$ Hz), 6.12 (q; $-CH_2O-$ von **22**), 8.54 (t; CH_3 von **23**), 7.81 (s; CH_2 Ring von **23**), 5.61 (q; $-CH_2O-$ von **23**).

4(5)-Phenyl-v-triazol (**8**)

a) Aus α -Azido-styrol (**5**) und *Kalium*/ Al_2O_3 : Zu 20 g *Aluminiumoxid*, unter Stickstoff auf 160–180° erhitzt, gab man unter Rühren 1 g *Kalium* in kleinen Portionen. Das Gemisch kühlte man auf Raumtemp., setzte langsam 2.6 g (0.018 Mol) **5** in 40 ccm Benzol zu und erhitze 5 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wurde mit viel Wasser gewaschen und die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert. 0.20 g **8** (8%), Schmp. 148°, Mischprobe ohne Depression. Die an *Aluminiumoxid* adsorbierten Produkte wurden nicht untersucht.

²⁹⁾ R. H. Wiley und J. Moffat, *J. org. Chemistry* **22**, 995 (1957).

³⁰⁾ G. Brauer, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, Bd. 1, S. 266, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

b) Aus dem Additionsprodukt von Jodazid an Phenylacetylen (**24**): Zur eisgekühlten Suspension von 5.0 g (48 mMol) Phenylacetylen und 4.0 g (62 mMol) Natriumazid in 25 ccm Dimethylformamid fügte man 8.1 g (49 mMol) Jodchlorid³⁰. Das Reaktionsgemisch wurde, wie bei 2-Jod-1-azido-1-äthoxy-äthan (S. 1915) beschrieben, weiterverarbeitet. 10.9 g (84%) **24**.

IR (Kapillarfilm): 4.8 (N₃) und 6.25 μ (>C=C<). Ein reines Produkt wurde weder durch Kolonnenchromatographie noch durch Destillation erhalten. Während der Vakuumdestillation erfolgte Stickstoffentwicklung, sobald die Badtemp. 80° überstieg.

5.0 g (17 mMol) rohes **24** wurden in 100 ccm Äther mit Lithiumamalgam (dargestellt aus 100 g Quecksilber und 0.3 g Lithium) auf der Maschine 15 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt und dann mit einem warmen Luftstrom erwärmt. Dabei färbte sich die Lösung rot. Sie wurde mit Äther extrahiert, angesäuert und wiederum mehrmals mit Äther extrahiert. Abdampfen des sauren Ätherextraktes lieferte 8.5% **8**, Schmp. 148°, Mischprobe ohne Depression. Der 1. Ätherextrakt lieferte 85% Phenylacetylen.

Addition von Natriumazid in Dimethylsulfoxid (DMSO) an Acetylene

a) 4(5)-Phenyl-*v*-triazol (**8**): 5.1 g (0.05 Mol) Phenylacetylen und 16 g (0.25 Mol) Natriumazid in 100 ccm DMSO wurden 160 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 1 l Eis/Wasser gegossen, die wäbr. Lösung 3 mal mit Äther extrahiert, angesäuert und wiederum mehrmals mit Äther ausgezogen; daraus 40% **8**, Schmp. 148°. Die 1. Extraktion enthielt laut Dünnschichtchromatogramm Phenylacetylen und nicht identifizierte Nebenprodukte.

b) *v*-Triazol (**26a**): Zu 6.5 g (0.10 Mol) Natriumazid und 120 ccm DMSO in einem 250-ccm-Autoklaven wurde unter Schütteln bis zum konstanten Druck von 8 at Acetylen eingeleitet. Dann erhitzte man auf 100–110° bis zum Druck von 16 at. Nach 3 Tagen war der Druck auf 8.5 at gefallen (bei Raumtemp. 6 at). Aus der dunklen, teilweise festen Masse wurde das Solvens i. Vak. abdestilliert, dann zum Rückstand Wasser gegeben, mit NaCl gesättigt, schwach angesäuert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Daraus wurden 0.70 g (11%, bezogen auf Natriumazid) **26a**, verunreinigt mit wenig DMSO, isoliert. Die letzte Reinigung eines Teiles erfolgte durch präparative Gaschromatographie; identifiziert durch IR-Vergleich³¹.

c) 4,5-Diphenyl-*v*-triazol (**26b**): In 40 ccm DMSO wurden 5.00 g (0.028 Mol) Tolan mit 2.50 g (39 mMol) Natriumazid wie oben umgesetzt (20 Stdn. bei 140°). Die Aufarbeitung (s. oben) ergab 1.00 g (16%) **26b** vom Schmp. 140°³².

d) 4(5)-Methoxycarbonyl-*v*-triazol (**26c**): Zu 6.00 g (0.093 Mol) Natriumazid in 40 ccm DMSO gab man unter starkem Rühren und Eiskühlung 5.00 g (0.06 Mol) Propiolsäuremethylester in 40 ccm DMSO. Nach 1 Stde. wurde in 1 l Eiswasser gegossen, die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert und nach Verdampfen des Äthers der farblose Rückstand aus Benzol umkristallisiert. 10 mg (0.02%) 1-[2-Methoxycarbonyl-vinyl]-5-methoxycarbonyl-*v*-triazol (**27c**) vom Schmp. 164°.

IR (KBr): 5.8 μ (CO).

NMR (CHCl₃): τ 6.00 (s; CH₃), 5.85 (s; CH₃), 3.08 (d; =CH–), 1.70 (d; =CH–; *J* = 14 Hz), 1.68 (s; =CH–, Triazol).

C₈H₉N₃O₄ (211.2) Ber. C 45.50 H 4.30 N 19.90 O 30.31

Gef. C 45.52 H 4.29 N 19.58 O 30.42

Die wäbr. Lösung wurde anschließend mit Chloroform extrahiert, angesäuert und dann 2 Tage kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde aus Chloroform umkristallisiert: 3.7 g (49%) **26c**; Schmp. 145°.

IR (KBr): 3.2 μ (breit; NH), 5.8 (CO).

C₄H₅N₃O₂ (127.1) Ber. C 37.80 H 3.97 N 33.06 Gef. C 37.91 H 3.81 N 33.51

³¹) H. Gold, Liebigs Ann. Chem. **688**, 205 (1965).

³²) T. Sasaki und K. Minamoto, J. org. Chemistry **31**, 3914 (1966).

Bei sofortiger Zugabe der gesamten Menge *Propiolsäure-methylesters* zur *Natriumazid*-Lösung unter starker Kühlung und langsamer Erwärmung auf Raumtemp. erhielt man bei gleicher Aufarbeitung 2.28 g (30 %) **26c** und 0.15 g (0.3 %) **27c**.

e) *4.5-Bis-methoxycarbonyl- ν -triazol* (**26d**): Aus 1.50 g (0.023 Mol) *Natriumazid* und 3.00 g (0.021 Mol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* wie oben, jedoch ohne Solvens. Ausb. 2.10 g (54 %) **26d**, Schmp. 132°³³⁾ (Benzol).

Styrol und Na-Azid in DMSO: Wie bei **8** wurden 0.1 Mol *Styrol* und 0.8 Mol *Na-Azid* in 200 ccm DMSO erhitzt und aufgearbeitet. *Styrol* wurde prakt. quantitativ wiedergewonnen. Gaschromatographisch waren nur *Styrol* und wenig DMSO in den Ätherextrakten nachzuweisen.

³³⁾ S. Yamada, T. Mizoguchi und A. Ayata, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] **77**, 452 (1957), C. A. **51**, 14697 (1957).