

Zur Isomerisierung einiger 3-Aryl-3-azido-1-halogenaziridin-2-carbonsäure-ethylester

Günter Szeimies* und Karl Mannhardt¹⁾

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

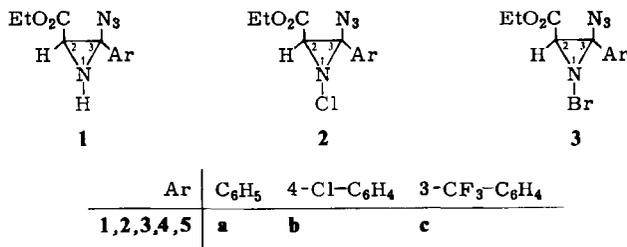
Eingegangen am 16. November 1976

Die Halogenierung von 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäure-ethylestern **1** mit *tert*-Butylhypochlorit oder -bromit führt zu (5-Aryltetrazol-1-yl)halogenessigsäureestern **4** oder **5**. Bei -60°C kann man die als Zwischenstufen auftretenden *N*-Halogenaziridine im NMR beobachten, die Kinetik ihrer Umlagerung zu den Tetrazolen läßt sich untersuchen. Geschwindigkeitsdaten und Halogenid-Austauschexperimente weisen auf einen ionischen Isomerisierungsprozeß.

The Isomerization of Some Ethyl 3-Aryl-3-azido-1-haloaziridine-2-carboxylates

The halogenation of ethyl 3-aryl-3-azidoaziridine-2-carboxylates **1** with *tert*-butylhypochlorite and -bromite leads to ethyl (5-aryltetrazol-1-yl)haloacetates **4** and **5**, respectively. At -60°C the intermediate *N*-haloaziridines can be observed by NMR, which permits to investigate the kinetics of their rearrangement to the tetrazoles. Rate data and halogen exchange experiments indicate an ionic isomerization process.

Die einfache Synthese einiger 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäure-ethylester **1**²⁾ machte es möglich, die Chemie dieser neuen Azidklasse intensiver zu studieren. Interessant schien uns besonders, ihr thermisches Verhalten weiter zu untersuchen, freilich an solchen Systemen, an denen die Azidoaziridin-Tetrazol-Isomerisierung²⁾ nicht mehr ablaufen sollte, d. h. an Modellen, in denen das Proton am Aziridinstickstoff durch einen anderen Substituenten ersetzt war. Da weder die Alkylierung noch die Acylierung von **1** gelangen²⁾, suchten wir durch Halogenierung der Aminfunktion im Heterocyclus **1** geeignete Derivate zu erhalten. Wir berichten im folgenden über Ergebnisse der Chlorierung und Bromierung von **1** und über mechanistische Aspekte der beobachteten Umlagerungsreaktion.

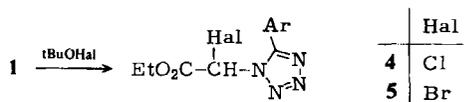


¹⁾ Aus der Dissertation K. Mannhardt, Univ. München 1976.

²⁾ G. Szeimies, K. Mannhardt und W. Mickler, Chem. Ber. 110, 2922 (1977), vorstehend.

Ergebnisse

Die Umsetzung der 3-Azidoaziridin-2-carbonsäureester **1** mit *tert*-Butylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C führte in rascher Reaktion zu den Tetrazolen **4**. Die Ausbeuten an **4** waren praktisch quantitativ, Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.



Die analytischen Daten und die spektroskopischen Eigenschaften der isolierten Verbindungen ließen keinen Spielraum für eine andere als die Tetrazolstruktur. *tert*-Butylhypobromit liefert mit **1** ganz analog die Tetrazole **5**.

Da kaum begründete Zweifel bestehen konnten, daß die *N*-Halogenazidoaziridine **2** bzw. **3** als Zwischenstufen der beobachteten Reaktion durchlaufen wurden, galt es die experimentellen Bedingungen zu finden, unter denen diese Verbindungen sichtbar zu machen waren. Dies gelang durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie. Die Umsetzung der Aziridine **1** mit *tert*-Butylhypohalogenit zu **2** bzw. **3** war in CD₂Cl₂ bei -78°C nach wenigen Minuten beendet. Das Aziridinringproton der Derivate **2** und **3** erschien im NMR jeweils als scharfes Singulett bei etwa $\tau = 6.55$, das gegenüber dem zum Dublett aufgespaltenen Signal des Ausgangsmaterials um ca. 0.4 ppm nach tiefem Feld verschoben war. Bei -60°C veränderte sich die Intensität dieser Bande nicht merklich; bei -40°C wurde mit zunehmender Zeit eine Verkleinerung des Peaks bei $\tau = 6.55$ sichtbar, gleichzeitig entstand jeweils eine neues Singulett im Bereich von $\tau = 3.0$, das dem Proton des exocyclischen Methinkohlenstoffs in den Tetrazolen **4** bzw. **5** zuzuordnen war.

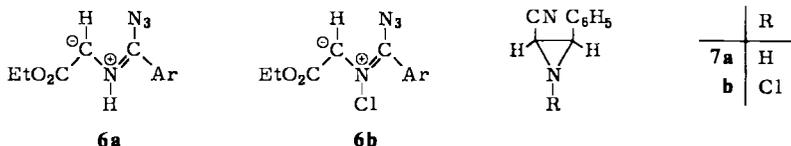
Einen weiteren Einblick in den Ablauf der Isomerisierung **2** → **4** vermittelte eine kinetische Studie dieser Reaktion. Als Funktion der Zeit gemessen wurde jeweils die Intensität des NMR-Signals des Aziridinringprotons in **2** bzw. **3** oder die des Methinprotons in den Tetrazolen **4** bzw. **5** bei etwa $\tau = 3.0$. Die Meßdaten ließen sich nach der 1. Reaktionsordnung auswerten. In Tab. 1 finden sich die *RG*-Konstanten k_1 für die Umlagerung von **2a** bei verschiedenen Temperaturen und die sich daraus ergebenden Aktivierungsparameter, ferner die k_1 -Werte bei -37.2°C für die Umwandlung von **2b**, **2c** und **3a**.

Auf einige Punkte sei besonders hingewiesen:

a) Die Aktivierungsschwelle der Umlagerung von **2a** in das Tetrazol **4a** ist mit 17 kcal/mol um gut 10 kcal/mol niedriger als die für die thermische Veränderung des nicht halogenierten Aziridins **1a**, das zu ca. 50% das entsprechende halogenfreie Tetrazol ergab²⁾. Auf -37.2°C extrapoliert entspricht dies einem Verhältnis der *RG*-Konstanten $k(1a)/k(2a)$ von 1:170000000. Dieses Ergebnis macht es sehr unwahrscheinlich, daß die Tetrazolbildung aus **1a** und die aus **2a** nach dem gleichen Mechanismus ablaufen.

Ein gemeinsamer Chemismus wäre nur aufrechtzuerhalten, wenn ein Chloratom als Substituent am Aziridinstickstoff die Energie der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in diesem Heterocyclyus um etwa 10 kcal/mol schwächte oder wenn das Azomethinylid **6b** durch die Halogensubstitution

gegenüber **6a** ca. 10 kcal/mol an Bindungsenergie gewönne. Wir halten beides für nicht zutreffend. Nach *Huisgen* und Mitarbeitern³⁾ liegt die Energie des 1-(4-Methoxyphenyl)aziridin-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters knapp 10 kcal/mol unter der des dazugehörigen Azomethinylids. Als Konsequenz hieraus ist es dann nicht unvernünftig zu erwarten, daß bei einem ähnlich substituierten Aziridin nach der Halogenierung des Ringstickstoffs das entsprechende Azomethinylid im Gleichgewicht sichtbar werden sollte. Wir haben uns am 1-Chlor-*cis*-3-phenylaziridin-2-carbonitril (**7b**) von der Unhaltbarkeit einer solchen Hypothese überzeugen können. Diese kristalline, einheitliche Verbindung ist bei 60°C thermisch stabil, die spektroskopischen Daten sind nur mit der Aziridinstruktur vereinbar.



b) Es ist bemerkenswert, daß sich das *N*-Brom-azidoaziridin **3a** 63mal rascher in das Tetrazol umlagert als das *N*-Chlorderivat **2a**. Dieses Geschwindigkeitsverhältnis entspricht etwa dem, das bei der Ionisierung der Halogen-Kohlenstoff-Bindung beobachtet wurde⁴⁾. Es kann als Hinweis dafür aufgefaßt werden, daß im *RG*-bestimmenden Schritt der vorliegenden Umlagerung ein Halogenidanion freigesetzt wird.

c) Nahrung findet diese Idee in der Abhängigkeit der *RG*-Konstanten in **2** vom Arylsubstituenten. Das Modell **2c** mit der Trifluormethylgruppe als Elektronenakzeptor reagiert deutlich langsamer als **2a**; offensichtlich hat der Arylrest im Übergangszustand eine positive Teilladung zu stabilisieren.

Tab. 1. *RG*-Konstanten und Aktivierungsparameter der *N*-Halogen-azidoaziridin-Tetrazol-Isomerisierung in CD₂Cl₂

Aziridin	Temp. (°C)	$k_1 \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	E_A ^{a)}	ΔH^\ddagger ^{a)}	ΔS^\ddagger ^{b)}
2a ^{c)}	-37.2	6.3			
	-28.7	29			
	-17.3	110			
2a ^{d)}	-37.2	6.3			
	-27.2	27	17	16	-8
	-17.2	104			
2b ^{d)}	-37.2	6.4			
2c ^{d)}	-37.2	3.6			
3a ^{d)}	-37.2	400			

^{a)} In kcal/mol.

^{b)} Clausius.

^{c)} Tetrazolprotonsignal als Meßbande.

^{d)} Aziridinprotonsignal als Meßbande.

³⁾ *H. Hermann, R. Huisgen und H. Mäder, J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1779 (1971).

⁴⁾ *tert*-Butylbromid solvolysiert (80proz. Ethanol, 25°C) 39mal rascher als *tert*-Butylchlorid; *A. Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions*, S. 82, McGraw-Hill Book Company, New York, San Francisco, Toronto, London 1962.

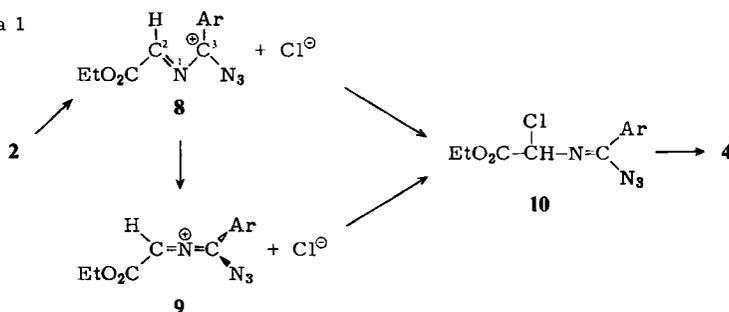
Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen gaben zu zwei weiteren Experimenten Anlaß, die den Mechanismus der *N*-Halogenazidoaziridin-Tetrazol-Umlagerung klären halfen. In einem Kreuzungsversuch wurden äquimolare Mengen der Aziridine **2b** und **3a** gleichzeitig im Gemisch bei -37°C zur Reaktion gebracht. Aufgrund des hohen Geschwindigkeitsverhältnisses $k(\mathbf{3a})/k(\mathbf{2b})$ von 62.5 durfte man erwarten, daß denkbare Kreuzungsprodukte nur in geringer Ausbeute sichtbar werden sollten. Dies bestätigte sich im Experiment. Es entstanden die vier Tetrazole **4a**, **4b**, **5a** und **5b** im Verhältnis $(1.0 \pm 0.3) : (49 \pm 3) : (49 \pm 3) : (1.0 \pm 0.3)$. Dieses Ergebnis erhielt man durch Integration der NMR-Signale für die Protonen am jeweils exocyclischen Methinkohlenstoff der entsprechenden Tetrazole, die unterschiedliche chemische Verschiebungen aufwiesen. Mit diesem Versuch scheint gesichert, daß die vorliegende Umlagerung durch Dissoziation der Stickstoff-Halogenbindung zustande kommt. Daß hierbei Halogenid-anionen freigesetzt werden, zeigt das folgende Experiment: Ließ man das *N*-Bromazidoaziridin **3a** bei -37°C in Gegenwart von Tetraethylammoniumchlorid reagieren, so erhielt man neben dem Tetrazol **5a** auch das chlorhaltige **4a**.

Schlüssig sind diese Austauschexperimente allerdings nur dann, wenn sichergestellt werden kann, daß der Halogenwechsel im Zuge der Umlagerung und nicht etwa vor begonnener oder nach vollendeter Reaktion eingetreten war. Beim nur bescheidenen cross-over-Anteil des ersten Experimentes können wir in der Tat eine nur in geringem Ausmaß abgelaufene Isomerisierung $\mathbf{3a} + \mathbf{2b} \rightarrow \mathbf{2a} + \mathbf{3b}$ nicht mit Sicherheit ausschließen. Für das zweite Experiment, bei dem unter den gewählten Bedingungen 28% an Chlortetrazol **4a** entstanden waren, ließ sich während der Umlagerung durch NMR kein **2a** nachweisen. Der zeitliche Ablauf des Anwachsens der Tetrazolsignale von **4a** und **5a** im NMR machte es zudem gänzlich unwahrscheinlich, daß sich das Chlortetrazol **4a** aus **2a** gebildet haben konnte. Sichtbar wurde nämlich anfangs ganz vorwiegend **4a**, erst später erreichte die Intensität des zu **5a** gehörigen NMR-Signals diejenige von **4a** und überholte sie schließlich. Da **3a** gut 60mal rascher als **2a** abreagiert (s. Tab. 1), ist dieses Ergebnis nur mit einem intermolekular-anionischen Verlauf der Halogenwanderung zu verstehen. Während bei Raumtemperatur das Tetrazol **5a** in Methylenechlorid mit Tetraethylammoniumchlorid zu **4a** reagiert, konnte bei -37°C kein signifikanter Halogenaustausch festgestellt werden.

Diskussion

Das experimentelle Material zur *N*-Halogen-azidoaziridin-Tetrazol-Umlagerung begünstigt einen ionischen Isomerisierungsmechanismus (Schema I).

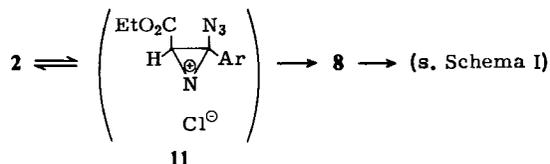
Schema 1



Die Ringöffnung von *N*-Halogenaziridinen unter Sprengung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreiringbindung stellt kein Novum dar. *Gassman* und Mitarbeiter⁵⁾ haben zeigen können, daß *N*-Chlorethylenimin und eine Reihe 2- und 3-ständig methyl-substituierter Vertreter in Wasser oder Methanol unter Chloridaustritt solvolyisieren. Dabei soll die Lösung der Stickstoff-Chlor-Bindung synchron mit der Ringöffnung ablaufen; nur unter dieser Voraussetzung ließ sich der massive Einfluß von Methylgruppen auf die *RG*-Konstanten der Solvolysereaktion deuten.

Auch unsere experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Prozeß **2** → **8** concertiert abläuft. Das zeigt ein Vergleich des reaktiven Verhaltens von **2a** mit 1-Chlor-*cis*-3-phenylaziridin-2-carbonitril (**7b**), das – wie bereits erwähnt – bei 60°C in Methylencchlorid keine Tendenz zur ionischen Ringöffnung erkennen läßt. Da sich die Carbonester- und die Carbonitrilgruppe in ihren elektronischen Eigenschaften als Substituenten am Aziridin nur geringfügig unterscheiden sollten, muß die hohe Reaktivität von **2a** dem Azidorest angelastet werden. Dieser aber kann seine *RG*-steigernde Potenz durch Elektronendonation am besten dann ausüben, wenn sich im ionischen Umlagerungsprozeß die Elektronenlücke am Nachbarkohlenstoffatom (C-3) aufzut. C-3 muß daher im Übergangszustand des *RG*-bestimmenden Schrittes eine positive Teilladung tragen.

Eine Alternative zum Synchronprozeß zwischen Halogenidaustritt und Ringöffnung würde eine rasche, reversible Ionisation von **2** zum Ionenpaar **11** darstellen, das nachgeschaltet im *RG*-bestimmenden Akt die Dreiringbindung löst. Wenn man **11** als inneres Ionenpaar auffaßt,



dann läßt sich diese Möglichkeit nicht leicht widerlegen. Die hohe Inversionsbarriere der *N*-Halogenaziridine^{6,7)} stellt ein gutes, aber nicht ausschließendes Argument gegen **11** dar; denn im Ionenpaar **11** dürfte das Chloridanion kaum in der Ringebene liegen, seine invertierende Wanderung könnte energetisch ebenfalls kostspielig sein.

Während wir im Schema I die synchrone ionische Ringöffnung **2** → **8** favorisieren, bleibt ein wichtiger Punkt ungeklärt. Wir vermögen nicht zu entscheiden, ob das Chloridanion mit dem Azaallylkation **8** zum Imidazid kombiniert oder ob **8** zuerst zum Azaalleniumion **9** isomerisiert und sich dann mit dem Halogenid zu **10** vereinigt. Die abschließende Imidazid-Tetrazol-Cyclisierung erscheint mechanistisch wenig problematisch^{8,9)}.

RG-Konstanten und Energiebarrieren dieser Valenzisomerisierung sind bisher nur in bescheidenem Umfang bestimmt worden^{8,9)}. Aus dem vorliegenden kinetischen Material kann man einen oberen Schwellenwert für die Aktivierungsenergie der Ringschluß-

⁵⁾ P. G. Gassmann, D. K. Dygos und J. E. Trent, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2084 (1970).

⁶⁾ J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forschr. **15**, 311 (1970).

⁷⁾ A. Rauk, L. C. Allen und K. Mislow, Angew. Chem. **82**, 453 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 400 (1970), und dort zitierte Lit.

⁸⁾ M. Tisler, Synthesis **1973**, 123, und dort zitierte Lit.

⁹⁾ R. N. Butler, Chem. Ind. (London) **1973**, 371, und dort zitierte Lit.

reaktion **10** → **4** angeben. Da die *RG*-Konstante für die Konzentrationsabnahme von **2a** identisch war mit derjenigen der Bildung von **4a** (s. Tab. 1), müssen alle dazwischenliegenden Prozesse erheblich rascher ablaufen. Der Aktivierungsberg von **10** nach **4** ist demnach niedriger als 17 kcal/mol.

Die ausgeprägte Fähigkeit der Azidgruppe, ein nachbarständiges Carbeniumionenzentrum zu stabilisieren, ist vermutlich auf die Elektronendonorkwirkung des freien Elektronenpaares am inneren Azidstickstoff zurückzuführen. Sie ist freilich schon in früheren Arbeiten sichtbar geworden. So gründet sich wohl die Stabilität der von *Balli* erschlossenen Azidiniumsalze¹⁰⁾ auf dieses Phänomen. In gleicher Weise deutet der Wert von -0.54 für den *Brownschen* σ_p^+ -Parameter des Azidrestes darauf hin, daß dieser Substituent bei der elektrophilen aromatischen Substitution eine positive Ladung wirkungsvoll zu stabilisieren vermag¹¹⁾.

Wir danken Fräulein *M. Schneider* für wertvolle Mitarbeit an einigen Experimenten. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* leisteten finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der (5-Aryltetrazol-1-yl)halogenessigsäure-ethylester (**4** bzw. **5**)

Allgemeine Vorschrift: 6.00 mmol *tert*-Butylhypochlorit¹²⁾ oder -hypobromit¹³⁾ wurden zur eisgekühlten Lösung von 5.00 mmol 3-Aryl-3-azidoaziridin-2-carbonsäure-ethylester **1**²⁾ in 10 ml CCl_4 gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 h entfernte man das Lösungsmittel und reinigte den Rückstand durch Kristallisation.

Chlor[5-phenyltetrazol-1-yl]essigsäure-ethylester (4a): Ausb. 99%, farblose Nadeln vom Schmp. 100–102°C (aus Ether). – IR (KBr): 2980, 1755, 1470, 1390, 1360, 1295, 1210, 1015, 873, 795, 775, 729 und 695 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\tau = 8.77$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.73 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3.15 (s, CH), 2.03–2.58 (m, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 266$ (61%, M^+), 77 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (266.7) Ber. C 49.54 H 4.16 N 21.01 Gef. C 49.67 H 4.09 N 20.93

Chlor[5-(4-chlorphenyl)tetrazol-1-yl]essigsäure-ethylester (4b): Ausb. 80%, farblose Kristalle, Schmp. 88–89°C (aus Pentan/Ether 1:1). – IR (KBr): 3020, 1750, 1605, 1470, 1270, 1090, 1010, 840, 824, 747 und 696 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\tau = 8.78$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.76 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3.09 (s, CH), 2.31–2.53 (m, C_6H_4). – MS (70 eV): $m/e = 302$ (M^+ ; ³⁷Cl, ³⁵Cl), 300 (M^+ ; ³⁵Cl, ³⁵Cl), 199 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$ (301.1) Ber. C 43.88 H 3.35 N 18.61 Gef. C 43.73 H 3.32 N 18.37

Chlor[5-(3-trifluormethylphenyl)tetrazol-1-yl]essigsäure-ethylester (4c) erhielt man als farbloses Öl, das im Hochvak. vom Lösungsmittel befreit wurde und in einer Ausb. von 97% anfiel. – IR (Film): 2985, 1760, 1440, 1390, 1320, 1260, 1170, 1130, 1015, 806 und 699 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): $\tau = 8.80$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.78 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3.05 (s, CH), 1.83–2.48 (m, C_6H_4). – MS (70 eV): $m/e = 334$ (32%, M^+), 306 (4%, $\text{M}^+ - \text{N}_2$), 171 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_4\text{O}_2$ (334.7) Ber. C 43.06 H 3.01 N 16.74 Gef. C 43.25 H 3.22 N 16.55

¹⁰⁾ *H. Balli* und *F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1 (1961); *H. Balli*, ebenda **647**, 11 (1961).

¹¹⁾ *M. E. C. Biffin*, *J. Miller* und *D. B. Paul*, *The Chemistry of the Azido Group* (*S. Patai*, Herausgeber), S. 203ff, und dort zitierte Lit., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, Toronto 1971.

¹²⁾ *H. M. Teeter* und *E. W. Bell*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **IV**, 125 (1963); *M. J. Mintz* und *C. Walling*, ebenda **V**, 184 (1973).

¹³⁾ *C. Walling* und *A. Padwa*, *J. Org. Chem.* **27**, 2976 (1962).

Brom(5-phenyltetrazol-1-yl)essigsäure-ethylester (5a): Ausb. 86%, farblose Kristalle vom Schmp. 89–90°C (aus Ether). — IR (KBr): 3000, 1755, 1470, 1390, 1360, 1345, 1280, 1182, 1020, 866, 777, 758, 735 und 695 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.78$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.72 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3.03 (s, CH), 2.03–2.65 (m, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/e = 312$ (M^+ , ^{81}Br), 310 (M^+ , ^{79}Br).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_4\text{O}_2$ (311.1) Ber. C 42.46 H 3.56 N 18.01 Gef. C 42.66 H 3.60 N 17.58

Brom[5-(4-chlorphenyl)tetrazol-1-yl]essigsäure-ethylester (5b): Ausb. 87%, farblose Nadeln vom Schmp. 87–88°C (aus Ether). — IR (KBr): 2970, 1755, 1605, 1470, 1425, 1250, 1185, 1095, 1010, 870, 840, 782 und 751 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.73$ (t, $J = 7$ Hz, CH_3), 5.70 (q, $J = 7$ Hz, CH_2O), 2.93 (s, CH), 2.09–2.57 (m, C_6H_4). — MS (70 eV): $m/e = 346$ (M^+ ; ^{35}Cl , ^{81}Br).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrClN}_4\text{O}_2$ (345.6) Ber. C 38.23 H 2.92 N 16.21 Gef. C 38.71 H 2.91 N 16.05

2. Zur Erzeugung der 3-Aryl-3-azido-1-halogenaziridin-2-carbonsäure-ethylester bei tiefer Temperatur

Zu 0.50 mmol der Azidoaziridine **1**, gelöst in 0.50 ml CD_2Cl_2 und im NMR-Rohr auf -78°C gekühlt, spritzte man 0.60 mmol *tert*-Butylhypochlorit oder -hypobromit und vermischte die Komponenten sorgfältig. Nach einer Reaktionszeit von 3 min wurde von dieser Lösung bei -60°C ein NMR-Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen der *tert*-Butylgruppe beobachtete man in allen Fällen bei $\tau = 6.55 \pm 0.1$ ein scharfes Singulett, das dem Aziridinringproton von **2** oder **3** zugeordnet wurde. Das Dublett des Aziridinprotons im Ausgangsprodukt **1** war nicht mehr vorhanden. Die so erzeugten Lösungen der 3-Aryl-3-azido-1-bromaziridin-2-carbonsäure-ethylester (**3**) oder 3-Aryl-3-azido-1-chloraziridin-2-carbonsäure-ethylester (**2**) veränderten ihr NMR-Spektrum bei -60°C im Verlauf von 2 h nicht signifikant. Bei -40°C ließ sich für die Modelle **2** eine langsame, für **3** eine raschere Intensitätsabnahme des 6.55- τ -Singuletts erkennen, die begleitet war von der Ausbildung eines neuen Singuletts bei etwa $\tau = 3.0$, verursacht von den Tetrazolen **4** bzw. **5**.

3. Zur Messung der RG-Konstanten für die Umlagerung von **2** bzw. **3** nach **4** bzw. **5**

Die entsprechend der oben angegebenen Vorschrift im NMR-Röhrchen erzeugten Lösungen der *N*-Halogenaziridine **2** und **3** in CD_2Cl_2 wurden mit 0.10 μl Methylchlorid versetzt und abgeschmolzen. Sie wurden dann für definierte Zeiten in das Kühlbad eines Ultrakryostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0.1^\circ\text{C}$) bei den in Tab. 1 angegebenen Temperaturen eingebracht, anschließend auf -78°C gekühlt und im NMR bei -60°C vermessen. Als Meßbande diente entweder das Signal des Aziridinringprotons um $\tau = 6.55$ oder das des entsprechenden Tetrazols nahe bei $\tau = 3.0$, deren Intensitäten jeweils zusammen mit der des Standards (Methylchlorid) durch Maschinenintegration quantitativ bestimmt wurden. Die Meßpunkte ließen sich nach der 1. Reaktionsordnung auswerten.

4. Kreuzungs- und Austauschversuche

a) *Gemeinsam durchgeführte Umlagerung von **2b** und **3a***: Aus 133 mg **1b** (0.500 mmol) und 54.3 mg *tert*-Butylhypochlorit (0.500 mmol) bereitete man bei -60°C , wie oben beschrieben, eine Lösung von 3-Azido-1-chlor-3-(4-chlorphenyl)-aziridin-2-carbonsäure-ethylester (**2b**) in 0.15 ml CD_2Cl_2 und ganz entsprechend aus 116 mg **1a** (0.500 mmol) eine solche von 3-Azido-1-brom-3-phenylaziridin-2-carbonsäure-ethylester (**3a**) im gleichen Lösungsmittel. Nach Vereinigen der beiden Lösungen und Durchmischen ließ man die Umlagerung im -37°C -Bad ablaufen. Man entfernte anschließend alle flüchtigen Anteile im Hochvak., löste den Rückstand in 0.5 ml CDCl_3 und nahm ein NMR-Spektrum auf. In dem für die halogenierten Tetrazole charakteristischen Bereich waren 4 Signale von paarweise vergleichbarer Intensität zu beobachten, und zwar für **4a** bei $\tau = 3.00$, für **4b** bei 2.95, für **5a** bei 2.92 und für **5b** bei 2.85 mit Intensitäts-

verhältnissen von $(1.0 \pm 0.3):(49 \pm 3):(49 \pm 3):(1.0 \pm 0.3)$ (durch Integration). Bei Zusatz geringer Mengen von **4a** und **5b** zur Reaktionslösung wuchsen die Intensitäten der Signale bei $\tau = 3.00$ und 2.85 .

b) *Umlagerung von 3a in Gegenwart von Tetraethylammoniumchlorid*: 116 mg des Azidoaziridins **1a** wurden in 0.3 ml CD_2Cl_2 bei -60°C mit 76.5 mg *tert*-Butylhypobromit (0.50 mmol) zum 3-Azido-1-brom-3-phenylaziridin-2-carbonsäure-ethylester (**3a**) bromiert. Hierzu spritzte man 0.3 ml einer bei -60°C gesättigten Lösung von Tetraethylammoniumchlorid in CD_2Cl_2 und verfolgte die Reaktion im NMR-Spektrometer bei -37°C . In der Anfangsphase der Umlagerung entstand stark bevorzugt das Signal bei $\tau = 3.00$, charakteristisch für **4a**, im weiteren Verlauf wuchs der Peak bei $\tau = 2.92$ für **5a** bis zur gleichen Höhe an und wurde schließlich annähernd doppelt intensiv. Die NMR-Integration lieferte am Ende der Reaktion ein **4a**:**5a**-Verhältnis von 1.0:2.6.

In einem weiteren Experiment wurde zu einer Lösung von 0.5 mmol des Bromtetrazols **5a** in 0.25 ml CD_2Cl_2 das gleiche Volumen einer bei -40°C gesättigten Lösung von Tetraethylammoniumchlorid im nämlichen Lösungsmittel gegeben. Diese Mischung zeigte nach 2 h bei -37°C im NMR nur das Signal des Bromtetrazols **5a** bei $\tau = 2.92$.

5. 1-Chlor-cis-3-phenylaziridin-2-carbonitril (**7b**)

a) *cis-3-Phenylaziridin-2-carbonitril (7a)*: Zu einer Lösung von 28.9 g 2,3-Dibrom-3-phenylpropionitril (0.100 mol) in 1.5 l Ethanol tropfte man langsam 2.0 l einer gesättigten ethanolischen Ammoniaklösung und leitete anschließend bis zur Sättigung Ammoniak ein. Nach einer Reaktionszeit von 3 d bei Raumtemp. zog man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und extrahierte den Rückstand mit Ether. Beim Einengen der Etherphase erhielt man 12.2 g (85%) **7a** als farblose Kristalle vom Schmp. $107-108^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 3245 (NH), 3050 (CH), 2235 (CN), weitere starke Banden bei 1500, 1450, 1215, 1175, 866, 829, 779, 748 und 697 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.33$ (breites s, NH), 6.93–7.93 (breites m, Aziridin-H), 6.33–6.81 (breites m, Aziridin-H), 2.63 (s, C_6H_5); Zusatz von D_2O : Signal bei 8.33 verschwindet; AB-System bei 7.29 (HC–CN) und 6.68 (HC–Ph), $J = 6.0\text{ Hz}$. — MS (70 eV): $m/e = 144$ (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2$ (144.2) Ber. C 74.97 H 5.95 N 19.43 Gef. C 74.38 H 5.51 N 19.68

b) *Chlorierung von 7a*: Zu 1.44 g **7a** (10.0 mmol) in 20 ml Chloroform tropfte man unter Eisbadkühlung 1.10 g *tert*-Butylhypochlorit (10.1 mmol). Nach 2 h entfernte man die flüchtigen Anteile i. Vak. aus einem 60° -Bad. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrte beim Abkühlen zu gelben Kristallen vom Schmp. 102°C (Zers.). Ausb. 1.75 g (98%) **7b**. — IR (KBr): 3030, 2240, 1497, 1453, 1026, 769, 704 und 697 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.82$ und 6.30 (AB-System, $J = 7.5\text{ Hz}$, HC–CN und HC–Ph), 2.68 (s, C_6H_5).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_2$ (178.6) Ber. C 60.52 H 3.95 N 15.68 Gef. C 60.40 H 4.15 N 15.47

Eine in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzene Lösung von 100 mg **7b** in 0.4 ml CD_2Cl_2 zeigte nach einer Verweilzeit von 2 h im 60° -Bad nur NMR-Signale von **7b**.

[486/76]