

Reaktion von Tetrachlorocyclopropen mit Azid

Eckehard V. Dehmlow* und Naser-ud-Din¹⁾

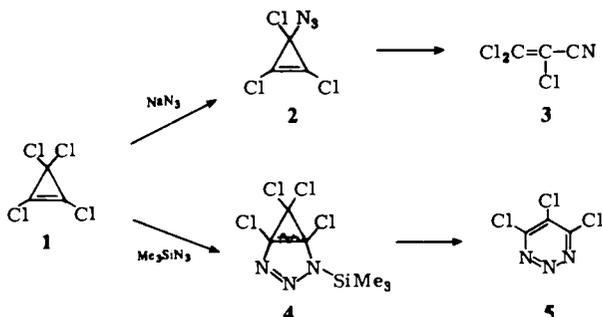
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 28. Oktober 1980

Reaction between Tetrachlorocyclopropene and Azide

Tetrachlorocyclopropene (**1**) reacts with sodium azide to yield 1,2,3-trichlorocyclopropenyl azide (**2**), a very labile product which is transformed into trichloroacrylonitrile (**3**) with evolution of nitrogen.

Vor kurzem berichteten *Gompper* und *Schönafinger*²⁾ über die Bildung von 4,5,6-Trichlor-1,2,3-triazin (**5**) aus Tetrachlorocyclopropen (**1**) und Trimethylsilylazid, wobei als mögliche Zwischenstufen u. a. **2** und **4** diskutiert wurden.



In Fortführung früherer Versuche über die Reaktivität von **1**³⁾ setzten wir diese Verbindung mit Natriumazid in THF bei Raumtemperatur um. IR-spektroskopisch konnte die langsame Bildung zweier neuer Substanzen beobachtet werden, eines Azids und eines Nitrils. Das Azid verschwand beim längeren Stehenlassen. Destillation des Rohgemisches bei 0.2 Torr und Raumtemperatur lieferte ein Gemisch von viel Nitril und wenig Azid, das bei kurzem Erwärmen unter Stickstoffentwicklung in reines Nitril überging. Die Identifizierung des Nitrils als **3** erfolgte über das Massenspektrum und durch Vergleich mit einer authentischen Probe, die aus dem entsprechenden Amid mit P_2O_5 erhalten wurde. Die nicht rein isolierbare Vorstufe muß dann **2** sein.

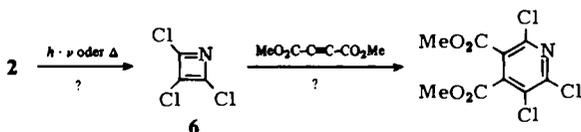
Die bei Raumtemperatur sehr langsame Reaktion (50 h, 51% Ausbeute) konnte in siedendem THF nicht verbessert werden; die Ausbeute lag sogar niedriger. Neben **3** entstanden in allen Fällen nicht destillierbare harzige Rückstände, die noch Azid-IR-Banden aufwiesen. **5** war nicht nachweisbar.

Sofortige heftige Reaktion und vollständige Verharzung trat ein, wenn **1** mit Tetrabutylammoniumazid in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt wurde. Das gleiche gilt – wie schon von *Gompper* und Mitarb.²⁾ beobachtet – für die Umsetzung mit NaN_3 in DMF.

Chem. Ber. 114 (1981)

Bei der Wiederholung der Reaktion von **1** mit Trimethylsilylazid²⁾ wurde nur **5** und kein **3** erhalten. Danach scheinen also beide Reaktionen über getrennte Reaktionswege abzulaufen, wie oben formuliert.

In weiteren Experimenten wurde versucht, **2** in das interessante Azacyclobutadien **6** zu überführen und dieses abzufangen.



Dazu wurde die zu **2** und **3** führende Umsetzung 50 h durchgeführt, dann wurde filtriert und mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt. Das Gemisch wurde entweder weitere 6–8 h unter Rückfluß gekocht oder durch ein Quarzfilter mit einer 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt. In allen Fällen wurde **3** – neben Harzen – als einzige stickstoffhaltige Verbindung erhalten.

Beim Versuch, die Umsetzung von **1** und Azid photochemisch zu beschleunigen oder zu verändern, wurde ein 1:1-Addukt von **1** und THF erhalten, das auch ohne Azidgegenwart entsteht. Erhitzen von **1** und THF auf 180 °C im Bombenrohr führt zu demselben Addukt und einer weiteren Verbindung, an deren Konstitutionsaufklärung gearbeitet wird.

Die Förderung dieser Arbeit durch die *Humboldt-Stiftung* und die *Universität Bielefeld* wird dankend anerkannt. Wir danken der *Hoechst AG, Werk Gersthofen*, für größere Mengen Natriumtrichloracetat.

Experimenteller Teil

Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen (1) mit Natriumazid: 4.0 g **1** und 2.0 g NaN₃ wurden in 70 ml absol. THF gelöst bzw. suspendiert und unter Stickstoff 50 h gerührt. Sodann wurde filtriert, und das THF wurde bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde bei Raumtemp./0.2 Torr in einer Kurzwegapparatur in eine gekühlte Falle destilliert. Ausb. 1.9 g eines Gemisches aus **2** und **3**. – IR: 2210 (**3**), 2120 (**2**), 1555 (**3**), 1300 (**2**), 1215 (**2**), 1165 (**3**), 1110 (**3**), 940 (**3**), 805 (**3**) cm⁻¹.

Kurzes Erwärmen führte zum Übergang in *Trichloracrylonitril* (**3**), Ausb. 1.8 g (51%), Schmp. 20 °C (Lit.⁴⁾ 20 °C). – MS (*m/e*): 155 (Cl₃), 120 (Cl₂), 94 (Cl₂), 85 (Cl). – Die authentische Vergleichssubstanz (Schmp. 20 °C) wurde aus Trichloracrylsäure über das Chlorid und Amid hergestellt.

¹⁾ Senior-Forschungsstipendiat der Humboldt-Stiftung. Heimatadresse: Dept. of Chemistry, University of Peshawar, Pakistan.

²⁾ R. Gompper und K. Schönafinger, Chem. Ber. **112**, 1529 (1979).

³⁾ E. V. Dehmow und Naser-ud-Din, J. Chem. Res. (S) **1978**, 40; (M) **1978**, 582.

⁴⁾ J. Boeseken und P. Dujardin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **32**, 101 (1913).