

Synthese und thermisches Verhalten einiger 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäure-ethylester

Günter Szeimies*, Karl Mannhardt¹⁾ und Wolfgang Mickler

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. November 1976

Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich an einige 3-Aryl-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester **1** zu stabilen 3-Azidoaziridinen **2** addieren. Beim Erwärmen isomerisieren diese Verbindungen zu 1,5-disubstituierten Tetrazolen **12** und zerfallen zu Arylnitrilen **11**. Beiträge zum Mechanismus dieser Reaktionen werden diskutiert.

Synthesis and Thermal Behavior of Some Ethyl 3-Aryl-3-azidoaziridine-2-carboxylates

Hydrazoic acid can be added to some 3-aryl-2H-azirine-2-carboxylic esters to give stable 3-azidoaziridines **2**. On heating these compounds isomerize to 1,5-disubstituted tetrazoles **12** and decompose to aryl nitriles **11**. Results concerning the mechanisms of these reactions are discussed.

Während Cyclopropyl-²⁾ und Cyclopropenylazide³⁾ leicht zugänglich geworden sind, blieb die Chemie heterocyclischer Dreiringazide weitgehend unerschlossen. Hassner und Mitarbeiter berichteten vor kurzem über die Darstellung von 2-Azido-1-benzoyl-3,3-dimethyl-2-phenylaziridin aus dem entsprechenden 2-Chloraziridin und Lithiumazid⁴⁾. Die unter teils recht milden Bedingungen ablaufende N-Acylaziridin-2-Oxazolin-Umlagerung dieses Azids und einiger ähnlich substituierter Vertreter ließ ein detailliertes Studium der Eigenschaften der neuen Verbindungsklasse nur unvollkommen zu.

A. Synthese der 3-Azidoaziridine

HX-Additionen an die π -Bindung der 2H-Azirine verlaufen meist über Aziridin-zwischenstufen zu offenkettigen Endprodukten⁵⁾. In wenigen Fällen, so etwa bei der

¹⁾ In Teilen aus der Dissertation K. Mannhardt, Univ. München 1976.

²⁾ W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968); A. B. Levy und A. Hassner, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2051 (1971); J. E. Galle und A. Hassner, ebenda **94**, 3930 (1972); D. S. Wulfman und T. R. Steinheimer, Tetrahedron Lett. **1972**, 3933; G. Szeimies, U. Siefken und R. Rinck, Angew. Chem. **85**, 173 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 161 (1973); G. Szeimies und J. Harnisch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 739; W. Kirmse, W. J. Baron und U. Seipp, Angew. Chem. **85**, 994 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 924 (1973); A. Hassner, A. B. Levy, E. E. McEntire und J. E. Galle, J. Org. Chem. **39**, 585 (1974); A. G. Anderson jr., D. R. Fragerburg und R. Lok, J. Heterocycl. Chem. **11**, 431 (1974).

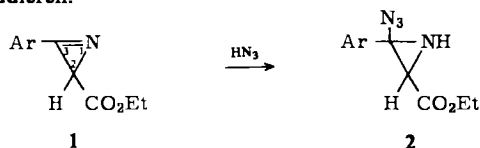
³⁾ E. A. Chandross und G. Smolinsky, Tetrahedron Lett. **1960**, (13) 19; G. L. Closs und A. M. Harrison, J. Org. Chem. **37**, 1051 (1972); R. Curci und V. Lucchini, Tetrahedron Lett. **1972**, 3293; H. Neunhoeffer, H.-D. Vötter und H. Ohl, Chem. Ber. **105**, 3695 (1972).

⁴⁾ A. Hassner, S. S. Burke und J. Cheng-fan I, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4692 (1975).

⁵⁾ F. W. Fowler in Advances in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky und A. J. Boulton), Bd. 13, S. 45, Academic Press, New York und London 1971.

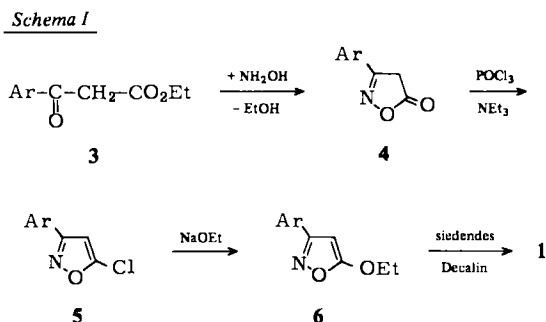
Umsetzung von *p*-Toluolsulfinsäure mit 3-Aryl-2*H*-azirinen, konnten Etheniminderivate isoliert werden^{5, 6)}.

Es ist uns gelungen, auch Stickstoffwasserstoffsäure an einige 3-Aryl-2*H*-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1**) in brauchbaren Ausbeuten zu 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäureestern (**2**) zu addieren.



Ar	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	3-F ₃ C-C ₆ H ₄	4-H ₃ CO-C ₆ H ₄
1, 2, 3, 4, 5, 6, 11, 12	a	b	c	d	e

Die Azirine **1** synthetisierten wir nach einem von *Nishiwaki* entdeckten Verfahren⁷⁾ (Schema I):



In Tab. 1 sind die Reinausbeuten an **1** zusammen mit struktursichernder spektroskopischer Information angegeben.

Tab. 1. Ausbeuten an 3-Aryl-2*H*-azirin-2-carbonsäure-ethylestern **1**, IR-Frequenz der CN- π -Bindung und Lage des Ringprotons im NMR (Lösungsmittel CCl₄)

1	a	b	c	d	e
% Ausb.	76	80	81	54	58
IR (C=N) (cm ⁻¹)	1760	1760	1765	1770	1765
NMR (τ)	7.30	7.30	7.27	7.18	7.40

Die Anlagerung der Stickstoffwasserstoffsäure an die Azirine **1a–d** lief erfolgreich ab, wenn die Säure (0,85 M) und der Heterocyclus (0,41 M) bei 0°C in Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion gebracht wurden. Der Verlauf der Addition ließ sich durch NMR an der Intensitätsabnahme des Azirinringprotonensignals bequem verfolgen. Die Reaktionszeiten, nach denen kein Azirin mehr sichtbar war, findet man neben den wichtigsten spektroskopischen Daten der Endprodukte **2** in Tab. 2.

⁶⁾ J. S. Meek und J. S. Fowler, *J. Org. Chem.* **33**, 985 (1968).

⁷⁾ T. Nishiwaki, T. Kitamura und A. Nakano, *Tetrahedron* **26**, 453 (1970).

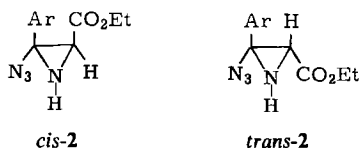
Tab. 2. Reaktionszeiten für die HN_3 -Addition an **1** (0.85 M bzw. 0.41 M), isolierte Ausbeuten an **2** und charakteristische IR- und NMR-Daten für **2**

2	a	b	c	d	e
Zeiten (h)	80	50	—	24	240
% Ausb.	75	60	100 ^{a)}	68	0
IR: N_3 (cm^{-1})	2100	2100	2115	2120	—
NH (cm^{-1})	3270	3300	3270	3250	—
NMR: CH (τ)	6.96	6.90	6.95	6.80	—
NH (τ)	7.63	7.58	7.77	7.47	—

^{a)} Rohausbeute des nicht kristallisierenden Öls.

Tab. 2 macht klar, daß Substituenten im Arylrest von **1** die Geschwindigkeit der HN_3 -Anlagerung nicht unwesentlich beeinflussen. Während Elektronenakzeptorsubstituenten beschleunigend wirken, ließ sich für **1e**, das Modell mit der 4-Methoxyphenylgruppe, auch nach 10 Tagen mit fünffachem HN_3 -Überschuß kein signifikanter Umsatz feststellen.

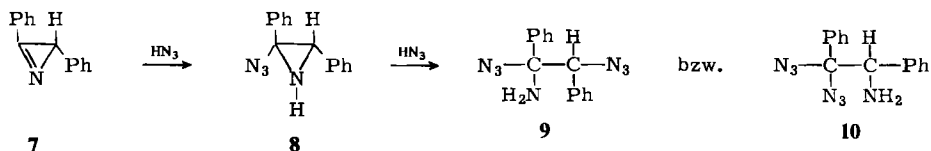
Die in Tab. 2 angegebenen isolierten Ausbeuten der kristallinen Aziridinazide **2a**, **b** und **d** weisen zwar Fehlbeiträge zu 100% auf, aber weder in den NMR-Spektren der Rohprodukte noch in denen der Mutterlaugen waren andere als zu **2** gehörige Signale zu erkennen. Die weitgehende Einheitlichkeit des Rohmaterials macht es wahrscheinlich, daß eines der beiden möglichen Isomeren, *cis*-**2** oder *trans*-**2**, stark bevorzugt gebildet wird. Wir haben bisher kein überzeugendes experimentelles Argument, mit dem sich die Konfiguration der Azidoaziridine **2** endgültig fixieren ließe.



Kinetisch gelenkte Additionen an die Azirin-Doppelbindung verlaufen meist zum sterisch ungünstigen Aziridin⁵⁾. Unter solchen Bedingungen wäre im vorliegenden Fall mit *cis*-**2** zu rechnen, während bei thermodynamisch bestimmtem Reaktionsablauf wohl eher *trans*-**2** entstehen sollte.

Als Beweis für die 3-Azidoaziridin-Natur der Addukte **2** können besonders die in Tab. 2 zusammengestellten spektroskopischen Daten angeführt werden, die nur die Ethyleniminstruktur zulassen. Als chemisches Argument sei die partiell ablaufende HN_3 -Eliminierung aus dem Azid **2a** erwähnt, bei der in Pyridin das Azirin **1a** zurückgebildet wird.

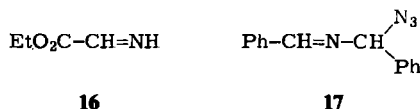
Versuche zur Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an weitere Azirine waren nur teilweise erfolgreich. 3-Phenyl-2*H*-azirin reagierte unter den oben angegebenen Bedingungen auch nach 20 Tagen bei 0°C nicht merklich. 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**7**) liefert mit HN_3



(*m/e* 204), das nach dem Schema der 1,3-Dipolaren Cycloreversion entstanden sein dürfte⁸⁾. Im Massenspektrum von **12a** tritt das 204-Fragment nicht auf.

Ein weiteres, in seiner Konstitution gesichertes Tetrazol-Isomerenpaar, nämlich 1-Methyl-5-phenyltetrazol (**15a**) und 2-Methyl-5-phenyltetrazol (**15b**)⁹⁾, zeigt ein ganz ähnliches massenspektroskopisches Verhalten. Bei **15b** ist das Fragment $M^+ - N_2$ Basispeak, bei **15a** nur von sehr geringer Intensität (3%).

Über die Natur des bei der Thermolyse von **2** gebildeten Polymeren und des dazugehörigen Monomeren können wir nur spekulieren. Das zum Stickstoff und Arylnitril fehlende Bruchstück könnte das Imin **16** des Glyoxylsäure-ethylesters sein, dessen rasche Polymerisation unter den Zerfallsbedingungen nicht erstaunt. Diese Fragmentierung der 3-Azidoaziridine hat ein Analogon in der Thermolyse der Cyclopropylazide, bei der in den meisten Fällen neben Stickstoff und Nitril auch ein Alken als Endprodukt auftritt²⁾.



Die thermische Veränderung des 2-Azido-2,3-diphenylaziridins **8** verlief wenig eindeutig. Nach 12 h in siedendem Benzol war laut NMR alles **8** verschwunden, das IR des Rohmaterials zeigte aber noch eine intensive Azidbande. Neben etwas Benzonitril brachte die Aufarbeitung ein zähes Öl, das mit saurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung zum Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone führte. Diese Beobachtung weist auf **17** als mögliches Thermolyseprodukt von **8**.

3. Photolyse

Die Belichtung einer Benzollösung des Azidoaziridins **2a** mit einer Quecksilberhochdrucklampe setzte ein Moläquivalent Stickstoff frei. Benzonitril (84%) wurde als einziges definiertes Reaktionsprodukt identifiziert.

C. Mechanistische Untersuchung der thermischen Umwandlung der 3-Azidoaziridine

Die bisher diskutierten Resultate der 3-Azidoaziridin-Thermolyse ließen noch nicht klar erkennen, über welche Reaktionswege die Isomerisierung **2** → **12** und die Nitrilbildung abliefen. Im folgenden berichten wir über Ergebnisse, die Beiträge zu diesem Fragenkomplex liefern sollen.

1. Das Produktverhältnis Nitril/Tetrazol

Das Ausbeuteverhältnis Benzonitril **11a**/Tetrazol **12a** war von der Konzentration des eingesetzten Azids **2a** abhängig, wie aus Tab. 3 ersichtlich wird. Mit steigender Azidkonzentration nimmt die Benzonitrilausbeute ab und strebt auf einen Grenzwert zu (ca. 30%), während der Tetrazolanteil von 32 auf 52% ansteigt.

Auf der Grundlage dieses Resultats schien es angebracht festzustellen, ob der Zusatz von schwachen Protonensäuren zur Thermolyselösung das Ausbeuteverhältnis verändern kann. Tab. 4 zeigt klar, daß sich der Benzonitrilgehalt bei Zugabe von wenig Ethanol oder Phenol nicht merklich verschiebt.

⁸⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72**, 359 (1960).

⁹⁾ R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, *Chem. Ber.* **94**, 2503 (1961).

Tab. 3. Produktausbeuten bei der Thermolyse von **2a** (bei 100°C in Benzol)

2a (mol/l)	% Nitril 11a ^{a)}	% Tetrazol 12a ^{b)}	Summe	11a/12a
0.0887	66	32	98	2.1
0.2351	56	37	93	1.5
0.4981	48	40	88	1.2
0.5709	43	43	86	1.0
0.6416	40	44	84	0.91
0.9789	36	47	83	0.77
1.3609	31	52	83	0.60
1.7346	32	52	84	0.62
2.1768	32	52	84	0.62

^{a)} Ausbeutebestimmung durch quant. IR.

^{b)} Ausbeutebestimmung durch quant. NMR.

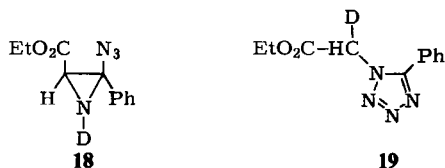
Tab. 4. Benzonnitrilausbeute bei der Thermolyse von **2a** in Benzol mit Zusatz von Ethanol bzw. Phenol (100°C, 18 h, Ausgangskonzentration an **2a** 0.0887 mol/l)

Solvens	% Benzonnitril
Benzol	66
Benzol + 1.0 Moläquiv. Ethanol	69
Benzol + 5.0 Moläquiv. Ethanol	69
Benzol + 1.0 Moläquiv. Phenol	66
Benzol + 5.0 Moläquiv. Phenol	65

Das Ausbeuteverhältnis Nitril **11**/Tetrazol **12** hängt zudem in nicht leicht durchsichtiger Weise von der Arylsubstitution im Ausgangsprodukt ab. Für **2a**, **b** und **d** ermittelten wir bei jeweils gleicher Ausgangskonzentration von 0.0887 mol/l die Werte 2.09, 2.36 und 1.42.

2. Wasserstoff-Deuterium-Isotopie-Effekt bei der Produktbildung

Bei der Isomerisierung **2** → **12** wandert ein Proton vom Stickstoff zum Kohlenstoff. Die Frage, ob dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend für die Tetrazolbildung ist, sollte sich durch Substitution dieses Protons durch Deuterium entscheiden lassen. In der

Tab. 5. Tetrazol- und Benzonnitrilausbeute bei der Thermolyse von **2a** und **18** (Benzol, 100°C, Ausgangskonzentration jeweils 0.9789 mol/l)

Azid	% Benzonnitril	% Tetrazol	Benzonnitril/Tetrazol
2a	36	47	0.77
18	48	38	1.26

Tat sinkt die Ausbeute an Tetrazol **19** signifikant, wenn das *N*-deuterierte Azidoaziridin **18** in die Thermolysereaktion eingesetzt wird (s. Tab. 5).

3. Kinetische Untersuchungen der 3-Azidoaziridin-Thermolyse

Kinetische Daten der 3-Azidoaziridin-Thermolyse wurden mittels Ampullentechnik IR-spektrophotometrisch mit der 2100-cm^{-1} -Azidschwingung als Meßbande erhalten. Bei einer Anfangskonzentration von 0.04823 bzw. 0.4823 mol/l nahm die Konzentration von **2a** in Benzol bei 90.0°C exakt nach der 1. Ordnung ab mit k_1 -Werten von 3.39×10^{-4} bzw. $3.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, wobei die Reaktion bis 88 bzw. 86% Umsatz verfolgt wurde. Eine Zusammenfassung der Resultate bringt Tab. 6 mit den Daten der Thermolyse von **2a** in verschiedenen Lösungsmitteln, mit denen von **2a–d** und von **18** bei verschiedenen Temperaturen, dazu die Aktivierungsparameter der Zerfallsreaktionen.

Tab. 6. RG -Konstanten 1. Ordnung und Aktivierungsparameter der Thermolyse der 3-Azidoaziridine **2a–d** und **18** (Konzentration $\approx 0.0500 \text{ mol/l}$)

Azid	Solvens	Temp. (0°C)	$k_1 \times 10^4$ (s^{-1})	$E_A^a)$	$\Delta H^\ddagger^a)$	$\Delta S^\ddagger^b)$	$k_{\text{rel.}}^{80^\circ\text{C}}$
2a	Cyclohexan	90.0	1.75	27.6	26.9	-1	≈ 1.00
	Chlorbenzol	90.0	3.98				
	Benzol/ Ethanol (9:1)	90.0	4.33				
	Benzol	80.0	$1.11 \pm 0.01^{c)}$				
	Benzol	90.0	$3.39 \pm 0.04^{c)}$				
	Benzol	100.2	$9.22 \pm 0.04^{c)}$				
18	Benzol	80.0	$1.09 \pm 0.01^{c)}$	24.5	23.8	-9	1.86
	Benzol	90.0	$3.38 \pm 0.03^{c)}$				
	Benzol	100.0	$9.21 \pm 0.05^{c)}$				
2b	Benzol	70.0	0.755	24.1	23.4	-9	1.88
	Benzol	80.1	2.09				
	Benzol	89.9	5.39				
2c	Benzol	80.0	2.09	24.0	23.3	-9	2.31
	Benzol	90.0	5.20				
	Benzol	100.0	13.2				
2d	Benzol	69.9	0.905	24.0	23.3	-9	2.31
	Benzol	80.0	2.56				
	Benzol	90.0	6.56				

^{a)} In kcal/mol; Fehler $\pm 0.3 \text{ kcal/mol}$.

^{b)} Clausius; Fehler $\pm 3 \text{ Clausius}$.

^{c)} Mittelwert aus 3 Messungen.

Auf drei Punkte sei besonders hingewiesen:

a) Bei Zunahme der Lösungsmittelpolarität steigt die Zerfallskonstante von **2a** an, freilich nur in bescheidenen Grenzen. Die Logarithmen der k_1 -Werte für Cyclohexan, Benzol und Chlorbenzol lassen sich lediglich mit den entsprechenden E_T -Parametern der Lösungsmittelpolarität¹⁰⁾ korrelieren.

¹⁰⁾ C. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968); C. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

b) Ein kinetischer Wasserstoff-Deuterium-Isotopieeffekt für den Zerfall des Azids **2a** bzw. **18** ist nicht nachzuweisen. Das Verhältnis der RG -Konstanten k_H (**2a**)/ k_D (**18**) beträgt bei 80.0°C 1.02 ± 0.01 , bei 90.0°C 1.00 ± 0.01 und bei 100.0°C 1.00 ± 0.01 .

c) In den 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäure-ethylestern **2a** – **d** beeinflusst die elektronische Natur des Arylsubstituenten die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante. Die Logarithmen dieser Werte lassen sich einigermaßen mit den *Hammettschen* σ -Parametern korrelieren. Der Betrag der Reaktionskonstanten ρ (+0.8) macht aber deutlich, daß die beschleunigende Wirkung elektronenanziehender Substituenten nur mäßig ausgeprägt ist (siehe Abb. 1).

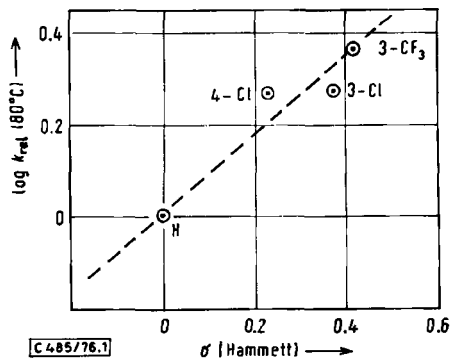


Abb. 1. Ordinate: Logarithmen der rel. Zerfallskonstanten der Azidoaziridine **2** bei 80°C ; Abszisse: Substituentenkonstanten nach *Hammett*

D. Diskussion

Die Tetrazolstruktur des 3-Azidoaziridin-Isomerisierungsproduktes **12** läßt erkennen, daß im Zuge dieser Umlagerung die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung im Heterocyclus **2** gebrochen wurde. Diese Aziridin-Azomethinylid-Ringspaltung wurde häufig beobachtet; sie gehört mit zu den bestuntersuchten Heterodreiringöffnungen^{11,12}). Wir postulieren daher das Azidoazomethinylid **20** als Zwischenstufe der Reaktion **2** \rightarrow **12**.

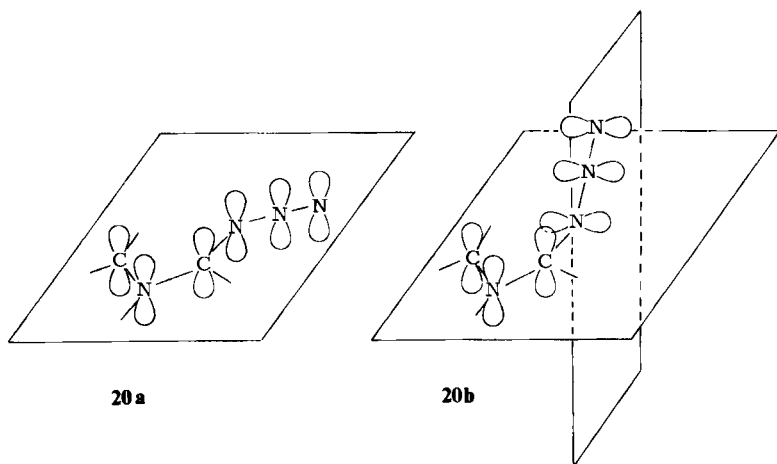
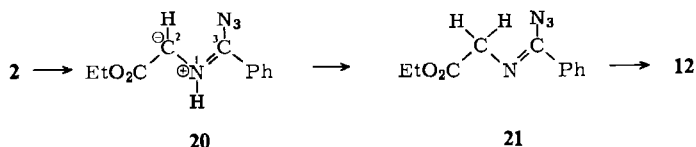
In **20** sind zwei 1,3-Dipole zu einer sechsgliedrigen Kette verknüpft. Es liegt nahe, solche Systeme als „1,6-Dipole“ zu bezeichnen. Diese sollten in ihrem π -Teil mit einem 1,3,5-Hexatrienyl-Dianion zu vergleichen sein, freilich nur unter der Voraussetzung, daß alle 6 „Dipolatome“, wie in **20a** angedeutet, in einer Ebene liegen. Welche energetische Beziehung zwischen **20b**, dem Konformeren mit orthogonaler Anordnung der beiden π -Allylsysteme der 1,3-Dipole, und **20a** besteht, ist noch offen.

Es ist sehr wenig wahrscheinlich, daß der Ringschluß zum Tetrazolgerüst vom Ylid **20** aus abläuft; denn diese Reaktion kann nicht von der Resonanzenergie des Tetrazols profitieren. Die Voraussetzung für eine rasche Fünfringbildung ist wohl erst gegeben, wenn **20** zum Imidazid **21** tautomerisiert. Isomerisierungen von Azomethinyliden zu Azomethinen sind nicht ohne Präzedenz. So berichteten *Campbell* über die thermische Umwandlung von 2,2-Diphenyl-3-methylaziridin zu Ethylimino-benzophenon¹³) und *Coleman* über

¹¹) J. A. Deyrup und W. A. Szabo, J. Org. Chem. **40**, 2048 (1975), und dort zitierte Lit.

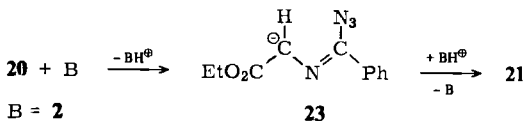
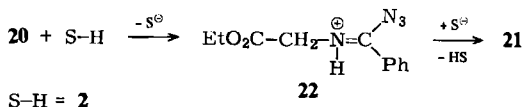
¹²) A. Padwa, D. Dean und T. Oine, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2822 (1975).

¹³) B. K. Campbell und K. N. Campbell, J. Org. Chem. **9**, 178 (1944).



die Bildung von Benzyliden-benzylamin aus *cis*-2,3-Diphenylaziridin¹⁴⁾. Eine Reihe 2,3-disubstituierter *N*-Phthalimido-aziridine ließ sich unter Wanderung des Phthalimidorestes in Imine isomerisieren, wobei Azomethinylide als Zwischenstufen angenommen wurden¹⁵⁾; die Autoren favorisieren einen intramolekularen Verschiebungsprozeß.

Wir halten einen solchen Chemismus im vorliegenden Fall für wenig wahrscheinlich. Das Ergebnis der Tab. 3, daß nämlich das Produktverhältnis Benzonitril/Tetrazol mit steigender Anfangskonzentration an Aziridinazid abnimmt, weist stark darauf hin, daß der Isomerisierungsschritt **20** → **21** nicht intramolekular ablaufen kann, sondern einem komplizierteren intermolekularen Mechanismus folgt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Zusatz protonenhaltiger oder schwach saurer Verbindungen zur Reaktionslösung die Geschwindigkeit der Wasserstoffverschiebung (und damit auch die Ausbeute an Benzonitril) nicht sonderlich beeinflusst (s. Tab. 4). Man darf aus dieser Tat-



¹⁴⁾ G. H. Coleman und G. P. Waugh, Proc. Iowa Acad. Sci. **40**, 115 (1935); G. H. Coleman und C. S. Nicholopoulos, ebenda **49**, 286 (1942) [C. A. **37**, 5707 (1943)].

¹⁵⁾ H. Person, A. Foucaud, K. Luanglath und C. Fayat, J. Org. Chem. **41**, 2141 (1976).

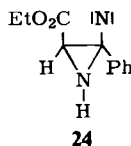
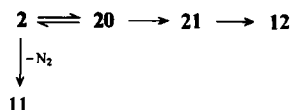
sache vielleicht schließen, daß der *RG*-bestimmende Schritt der Tautomerisierung weniger in der Protonierung des anionischen Zentrums C-2 im 1,3-Dipol **20** unter Ausbildung von **22** zu suchen ist, sondern in der Deprotonierung des Imonium-Wasserstoffs in **20** mit **23** als Zwischenstufe.

Die mangelnde Bereitschaft des Imonium-Protons zur innermolekularen Wanderung kann mit der orthogonalen Anordnung des σ -Orbitals der N-H-Bindung und dem p-Orbital des formal anionischen Zentrums C-2 im Azomethinylid **20** gedeutet werden. Bei Aufhebung der Orthogonalität durch innere Bewegung im 1,3-Dipol sollte die suprafaciale „least motion“-1,2-Verschiebung des Wasserstoffs als 4-Elektronenprozeß nach den *Woodward-Hoffmann-Regeln*¹⁶⁾ nur energetisch erschwert ablaufen dürfen.

Der letzte Reaktionsschritt **21** \rightarrow **12** erscheint mechanistisch weniger problematisch. Die Imidazid-Tetrazol-Cyclisierung – von *Reimlinger* als electrocyclischer Ringschluß erkannt und als „1,5-Dipolare Cyclisierung“ bezeichnet¹⁷⁾ – verläuft im Normalfall so rasch, daß sich Azido-azomethine auch bei tiefer Temperatur nicht isolieren lassen; die Geschwindigkeit der Tetrazolbildung hängt allerdings von der elektronischen Natur des am Azomethin-Stickstoff haftenden Substituenten ab. Vertreter dieser Stoffklasse ohne Cyclisierungsneigung sind durchaus bekannt^{18–20)}, die Substituentenabhängigkeit der Ringschlußreaktion ist durch eine sorgfältige theoretische Studie gut verstanden²¹⁾.

Der Mechanismus der Nitrilbildung läßt sich mit dem vorliegenden experimentellen Material wenn auch nicht völlig eindeutig fixieren, so doch stark einengen. Zwei Alternativen seien näher betrachtet (Schema IIa und IIb):

Schema IIa



Im Schema IIa entsteht das Nitril **11** direkt aus dem Azidoaziridin **2** über das Nitren **24** oder durch synchrone Fragmentierung. Dieser Mechanismus ist sofort zu verwerfen, wenn die Azidoaziridin-Azidoazomethinylid-Ringöffnung irreversibel abläuft; der fehlende kinetische Wasserstoff-Deuterium-Isotopie-Effekt für den Zerfall von **2a** und **18** (Tab. 6) bei gleichzeitiger massiver Verschiebung des Nitril/Tetrazol-Verhältnisses (Tab. 5) wäre so nicht deutbar. Läßt man Reversibilität zwischen **2** und **20** zu, dann ändert sich nichts Wesentliches. Der primäre kinetische Wasser-Deuterium-Isotopieeffekt der Reaktion **20** \rightarrow **21** sollte sich immer noch in unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der Konzentrationsabnahme von **2a** und **18** (wenn auch in verminderter Größe) bemerkbar machen. Die völlige Identität dieser *RG*-Konstanten spricht gegen Schema IIa.

¹⁶⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 782 (1969).

¹⁷⁾ H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **103**, 1900 (1970).

¹⁸⁾ W. Lwowski in S. Patai, *The Chemistry of the Azido Group*, S. 503 und dort zitierte Lit., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, Toronto 1971.

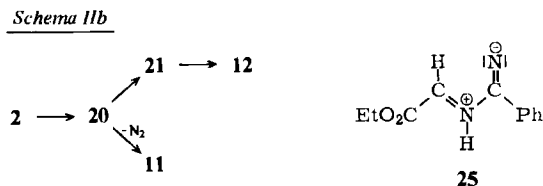
¹⁹⁾ M. Tisler, *Synthesis* **1973**, 123, und dort zitierte Lit.

²⁰⁾ R. N. Butler, *Chem. Ind. (London)* **1973**, 371, und dort zitierte Lit.

²¹⁾ L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy und M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1685 (1976).

Auf eine weitere Schwierigkeit sei hingewiesen: Der *RG*-bestimmende Schritt der Bruttoreaktion wird in IIa mitgeprägt von der Geschwindigkeit der Isomerisierung $20 \rightarrow 21$, die aber ihrerseits von der Konzentration an **2** abzuhängen scheint (Tab. 3). Ein solcher Chemismus ließe erwarten, daß **2** nach einem kinetischen Gesetz von höherer als der ersten Ordnung in **2** zerfällt. Dies entspricht indes nicht den experimentellen Befunden. Wir müssen allerdings einräumen, daß es nicht leicht ist vorherzusagen, in welcher Bandbreite das Schema IIa Abweichungen von der 1. Reaktionsordnung für die Azidabnahme erwarten läßt.

Widerspruchsfrei fügen sich unsere Ergebnisse hingegen in das Schema IIb, in dem die Azidoaziridin-Ringöffnung *RG*-bestimmend ist.



Neben den Wasserstoff-Deuterium-Isotopieeffekten (Tab. 5 und 6) entspricht auch die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten vom Arylsubstituenten in **2** (Tab. 6) diesem Chemismus; denn die Elektronenakzeptorqualität der 2- bzw. 3-ständigen Aziridinsubstituenten ist entscheidend für die Höhe der Energiebarriere der electrocyclischen Ringöffnung. Stickstoffverlust und Nitrilbildung erfolgen hier vom „1,6-Dipol“ **20** aus entweder über das nicht unattraktive Nitren **25** oder durch einen konzertierten Eliminierungsmechanismus. Kompliziertere Zerfallswege, etwa Cyclisierung von **20** zum 4,5-Dihydro-6-phenyl-1,2,3,5-tetrazin-4-carbonsäure-ethylester und dessen Fragmentierung zu den beobachteten Produkten, können allerdings nicht ausgeschlossen werden.

In summa ist festzuhalten, daß die azidspezifischen Reaktionen bei der thermischen Veränderung der 3-Azidoaziridine **2** — electrocyclischer Ringschluß zum Tetrazol und Stickstoffablösung — nicht direkt vom Heterocyclus, sondern aus einer aus dem Ethylenimin generierten Zwischenstufe ablaufen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Herrn U. Riedel danken wir für experimentelle Mithilfe, Herrn J. Harnisch für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

A. 3-Aryl-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1**)

1. *Aroylessigsäure-ethylester* (**3**): 4-Chlorbenzoylessigsäure-ethylester (**3b**), 3-Chlorbenzoylessigsäure-ethylester (**3c**) und 4-Methoxybenzoylessigsäure-ethylester (**3e**) wurden nach Literaturangaben synthetisiert²²⁾ und als Rohprodukte weiter verarbeitet. Analog erhielt man den (3-Trifluormethylbenzoyl)essigsäure-ethylester (**3d**) in einer Rohausb. von 42%.

2. *3-Aryl-5-isoxazolone* (**4**) wurden in Anlehnung an Literaturangaben²³⁾ aus den Estern **3** und Hydroxylaminhydrochlorid erhalten und mindestens durch Schmp. und NMR-Spektrum charakterisiert.

²²⁾ J. Clark und Z. Munawar, J. Chem. Soc. C 1971, 1945.

²³⁾ A. Hantzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 495 (1891).

3-(4-Chlorphenyl)-5-isoxazon (**4b**): Ausb. 46%, Nadeln vom Schmp. 152°C (aus Ethanol/Wasser 1:1). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): τ = 5.87 (s, CH₂), 2.47 und 2.18 (m, C₆H₄).

3-(3-Chlorphenyl)-5-isoxazon (**4c**): Ausb. 84%, farblose Kristalle, Schmp. 123–124°C (aus Ethanol/Wasser 1:1). – IR (KBr): 3060 (CH), 1808 (CO), 1785, 1552, 767, 684 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.20 (s, CH₂), 2.20–2.67 (m, C₆H₄). – MS (70 eV): m/e = 195 (M⁺).

C₉H₆ClNO₂ (195.6) Ber. C 55.26 H 3.09 N 7.16 Gef. C 55.49 H 3.20 N 7.33

3-(3-Trifluormethylphenyl)-5-isoxazon (**4d**): Ausb. 70%, farblose Nadeln, Schmp. 95–97°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3060 (CH), 1790 (CO), 1750, 1620, 721, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.22 (s, CH₂), 2.10–2.70 (m, C₆H₄). – MS (70 eV): m/e = 229 (M⁺).

C₁₀H₆F₃NO₂ (229.2) Ber. C 52.41 H 2.64 N 6.11 Gef. C 52.32 H 2.69 N 5.64

3-(4-Methoxyphenyl)-5-isoxazon (**4e**): Ausb. 33%, Nadeln, Schmp. 143–144°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.28 (s, CH₂), 6.15 (s, CH₃O), 2.43 und 3.08 (m, C₆H₄).

3. 3-Aryl-5-chlorisoxazole (**5**) erhielt man in Anlehnung an Literaturangaben⁷⁾ aus den Isoxazonen **4** mit Phosphoroxidtrichlorid und Triethylamin. Die Heterocyklen **5** wurden als Rohprodukte weiter verarbeitet.

4. 3-Aryl-5-ethoxyisoxazole (**6**) (*Allgemeine Vorschrift*)⁷⁾: 0.50 mol 3-Aryl-5-chlorisoxazol **5** wird in einer Natriumethylatlösung (aus 15.0 g Natrium und 660 ml wasserfreiem Ethanol) 30 min auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der feste Rückstand durch Kristallisation gereinigt. Die Isoxazole **6** wurden mindestens durch Schmp. und NMR-Spektrum charakterisiert.

3-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxyisoxazol (**6b**): Ausb. 67%, blaßgelbe Nadeln, Schmp. 89–91°C (aus Pentan). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.58 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.73 (q, J = 7.0 Hz, CH₂O), 4.55 (s, CH), 2.32 und 2.65 (m, C₆H₄).

3-(3-Chlorphenyl)-5-ethoxyisoxazol (**6c**): Ausb. 27% (bezogen auf **4c**), Schmp. 94–97°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3150, 2995, 1619, 1480, 1388, 1290, 1217, 1040, 1013, 789, 769, 714 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.53 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.68 (q, J = 7.0 Hz, CH₂O), 4.52 (s, CH), 2.26 bis 2.69 (m, C₆H₄). – MS (70 eV): m/e = 223 (M⁺).

C₁₁H₁₀ClNO₂ (223.7) Ber. C 59.07 H 4.51 N 6.26 Gef. C 58.95 H 4.55 N 6.20

5-Ethoxy-3-(3-trifluormethylphenyl)isoxazol (**6d**): Ausb. 78%, Schmp. 55–58°C (aus Pentan). – IR (KBr): 3060, 1610, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.53 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.70 (q, J = 7.0 Hz, CH₂O), 4.45 (s, CH), 1.83–2.80 (m, C₆H₄). – MS (70 eV): m/e = 257 (M⁺).

C₁₂H₁₀F₃NO₂ (257.2) Ber. C 56.04 H 3.92 N 5.45 Gef. C 56.23 H 3.96 N 6.04

5-Ethoxy-3-(4-methoxyphenyl)isoxazol (**6e**): Ausb. 57%, hellgelbe Kristalle, Schmp. 74–76°C (aus Pentan). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.61 (t, J = 7 Hz, CH₃), 6.23 (s, CH₃O), 5.80 (q, J = 7 Hz, CH₂O), 4.62 (s, CH), 2.40 und 3.23 (m, C₆H₄).

5. 3-Aryl-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1**) (*Allgemeine Vorschrift*)⁷⁾: 0.20 mol der Isoxazole **6** wurden in ca. 1.0 Liter Decalin 15 h unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der ölige Rückstand im Hochvak. destilliert (Ausbeuten, IR- und NMR-Daten siehe Tab. 1).

3-(4-Chlorphenyl)-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1b**): Farbloses Öl, Sdp. 122–125°C/10⁻³ Torr, erstarrt zu Kristallen vom Schmp. 56–57°C. – MS (70 eV): m/e = 223 (M⁺).

3-(3-Chlorphenyl)-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1c**): Gelbes Öl, Sdp. 127–130°C/10⁻³ Torr. – MS (70 eV): *m/e* = 223 (M⁺).

C₁₁H₁₀ClNO₂ (223.7) Ber. C 59.07 H 4.51 N 6.26

1b: Gef. C 59.12 H 4.63 N 6.08

1c: Gef. C 59.59 H 4.72 N 6.26

3-(3-Trifluormethylphenyl)-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1d**): Farbloses Öl, Sdp. 105 bis 108°C/10⁻³ Torr, erstarrte zu Kristallen vom Schmp. 44–46°C. – MS (70 eV): *m/e* = 257 (M⁺).

C₁₂H₁₀F₃NO₂ (257.2) Ber. C 56.04 H 3.92 N 5.45 Gef. C 55.93 H 3.93 N 5.95

3-(4-Methoxyphenyl)-2H-azirin-2-carbonsäure-ethylester (**1e**): Blaßgelbes Öl, Sdp. 130 bis 134°C/10⁻³ Torr.

C₁₂H₁₃NO₃ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 66.03 H 6.52 N 6.19

B. Darstellung der 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäure-ethylester 2

Allgemeine Vorschrift: Zu 70.0 mmol der Azirine **1** wurden im Eisbad 160 ml einer 0.850 M Lösung aus Stickstoffwasserstoffsäure in CCl₄ zugegeben und bei 0°C gehalten, bis im NMR der Reaktionslösung das Aziriringprotonensignal verschwunden war (Reaktionszeiten s. Tab. 2). Das Solvens wurde dann im Rotationsverdampfer aus einem 20°C-Bad abgezogen, das zurückbleibende Rohöl durch Tieftemperaturkristallisation gereinigt. Für **1e** brachte auch 5facher HN₃-Überschuß nach 240 h kein sichtbares Ergebnis (Ausbeuten, IR- und NMR-Daten s. auch Tab. 2).

3-Azido-3-phenylaziridin-2-carbonsäure-ethylester (**2a**): Ausb. 75%, farblose Kristalle, Schmp. 49–50°C (aus Pentan bei –78°C). – IR (KBr): 3270 (NH), 2980 (CH), 2100 (N₃), 1735 (CO), 1600 (Aromat.), 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.97 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 7.63 (d, *J* = 9.0 Hz, NH), 6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, CH), 6.03 (q, *J* = 7 Hz, CH₂O), 2.63 (s, C₆H₅); beim Schütteln mit D₂O verschwindet das d bei 7.63, das Signal bei 6.96 wird dann zum s. – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃, TMS-Standard; in Klammern die Aufspaltung der Signale im teilentkoppelten Spektrum): δ = 13.9 (q, CH₃), 42.4 (d, Aziridin-CH), 61.7 (t, CH₂), 62.7 (s, Aziridin-C), 127.7, 128.7 und 129.5 (jeweils d, *o*-, *m*-, *p*-C₆H₅) 133.1 (s, C₆H₅), 167.6 ppm (s, CO). – MS (70 eV): *m/e* = 190 (M⁺ – N₃).

C₁₁H₁₂N₄O₂ (232.2) Ber. C 56.89 H 5.21 N 24.12

Gef. C 57.26 H 5.32 N 24.12

Mol.-Masse 234 (osmometr. in Benzol)

2a und Pyridin: Im 0°C-Bad bereitete man eine Lösung von **2a** in Pyridin (0.04823 M) und brachte diese in einer 0.2-mm-Küvette in den Strahlengang eines IR-Spektrometers. Der Bereich zwischen 2500 und 1600 cm⁻¹ wurde jeweils nach 3 min vermessen. Dabei nahm die anfänglich scharfe Azidbande bei 2100 cm⁻¹ in der Intensität ab, gleichzeitig bildete sich ein neues Signal bei 2120 cm⁻¹. Diese Veränderung war begleitet vom Anwachsen einer Bande bei 1760 cm⁻¹ (C=N im Azirin). Setzte man der untersuchten Lösung Pyridiniumazid zu (aus Natriumazid und der äquimolaren Menge Schwefelsäure in Pyridin), so verstärkte sich die Intensität des Signals bei 2120 cm⁻¹.

3-Azido-3-(4-chlorphenyl)aziridin-2-carbonsäure-ethylester (**2b**): Ausb. 60%, farblose Nadeln, Schmp. 26–27°C (aus Pentan/Ether 2:1 bei –78°C). – IR (KBr): 3300 (NH), 2990 (CH), 2100 (N₃), 1725 (CO), 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.95 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 7.58 (d, *J* = 9.0 Hz, NH), 6.90 (d, *J* = 9.0 Hz, CH), 6.04 (q, *J* = 7 Hz, CH₂O), 2.75 (s, C₆H₄). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃, TMS-Standard, in Klammern die Aufspaltung der Signale im teilentkoppelten Spektrum):

$\delta = 13.9$ (q, CH₃), 42.3 (d, Aziridin-CH), 61.9 (t, CH₂), 62.9 (s, Aziridin-C), 128.9 (d), 129.1 (d), 129.8 (s), 135.5 (s) (Aromaten-C), 167.5 ppm (s, CO).

C₁₁H₁₁ClN₄O₂ (266.7) Ber. C 49.54 H 4.16 N 21.01
Gef. C 49.03 H 4.06 N 20.63
Mol.-Masse 265.5 (osmometr. in Benzol)

3-Azido-3-(3-chlorphenyl)aziridin-2-carbonsäure-ethylester (**2c**) war nur als nicht kristallisierendes Rohöl erhältlich. — IR (Film): 3270 (NH), 2115 (N₃), 1730 (CO), 1211, 1081, 790 und 694 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 8.87$ (t, $J = 7$ Hz, CH₃), 7.70 (breites s, NH), 6.92 (d, $J = 9$ Hz, CH), 5.96 (q, $J = 7$ Hz, CH₂O), 2.58–2.70 (m, C₆H₄).

3-Azido-3-(3-trifluormethylphenyl)aziridin-2-carbonsäure-ethylester (**2d**): Ausb. 68%, farblose Nadeln, Schmp. 62–63 °C (aus Pentan/Ether 2:1 bei –78 °C). — IR (KBr): 3250 (NH), 2120 (N₃), 1725 (CO), 1620 und 703 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 8.98$ (t, $J = 7$ Hz, CH₃), 7.47 (d, $J = 9.0$ Hz, NH), 6.80 (d, $J = 9.0$ Hz, CH), 6.02 (q, $J = 7$ Hz, CH₂O), 2.22–2.63 (m, C₆H₄). — MS (70 eV): $m/e = 257$ (M⁺ – HN₃).

C₁₂H₁₁F₃N₄O₂ (300.2) Ber. C 48.00 H 3.69 N 18.66 Gef. C 48.45 H 3.77 N 18.88

2-Azido-2,3-diphenylaziridin (**8**): Zu 6.76 g (35.0 mmol) 2,3-Diphenyl-2H-azirin²⁴⁾ in 10 ml CCl₄ gab man bei 0 °C an 5 aufeinander folgenden Tagen je 9.0 ml einer 0.85 M Lösung von HN₃ in CCl₄. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 12 d bei 0 °C waren im NMR keine Azirinsignale mehr sichtbar. Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Abdestillieren der flüchtigen Anteile im Hochvak. erbrachte **8** als gelbes Öl. — IR (Benzol): 3310 (NH), 2100 (N₃), 750 und 720 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 8.25$ (breites s, NH), 6.55 (breites s, CH), 2.55–3.10 (m, 2C₆H₅); beim Schütteln mit D₂O verschwindet das s bei 8.25 τ , das breite s bei 6.55 τ wird scharf. — MS (70 eV): $m/e = 194$ (M⁺ – N₃).

C₁₄H₁₂N₄ (236.3) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71
Gef. C 71.27 H 5.30 N 23.72
Mol.-Masse 233 (osmometr. in Benzol)

Der nämliche Ansatz lieferte mit fünffachem Überschuß an HN₃-Lösung das Diazid **9** oder **10** mit 85% Ausb. als farblose Nadeln vom Schmp. 91 °C (aus Ether). — IR (KBr): 3400 und 3350 (NH), 2130 (N₃), 1600, 708 und 696 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 8.32$ (s, NH₂), 5.70 (s, CH), 2.65–3.15 (m, 2C₆H₅).

C₁₄H₁₃N₇ (279.3) Ber. C 60.20 H 4.69 N 35.10
Gef. C 59.84 H 4.78 N 35.21
Mol.-Masse 289 (osmometr. in Aceton)

3-Phenyl-2H-azirin und HN₃: 11.7 g 3-Phenyl-2H-azirin (99.9 mmol) wurden mit einem fünffachen Überschuß an HN₃ in CCl₄ 20 d bei 0 °C gehalten. Neben etwas harzartigem Polymeren isolierte man nur Ausgangsmaterial.

C. Versuche mit 3-Azidoaziridinen

1. **2a** und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: 4.60 g **2a** (19.8 mmol) in 10 ml Ether wurden bei 0 °C mit einer etherischen Lösung von 4.60 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (20.0 mmol) vereint und anschließend mit 2.20 g Triethylamin (21.7 mmol) versetzt. Nach 5 min goß man das Gemisch auf Eiswasser, trennte die Etherphase ab, trocknete und entfernte das Lösungsmittel. Man erhielt 5.20 g (13.6 mmol, 68%) 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-phenyl-oxazol-4-carbonsäure-ethylester als gelbe Kri-

²⁴⁾ F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2077 (1967).

stallmasse vom Schmp. 167 °C (aus Essigester). — IR (KBr): 3080, 1705, 1625, 1540, 765 und 730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.67$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.67 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 1.10 (s), 1.77–2.07 (m) und 2.37–2.63 (m, Aromatensignale).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7$ (383.3) Ber. C 56.40 H 3.42 N 10.96 Gef. C 55.82 H 3.89 N 10.88

2. **2a** und *Trimethyloxonium-tetrafluorborat*: Zu 325 mg Trimethyloxonium-tetrafluorborat (2.20 mmol) in 50 ml Methylenchlorid spritzte man bei 0 °C eine Lösung von 500 mg **2a** (2.15 mmol) in 3.0 ml des gleichen Solvens. Nach 5 min hatten sich 47.1 ml Stickstoff gebildet (98%). Quantitative IR-Bestimmung zeigte 69% Benzonnitril im lösungsmittelfreien Rohöl.

3. *Thermolyse der 3-Azidoaziridine 2 (Allgemeine Vorschrift)*: 20.0 mmol **2** in 100 ml Benzol wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle 12 h im 80 °C-Bad gehalten, wobei sich etwas polymeres Material abschied. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, der ölige Rückstand durch präp. SC mit Cyclohexan/Ether (1:1) als Laufmittel in die Komponenten zerlegt (die Nitrile **11** liefen rascher als die Tetrazole **12**).

Aus **2a**: 54% Benzonnitril (**11a**). — 40% (*5-Phenyltetrazol-1-yl*)essigsäure-ethylester (**12a**), farbloses Öl, Sdp. 160–165 °C/ 10^{-3} Torr. — IR (Film): 2967, 1739, 1470, 1456, 1218, 1020, 780, 736 und 695 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.78$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.76 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 4.73 (s, CH_2), 2.20–2.68 (m, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/e = 232$ (100%, M^+), 218 (12), 190 (1), 159 (1), 149 (14), 131 (43), 118 (13), 104 (20), 90 (18).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (232.2) Ber. C 56.89 H 5.21 N 24.12 Gef. C 57.13 H 5.53 N 24.42

Unabhängige Synthese von 12a: Zu 14.6 g 5-Phenyltetrazol (99.9 mmol) in 300 ml wasserfreiem Ethanol gab man eine frisch bereitete äquimolare Menge von Natriumethylat und tropfte hierzu unter Rühren und Rückflußkochen 12.3 g Chloressigsäure-ethylester (100 mmol), hielt die Mischung weitere 12 h siedend, zog das Lösungsmittel ab und versetzte den Rückstand mit gleichen Teilen Wasser und Ether. Aus der organischen Phase erhielt man nach Trocknen und Abziehen des Ethers ein öliges Rohprodukt, nach NMR ein 20:80-Gemisch aus **12a** und (*5-Phenyltetrazol-2-yl*)essigsäure-ethylester (**13**), in einer Ausbeute von 12.1 g (52%). Die Trennung der Isomeren erfolgte durch präp. SC mit Cyclohexan/Ether (1:1) als Laufmittel; **13** wandert rascher und zeigte folgende Eigenschaften: Farblose Nadeln, Schmp. 81–82 °C (aus Pentan/Ether 1:2). — IR (KBr): 3000, 1745, 1610, 730 und 695 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.76$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.75 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 4.60 (s, CH_2), 1.67–1.94 und 2.38–2.68 (m, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/e = 232$ (38%, M^+), 204 (16, $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 131 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (232.2) Ber. C 56.89 H 5.21 N 24.12 Gef. C 57.16 H 5.32 N 24.09

Das zweite Isomere war identisch mit **12a**.

Aus **2b**: 56% 4-Chlorbenzonnitril (**11b**), farblose Nadeln vom Schmp. 89–91 °C (Lit.²⁵⁾ 92 °C). — 41% [*5-(4-Chlorphenyl)tetrazol-1-yl*]essigsäure-ethylester (**12b**), hellgelbes Öl, Sdp. 200 °C/ 10^{-3} Torr, das zu Kristallen vom Schmp. 48–49 °C erstarrte. — IR (KBr): 3050, 1750, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.78$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.82 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 4.79 (s, CH_2), 2.43 bis 2.61 (m, C_6H_4). — MS (70 eV): $m/e = 266$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (266.7) Ber. C 49.54 H 4.16 N 21.01 Gef. C 49.74 H 4.11 N 21.10

Aus **2d**: 52% 3-(Trifluormethyl)benzonnitril (**11d**), Sdp. 78 °C/ 15 Torr, erstarrt zu einer Kristallmasse vom Schmp. 23 °C. Die Identität von **11d** wurde durch IR-Vergleich mit unabhängig be-

²⁵⁾ A. Hantzsch und O. W. Schulze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 666 (1895).

reitetem Material²⁶⁾ gesichert. — 44% [*5*-(3-Trifluormethylphenyl)tetrazol-1-yl]essigsäure-ethylester (**12d**), farbloses Öl, Sdp. 150°C/10⁻³ Torr, das im Eisschrank erstarrte. — IR (KBr): 2950, 1740, 1610, 704 und 698 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.93 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 5.82 (q, *J* = 7 Hz, CH₂O), 4.68 (s, CH₂), 1.94–2.50 (m, C₆H₄). — MS (70 eV): *m/e* = 300 (M⁺).

C₁₂H₁₁F₃N₄O₂ (300.2) Ber. C 48.00 H 3.69 N 18.66 Gef. C 48.07 H 3.81 N 18.85

Die Thermolyse von **8** wurde ausgeführt, wie für **2** beschrieben. Nach Abziehen des Benzols zeigte das NMR des Rohöls, daß alles Ausgangsprodukt verschwunden war, während im IR eine kräftige Bande bei 2100 cm⁻¹ das Vorliegen einer Azidgruppe andeutete. Im Hochvak. ließen sich ca. 20% Benzonnitril aus dem Rohöl herausdestillieren. Die Umsetzung mit saurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung lieferte zu ca. 60% Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 235–238°C (IR-identisch mit authent. Material).

4. *Photolyse von 2*: Eine Lösung von 2.00 g **2a** (8.61 mmol) in 100 ml Benzol bestrahlte man im Pyrexgefäß mit einem Quecksilberhochdruckbrenner 72 h bei 10°C; hierbei entwickelten sich 194.7 ml Stickstoff (101%). Nach Entfernen des Lösungsmittels ließen sich aus dem Rohöl 0.75 g Benzonnitril (84%) herausdestillieren.

D. Versuche zum Mechanismus der 3-Azidoaziridin-Thermolyse

1. Quantitative Produktbestimmung

Den Gehalt der thermolysierten benzolischen Lösungen der Azidoaziridine an Arylnitril bestimmte man mittels IR-Spektroskopie. Als Meßbande diente das Nitrilsignal bei 2230 cm⁻¹. Zunächst wurde an Lösungen mit bekannter Konzentration an Arylnitril log *I*₀/*I* (*I* = Durchlässigkeit an der Bandenspitze, *I*₀ = Durchlässigkeit am Bandenrücken) ermittelt. Hierbei zeigte sich die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Mit Hilfe der Eichgeraden ließ sich dann der Nitriolgehalt der thermolysierten Lösungen leicht festlegen.

Der Tetrazolanteil ergab sich durch NMR-Integration; als Meßbande diente das Methylensingulett der Produkte **12**, die Methylgruppe von Toluol, das in definierter Menge der Meßlösung zugesetzt wurde, verwendete man als Integrationsstandard.

2. Kinetische Messungen

Die kinetische Erfassung des Azidoaziridin-Zerfalls gründete sich auf die sinkende Konzentration des Azids, die durch Verfolgung der infraroten Bande der asymm. Streckschwingung des Azidsystems bei 2100 cm⁻¹ quantitativ ermittelt wurde. Die Extinktionsmessung erfolgte in der 0.2-mm-Fixküvette des Perkin-Elmer-Spektrophotometers, Modell 125, mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang, durch Bestimmung der Durchlässigkeit an der Basis der Azidbande (*I*₀) und an der Bandenspitze (*I*). Auch hier war die Extinktion *E* = log (*I*₀/*I*) eine lineare Funktion der Azidkonzentration. 12–15 abgeschmolzene Ampullen mit 0.5–1.0 ml einer 0.04–0.06 M Aziridinazidlösung wurden für definierte Zeiten im Thermostatenbad (Temperaturschwankungen ±0.05°C) gehalten, sodann mit Eiswasser abgekühlt und im IR vermessen. Die aus dem Diagramm ln(*E*₀/*E*_{*t*}) (Ordinate) und Zeit *t* (Abszisse) ermittelte Steigung ergab die Zerfallskonstante 1. Ordnung (Umsatz 70–90%).

Zur Bestimmung von Aktivierungsenergien (*E*_A), Aktivierungsenthalpien (Δ*H*^{*}) und Aktivierungsentropien (Δ*S*^{*}) der Azidoaziridinthermolyse wurden die Zerfallskonstanten bei drei ver-

²⁶⁾ J. H. Brown, C. W. Suckling und W. B. Whalley, J. Chem. Soc. 1949, S. 95.

schiedenen Temperaturen gemessen und die Aktivierungsparameter nach Standardgleichungen²⁷⁾ errechnet.

3. Deuterierung von **2a**

3-Azido-3-phenyl-[1-D₁]aziridin-2-carbonsäure-ethylester (**18**) erhielt man aus **2a** in Benzollösung durch Zugabe der dreifachen Menge Deuteriumoxid (D-Gehalt 99.7%), kräftiges Vermischen der Phasen und Abtrennen der wäbr. Schicht. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt, die Benzollösung anschließend mit frisch geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Auf diese Weise erhaltenes **18** zeigte im NMR kein NH-Signal.

²⁷⁾ K. J. Laidler, Chemical Kinetics, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney 1965.