

Geminale Vinyldiazide, VII¹⁾

Bis(oxazole) und Tetrazolylammonium-Betaine aus Bis(vinylaziden)

Rolf W. Saalfrank* und Uwe Wirth

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 23. November 1988

Key Words: Bis(oxazoles) / Bis(vinyl azides) / 3,3-Diazido-2-cyanoacrylates / Tetrazolylammonium betaines

Bei der Umsetzung des geminalen Vinyldiazids **5** bei -30°C mit den $1,\omega$ -Diaminen **6** entstehen primär kristalline Bis(vinylazide) **8**, die bei 110°C einem 3,5-Ringschluß unterliegen. Dabei werden die Bis(azirine) **20** durchlaufen, die unter Ringöffnung über die Bis(nitrilylide) **21** die Bis(oxazole) **9** bilden. Nucleophile Spaltung der Bis(vinylazide) **8** bei 20°C mit den korrespondierenden $1,\omega$ -Diaminen **6** liefert primär die Vinylazid-Zwischenstufen **10**. 1,5'-Ringschluß [**10** \rightarrow **22** \rightarrow **23**] und Tetrazol-Alkyldihydro-tetrazol-Tautomerie [**23** \rightarrow **24**] von **10** sowie darauffolgende Prototropie von **24** führt schließlich zu den Tetrazolylammonium-Betainen **11**.

Geminal Vinyl Diazides, VII¹⁾. — Bis(oxazoles) and Tetrazolylammonium Betaines from Bis(vinyl azides)

Reaction of the geminal vinyl diazide **5** with $1,\omega$ -diamines **6** at -30°C leads initially to the crystalline bis(vinyl azides) **8**. At 110°C , the azides **8** undergo a 3,5 ring-closure reaction. The thus formed bis(azirine) intermediates **20** suffer ring opening to give the bis(oxazoles) **9** via the bis(nitrile ylides) **21**. Nucleophilic cleavage of the bis(vinyl azides) **8** with the corresponding $1,\omega$ -diamines **6** at 20°C primarily gives the vinyl azide intermediates **10**. 1,5' ring-closure reaction [**10** \rightarrow **22** \rightarrow **23**], and tetrazole-alkyldihydro-tetrazole tautomerism [**23** \rightarrow **24**] of **10** and subsequent prototropy of **24** finally yields the tetrazolylammonium betaines **11**.

Acylazide **1** ($\text{Y} = \text{O}$)^{2,3)} cyclisieren normalerweise nicht, während Thioacylazide **1** ($\text{Y} = \text{S}$)^{2,4)}, Iminoazide **1** ($\text{Y} = \text{NR}^3$)^{2,5,6)} oder Donor-substituierte Vinylazide **1** ($\text{X} = \text{NR}_2^2$; $\text{Y} = \text{CR}^4\text{R}^5$)⁷⁾ einem 1,5-Ringschluß⁸⁾ unterliegen und zu 1,2,3,4-Thiatriazolen **2** ($\text{Y} = \text{S}$), Tetrazolen **2** ($\text{Y} = \text{NR}^3$) bzw. 4*H*-1,2,3-Triazolen **2** ($\text{X} = \text{NR}_2^2$; $\text{Y} = \text{CR}^4\text{R}^5$) isomerisieren.

Bei der thermischen Umwandlung der Vinylazide **1** ($\text{X} = \text{R}$, NR_2^2 ; $\text{Y} = \text{CR}^4\text{R}^5$) konkurriert mit dem 1,5-Ringschluß⁸⁾ der 3,5-Ringschluß⁹⁾, der unter Eliminierung von Stickstoff zu 2*H*-Azirinen **3** ($\text{X} = \text{R}$, NR_2^2 ; $\text{Y} = \text{CR}^4\text{R}^5$) führt^{2a,9)}. Dagegen unterliegen 3-Amino-3-azido-2-cyanoacrylsäure-ester **1**

[$\text{X} = \text{NHR}^1$; $\text{Y} = \text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{R}^6$] einem 1,5'-Ringschluß⁸⁾ und liefern 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden-Verbindungen **4**^{1,10)}.

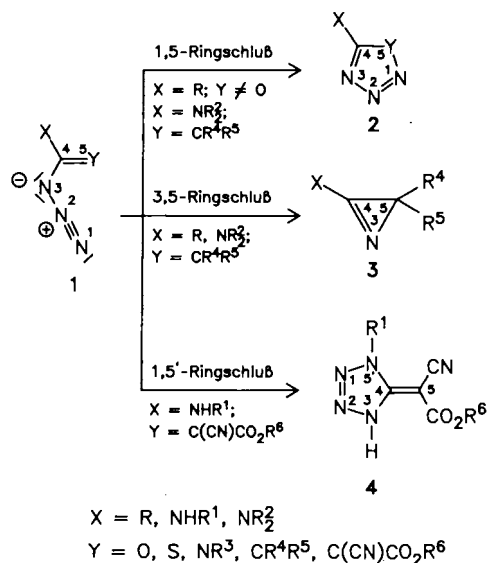
A) Bis(vinylazide), Bis(oxazole) und Tetrazolylammonium-Betaine

Wir haben nun 3,3-Diazido-2-cyanoacrylsäure-methylester (**5**) mit primären $1,\omega$ -Diaminen **6** umgesetzt und erhalten die bisher unbekanntenen kristallinen Bis(vinylazide) **8** in guten Ausbeuten (70–90%)¹¹⁾. Dabei reagieren die Diamine **6** an beiden terminalen Aminogruppen mit je einem geminalen Vinyldiazid **5** im Sinne einer nucleophilen Substitution. Die dabei freiwerdenden 2 mol Stickstoffwasserstoffsäure werden von einem zweiten mol Diamin **6** in Form der $1,\omega$ -Diammonium-diazide **7** gebunden. Die IR-Spektren der Bis(vinylazide) **8** weisen alle für die CN- bzw. N_3 -Gruppe im Bereich von $2140\text{--}2205\text{ cm}^{-1}$ zwei charakteristische Banden auf.

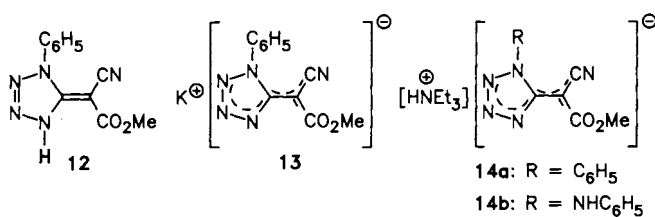
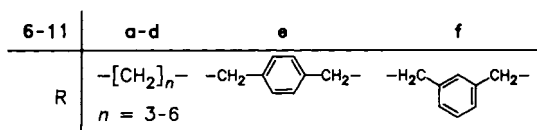
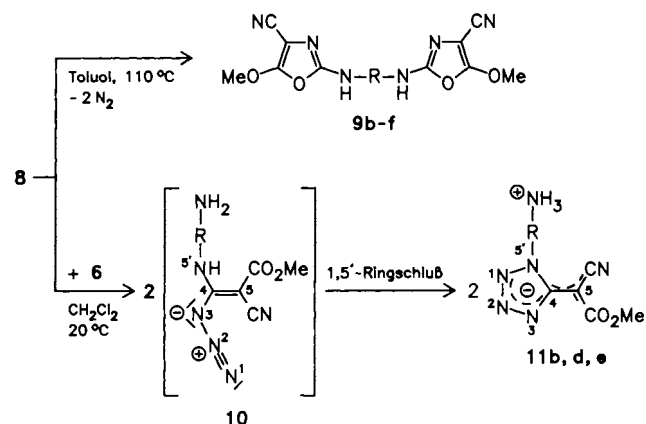
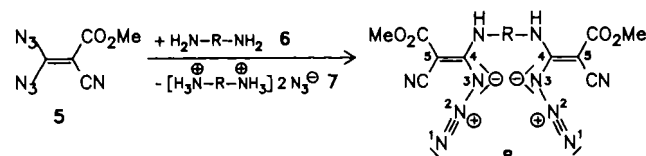
Thermolyse der Bis(vinylazide) **8** in Toluol bei 110°C führt zu stabilen Bis(oxazolen) **9** (52–82%). Nur im Falle von **8a** konnte bisher kein einheitliches Thermolyseprodukt erhalten werden.

Die nucleophile Spaltung der Bis(vinylazide) **8b, d, e** durch die korrespondierenden $1,\omega$ -Diamine **6b, d, e** und anschließende 1,5'-Cyclisierung⁸⁾ der intermediär entstehenden Vinylazide **10** liefert glatt Tetrazolylammonium-Betaine **11b, d, e** (74–81%).

Aus einem Vergleich der ¹³C-NMR- sowie der IR-Daten von **11b, d, e** mit den für (*E*)-2-Cyan-2-(4,5-dihydro-1-phenyl-1*H*-tetrazol-5-yliden)essigsäure-methylester^{10a)} (**12**) und



die Salze **13**, **14a** (s. exp. Teil) und **14b**¹⁾ gewonnenen Werte folgt für die Verbindungen **11b,d,e** eine Betain-Struktur.

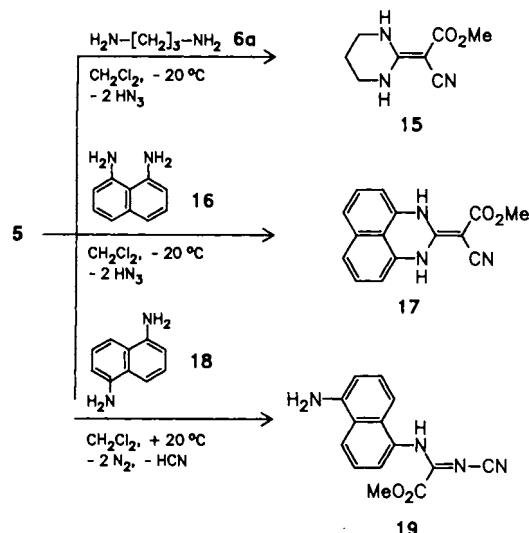


B) Pyrimidine und Perimidine

Bei der Umsetzung von 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäuremethylester (**5**) und 1,3-Diaminopropan (**6a**) in Dichlormethan bei -20°C entsteht außer dem korrespondierenden Bis(vinylazid) **8a** als Nebenprodukt auch 2-Cyan-2-(3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinylidene)essigsäure-methylester (**15**) (14%). Das Substanzgemisch kann einfach durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden.

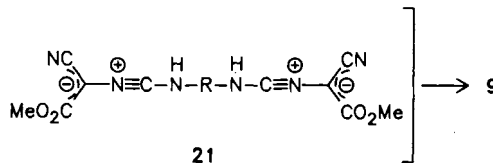
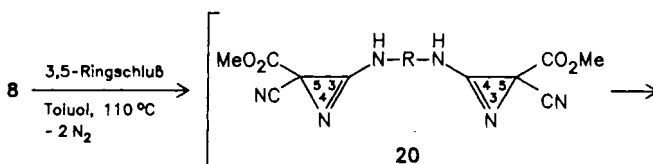
Aufgrund der günstigen sterischen Anordnung der Aminogruppen reagiert 1,8-Diaminonaphthalin (**16**) mit **5** ausschließlich zu 2-Cyan-2-(2,3-dihydro-1*H*-perimidin-2-ylidene)essigsäure-methylester (**17**) (81%).

Völlig anders verhält sich 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäuremethylester (**5**) in Gegenwart von 1,5-Diaminonaphthalin (**18**) in Dichlormethan. Unter diesen Bedingungen erfolgt erst bei 20°C eine Reaktion, und man isoliert 2-(5-Amino-1-naphthylamino)-2-(cyanimino)essigsäure-methylester (**19**) (74%).



C) Mechanismen

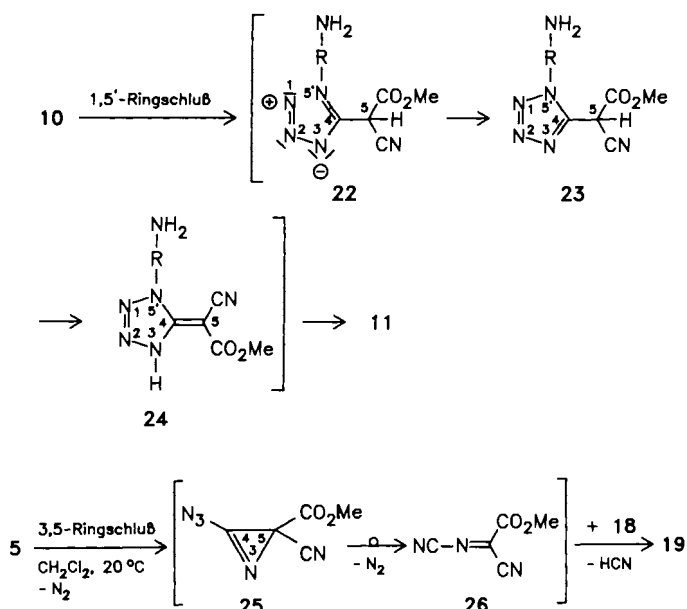
Die Bildung von Bis(oxazolen) **9** aus den Bis(vinylaziden) **8** setzt voraus, daß in **8** die beiden Vinylazid-Einheiten (*E*-konfiguriert sind¹¹⁾. [Die korrespondierenden (*Z*)-Isomere sollten unter synchroner Stickstoff-Eliminierung zu Bis(isoxazolen) cyclisieren^{9b)}.] Bei der thermischen Umwandlung der (*E*)-Bis(vinylazide) **8** entstehen intermediär zunächst Bis(2*H*-azirine) **20**. Für die Bildung von **20** wird ein 3,5-Ringschluß⁸⁾ unter gleichzeitiger Stickstoff-Abspaltung gegenüber einer Route über freie Nitrene oder einem 1,5-Ringschluß⁸⁾ zu 4*H*-1,2,3-Triazolen vom Typ **2** [X = NHR'; Y = C(CN)CO₂Me] mit anschließender Stickstoff-Eliminierung favorisiert^{2a,9)}. Die sich anschließende doppelte 2*H*-Azirin-Oxazol-Isomerisierung [**20** → **9**] verläuft über Nitrilylide **21**^{12a)}.



Mechanistisch gesehen setzt sich der 1,5'-Ringschluß⁸⁾ der Vinylazide **10** aus den drei Schritten Vinylazid-Iminoazid Tautomerie [**10** → **22**], Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung [**22** → **23**] und Tetrazol-Alkyldendihydropyrimidin-Tautomerie [**23** → **24**] zusammen. Prototropie von **24** liefert schließlich die Betaine **11**.

Wir nehmen an, daß **5** thermisch zunächst einen 3,5-Ringschluß⁸⁾ unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickstoff eingeht^{2a,9)}. Das intermediär auftretende Azidoazirin **25** bildet dann unter erneuter Stickstoff-Eliminierung und Umlagerung 2-Cyan-2-(cyanimino)essigsäure-methylester^{7a,13)} (**26**).

der durch Addition von 1,5-Diaminonaphthalin (**18**) und Eliminierung von HCN **19** liefert.



Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). — Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus. — IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). — ¹H-NMR-Spektren: C-60-HL- und JNM-GX-400-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). — ¹³C-NMR-Spektren: PFT-Technik, JNM-PS-100- und JNM-GX-400-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz bzw. 100.5 MHz); δ -Werte (ppm), positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. — Massenspektren: Varian-MAT CH-48, Direkteinlaß, 70 eV.

1) *Diammoniumdiazide* **7**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Siehe Lit.²⁾ Die nach dem Zutropfen des Diamins **6** und 16stdg. Rühren bei -30°C ausgefallenen, farblosen Kristalle werden auf einer Fritte abgesaugt und mit Dichlormethan gewaschen.

1,6-Hexandiyldiammonium-diazid (**7d**): Ausb. 0.93 g (89%), Schmp. 117°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930\text{ cm}^{-1}$ (NH-Valenzschw.), 2020 (N_3^{\ominus}), 1610, 1517 (NH_2^{\oplus}). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 1.35$ (m_c , 8 H, CH₂); 2.73 (m_c , 4 H, NCH₂); 7.17 (br. s, 6 H, NH₂[⊕]). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 25.40$ (CH₂); 26.92 (NCH₂CH₂); 38.73 (NCH₂). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_8$ (202.3) Ber. C 35.63 H 8.97 N 55.40
Gef. C 35.39 H 8.83 N 55.12

p-Xylylendiammonium-diazid (**7e**): Ausb. 0.96 g (83%), Schmp. 124°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$ (NH-Valenzschw.), 2010 (N_3^{\ominus}), 1608, 1508 (NH_2^{\oplus}). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.00$ (s, 4 H, CH₂); 7.47 (s, 4 H, C₆H₄); 7.51 (s, 6 H, NH₂[⊕]). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 42.08$ (CH₂); 129.06, 134.46 (C₆H₄). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8$ (222.3) Ber. C 43.23 H 6.35 N 50.42
Gef. C 43.01 H 6.13 N 49.99

m-Xylylendiammonium-diazid (**7f**): Ausb. 0.90 g (78%), Schmp. 132°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940\text{ cm}^{-1}$ (NH-Valenzschw.), 2030 (N_3^{\ominus}), 1610, 1528 (NH_2^{\oplus}). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.00$ (s, 4 H, CH₂); 7.11 (br. s, 6 H, NH₂[⊕]); 7.46 (s, 4 H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 42.42$ (CH₂); 128.94, 129.14, 129.55, 134.77 (C₆H₄). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_8$ (222.3) Ber. C 43.23 H 6.35 N 50.42
Gef. C 42.91 H 6.03 N 50.19

2) *Bis(vinylazide)* **8**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: 1.00 g (5.18 mmol) 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (**5**) werden bei -30°C in 80 ml Dichlormethan gelöst. Man tropft langsam 5.18 mmol des Diamins **6**, gelöst in 40 ml Dichlormethan, zu und rührt noch 16 h bei -30°C . Die nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen, hellgelben Kristalle werden vorsichtig (!) auf einer Fritte geborgen und mit Ether gewaschen. Die Produkte sind meist analysenrein, können jedoch nötigenfalls aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert werden.

3,3'-(1,3-Propandiyldiimino)bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (**8a**): Ausb. 0.73 g (73%), Schmp. 120°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2198\text{ cm}^{-1}$ (CN), 2143 (N_3), 1655 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.85$ (m_c , 2 H, CH₂); 3.44 (q, 4 H, NCH₂); 3.76 (s, 6 H, OCH₃); 9.56 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 30.12$ (CH₂), 40.28 (NCH₂); 52.27 (OCH₃); 65.11 (=C); 115.58 (CN); 160.90 (=C); 169.24 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (386.3) Ber. C 41.71 H 3.77 N 37.42
Gef. C 41.43 H 3.85 N 37.10

3,3'-(1,4-Butandiyldiimino)bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (**8b**): Ausb. 0.91 g (91%), Schmp. 121°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2205\text{ cm}^{-1}$ (CN), 2150 (N_3), 1660 (C=O). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 1.57$ (m_c , 4 H, CH₂); 3.35 (m_c , 4 H, NCH₂); 3.73 (s, 6 H, OCH₃); 9.50 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 27.15$ (CH₂); 42.78 (NCH₂); 52.21 (OCH₃); 64.81 (=C); 115.72 (CN); 160.86 (=C); 169.30 (C=O). — MS (FD): $m/z = 388$ [M^+].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (388.3) Ber. C 43.30 H 4.15 N 36.07
Gef. C 43.22 H 4.04 N 35.72

3,3'-(1,5-Pentandiyldiimino)bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (**8c**): Ausb. 0.85 g (82%), Schmp. 107°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2180\text{ cm}^{-1}$ (CN), 2130 (N_3), 1650 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.52$ (m_c , 6 H, CH₂); 3.38 (m_c , 4 H, NCH₂); 3.78 (s, 6 H, OCH₃); 9.50 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 23.88$ (CH₂); 29.39 (2 CH₂); 43.08 (NCH₂); 52.05 (OCH₃); 64.44 (=C); 115.79 (CN); 160.71 (=C); 169.18 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (402.4) Ber. C 44.77 H 4.51 N 34.81
Gef. C 44.48 H 4.60 N 34.49

3,3'-(1,6-Hexandiyldiimino)bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (**8d**): Ausb. 0.94 g (87%), Schmp. 103°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2200\text{ cm}^{-1}$ (CN), 2158 (N_3), 1660 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.43$ (m_c , 8 H, CH₂); 3.40 (m_c , 4 H, NCH₂); 3.79 (s, 6 H, OCH₃); 9.50 (br. s, 2 H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 26.36$ (CH₂); 29.67 (CH₂); 43.24 (NCH₂); 52.02 (OCH₃); 64.35 (=C); 115.82 (CN); 160.68 (=C); 169.18 (C=O). — MS (FD): $m/z = 416$ [M^+].

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_4$ (416.4) Ber. C 46.15 H 4.84 N 33.64
Gef. C 46.01 H 5.00 N 33.82

3,3'-(*p*-Xylylendiimino)bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (**8e**): Ausb. 0.96 g (85%), Schmp. 127°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2200\text{ cm}^{-1}$ (CN), 2145 (N_3), 1665 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 3.77$ (s, 6H, OCH₃); 4.55 (s, 4H, CH₂); 7.31 (s, 4H, C₆H₄); 9.81 (br. s, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 46.59$ (CH₂); 52.24 (OCH₃); 65.25 (=C); 115.56 (CN); 128.22, 136.66 (C₆H₄); 160.71 (=C); 169.10 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingun- gen nicht unzerstört verdampfbar.

C₁₈H₁₆N₁₀O₄ (436.4) Ber. C 49.54 H 3.70 N 32.10
Gef. C 49.38 H 3.66 N 31.82

3,3'-(*m*-Xylylendiimino)bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methyl- ester) (**8f**): Ausb. 0.90 g (80%), Schmp. 102°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2200$ cm⁻¹ (CN), 2140 (N₃), 1670 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.77$ (s, 6H, OCH₃); 4.55 (d, 4H, CH₂); 7.22 (m_c, 4H, C₆H₄); 9.80 (br. s, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 46.25$ (CH₂); 51.85 (OCH₃), 64.89 (=C); 115.21 (CN); 125.85, 126.91, 129.66, 136.90 (C₆H₄); 160.17 (=C); 168.67 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzerstört verdampfbar.

C₁₈H₁₆N₁₀O₄ (436.4) Ber. C 49.54 H 3.70 N 32.10
Gef. C 49.38 H 3.52 N 31.85

3) Bis(oxazole) **9**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: 2 mmol Bis(vinylazid) **8b–f** werden bis zur beendeten Gasentwicklung (20–35 min) in 50 ml absolutem Toluol unter Rückfluß gekocht. Man filtriert in der Hitze, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den Rückstand um.

2,2'-(1,4-Butandiyldiimino)bis(5-methoxyoxazol-4-carbonitril) (**9b**): Ausb. 0.55 g (82%), Schmp. 175°C (Zers.), (aus 1,2-Dichlor- ethan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2220$ cm⁻¹ (CN), 1705, 1615 (Oxazol- Streckschw.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 1.52$ (m_c, 4H, CH₂); 3.08 (m_c, 4H, NCH₂); 4.07 (s, 6H, OCH₃); 7.45 (t, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 25.92$ (CH₂); 41.43 (NCH₂); 60.28 (OCH₃); 85.01 (C–CN); 114.18 (CN); 152.34, 160.07 (C=N bzw. C–O). — MS (FD): $m/z = 332$ [M⁺].

C₁₄H₁₆N₆O₄ (332.3) Ber. C 50.60 H 4.85 N 25.28
Gef. C 50.49 H 4.69 N 24.99

2,2'-(1,5-Pentandiyldiimino)bis(5-methoxyoxazol-4-carbonitril) (**9c**): Ausb. 0.40 g (58%), Schmp. 111°C (aus Chloroform). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2220$ cm⁻¹ (CN), 1700, 1615 (Oxazol-Streckschw.). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 1.55$ (m_c, 6H, CH₂); 3.25 (m_c, 4H, NCH₂); 4.15 (s, 6H, OCH₃); 6.14 (br. s, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 24.50$ (CH₂); 42.92 (NCH₂CH₂); 43.04 (NCH₂); 60.80 (OCH₃); 87.04 (C–CN); 114.56 (CN); 153.43, 161.14 (C=N bzw. C–O). — MS (70 eV): $m/z = 346$ [M⁺].

C₁₅H₁₈N₆O₄ (346.3) Ber. C 52.02 H 5.24 N 24.26
Gef. C 51.74 H 5.18 N 23.97

2,2'-(1,6-Hexandiyldiimino)bis(5-methoxyoxazol-4-carbonitril) (**9d**): Ausb. 0.54 g (75%), Schmp. 147°C (aus 1,2-Dichlorethan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2205$ cm⁻¹ (CN), 1690, 1610 (Oxazol-Streckschw.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 1.37$ (m_c, 8H, CH₂); 3.08 (m_c, 4H, NCH₂); 4.10 (s, 6H, OCH₃); 7.40 (m_c, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 25.87$ (CH₂); 28.54 (NCH₂CH₂); 41.72 (NCH₂); 60.25 (OCH₃); 85.02 (C–CN); 114.23 (CN); 152.39, 160.02 (C=N bzw. C–O). — MS (FD): $m/z = 360$ [M⁺].

C₁₆H₂₀N₆O₄ (360.4) Ber. C 53.33 H 5.59 N 23.32
Gef. C 53.11 H 5.65 N 23.10

2,2'-(*p*-Xylylendiimino)bis(5-methoxyoxazol-4-carbonitril) (**9e**): Ausb. 0.65 g (85%), Schmp. 185°C (Zers.) (aus Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2220$ cm⁻¹ (CN), 1685, 1600 (Oxazol-Streckschw.). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.08$ (s, 6H, OCH₃); 4.24 (d, 4H, CH₂); 7.30 (s, 4H, C₆H₄); 8.03 (t, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 44.95$ (CH₂); 60.31 (OCH₃); 84.96 (C–CN); 114.17

(CN); 127.31, 137.57 (C₆H₄); 152.20, 160.25 (C=N bzw. C–O). — MS (70 eV): $m/z = 380$ [M⁺].

C₁₈H₁₆N₆O₄ (380.4) Ber. C 56.84 H 4.24 N 22.09
Gef. C 56.62 H 4.36 N 21.81

2,2'-(*m*-Xylylendiimino)bis(5-methoxyoxazol-4-carbonitril) (**9f**): Ausb. 0.40 g (52%), Schmp. 142°C (aus Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2220$ cm⁻¹ (CN), 1685, 1605 (Oxazol-Streckschw.). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 4.08$ (s, 6H, OCH₃); 4.28 (d, 4H, CH₂); 7.26 (m_c, 4H, C₆H₄); 8.09 (t, 2H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 45.13$ (CH₂); 60.31 (OCH₃); 84.95 (C–CN); 114.17 (CN); 125.91, 125.99, 128.36, 138.92 (C₆H₄); 152.24, 160.25 (C=N bzw. C–O). — MS (70 eV): $m/z = 380$ [M⁺].

C₁₈H₁₆N₆O₄ (380.4) Ber. C 56.84 H 4.24 N 22.09
Gef. C 56.68 H 4.22 N 21.85

4) Tetrazolylammonium-Betaine **11**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: 5 mmol Bis(vinylazid) **8** werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 20°C mit 5 mmol Diamin **6**, gelöst in 20 ml Dichlormethan, versetzt. Man rührt 16 h bei 20°C, saugt die ausgefallenen, farblosen Kristalle auf einer Fritte ab und wäscht mit Dichlormethan.

(*E*)-2-[1-(4-Aminobutyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]-2-cyanessigsäure-methylester. Betain (**11b**): Ausb. 2.40 g (81%), Schmp. 203°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ cm⁻¹ (NH[⊕]), 2182 (CN), 1620 (C=O). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 1.70$ (m_c, 4H, 2 CH₂); 2.86 (m_c, 2H, CH₂NH[⊕]); 3.53 (s, 3H, OCH₃); 4.33 (m_c, 2H, NCH₂); 7.57 (br. s, 3H, NH[⊕]). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 24.27$, 25.82 (2 CH₂); 38.50, 46.69 (NCH₂ bzw. CH₂NH[⊕]), 41.98 (=C), 49.51 (OCH₃); 124.10 (CN); 154.19 (=C); 167.57 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzerstört verdampfbar.

C₉H₁₄N₆O₂ (238.3) Ber. C 45.37 H 5.92 N 35.27
Gef. C 45.12 H 6.05 N 35.48

(*E*)-2-[1-(6-Aminoheptyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]-2-cyanessigsäure-methylester. Betain (**11d**): Ausb. 2.70 g (76%), Schmp. 203°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075$ cm⁻¹ (NH[⊕]), 2160 (CN), 1650 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 1.25$, 1.32, 1.55, 1.73 (4 m_c, 8H, 4 CH₂); 2.81 (t, 2H, CH₂NH[⊕]); 3.48 (s, 3H, OCH₃); 4.27 (t, 2H, NCH₂); 6.96 (br. s, 3H, NH[⊕]). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 25.37$ (2 CH₂); 26.93, 28.34 (2 CH₂); 38.91, 47.03 (NCH₂ bzw. CH₂NH[⊕]); 41.84 (=C); 49.46 (OCH₃); 124.15 (CN); 154.16 (=C); 167.63 (C=O). — MS (FD): $m/z = 266$ [M⁺].

C₁₁H₁₈N₆O₂ (266.3) Ber. C 49.61 H 6.81 N 31.56
Gef. C 49.38 H 6.88 N 31.28

(*E*)-2-[1-(α -Amino-*p*-xylylen)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]-2-cyanessigsäure-methylester (**11e**): Ausb. 2.12 g (74%), Schmp. 202°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020$ cm⁻¹ (NH[⊕]); 2157 (CN), 1620 (C=O). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 3.47$ (s, 3H, OCH₃); 4.05 (s, 2H, CH₂NH[⊕]); 5.63 (s, 2H, NCH₂); 6.57 (br. s, 3H, NH[⊕]); 7.08, 7.47 (2 s, 4H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 42.25$, 49.97 (NCH₂ bzw. CH₂NH[⊕]); 42.51 (=C); 49.46 (OCH₃); 124.05 (CN); 127.74, 128.89, 134.73, 135.63 (C₆H₄); 154.79 (=C); 167.54 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzerstört verdampfbar.

C₁₃H₁₄N₆O₂ (286.3) Ber. C 54.54 H 4.93 N 29.36
Gef. C 54.29 H 5.05 N 29.18

5) Salze der 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-yliden-Verbindungen

(*E*)-2-Cyan-2-(4,5-dihydro-1-phenyl-1H-tetrazol-5-yliden)essigsäure-methylester, Kaliumsalz^{10a} (**13**): 0.50 g (2.06 mmol) **12**^{10a} werden in 10 ml 1 N Kalilauge gelöst. Man gibt 2 ml Aceton zu und saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab: Ausb. 0.42 g

Geminale Vinyldiazide, VII

(74%), Schmp. 263°C (aus Aceton/Wasser). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2182 cm^{-1} (CN), 1640 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /[D_6]DMSO): δ = 3.78 (s, 3H, OCH_3); 7.67 (s, 5H, C_6H_5). Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **13** konnte kein befriedigendes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum angefertigt werden. — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{KN}_5\text{O}_2$ (281.3) Ber. C 46.97 H 2.86 N 24.89
Gef. C 46.62 H 2.71 N 24.96

(*E*)-2-Cyan-2-(4,5-dihydro-1-phenyl-1H-tetrazol-5-yliden)essigsäure-methylester, Triethylammoniumsalz (**14a**): 0.50 g (2.06 mmol) **12**^{10a)} werden bei 10°C in 30 ml Toluol/Hexan (3:1) mit 2.06 mmol Triethylamin versetzt. Man rührt noch 30 min bei 10°C, saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab und wäscht mit Ether; Ausb. 0.52 g (75%), Schmp. 81°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2170 cm^{-1} (CN), 1640 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.32 (t, 9H, 3 CH_3); 3.28 (q, 6H, 3 NCH_2); 3.58 (s, 3H, OCH_3); 7.50 (s, 5H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 8.28 (CH_3); 45.38 (=C); 45.82 (NCH_2); 50.10 (OCH_3); 122.58 (CN); 125.73, 128.75, 129.29, 135.21 (C_6H_5); 154.25 (=C); 169.23 (C=O). — MS (FD): m/z = 344 [M^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ (344.4) Ber. C 59.28 H 7.02 N 24.40
Gef. C 59.56 H 7.25 N 24.78

6) 2-Cyan-2-(3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinyliden)essigsäure-methylester (**15**): Arbeitsvorschrift vgl. **8b**, jedoch Reaktionstemp. –20°C, anschließend fraktionierende Kristallisation; Ausb. 0.13 g (14%), Schmp. 155°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2180 cm^{-1} (CN), 1655 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.93 (m , 2H, CH_2); 3.37 (m , 4H, 2 NCH_2); 3.66 (s, 3H, OCH_3); 6.20 (br. s, 1H, NH); 9.10 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 19.76 (CH_2); 38.25 (NCH_2); 50.44 (OCH_3); 53.34 (=C); 120.37 (CN); 159.33 (=C); 169.64 (C=O). — MS (70 eV): m/z = 181 [M^+].

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (181.2) Ber. C 53.03 H 6.12 N 23.19
Gef. C 52.87 H 6.30 N 22.45

7) 2-Cyan-2-(2,3-dihydro-1H-perimidin-2-yliden)essigsäure-methylester (**17**): 1.00 g (5.18 mmol) **5** werden in 80 ml Dichlormethan gelöst (Stickstoffschutz, –30°C) und mit 0.82 g (5.18 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin (**16**), gelöst in 40 ml Dichlormethan, versetzt. Man rührt noch 16 h bei –30°C, saugt die ausgefallenen Kristalle auf einer Fritte ab und wäscht mit Dichlormethan; Ausb. 1.11 g (81%), Zers. bei 290°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2200 cm^{-1} (CN), 1633 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ([D_6]DMSO): δ = 3.70 (s, 3H, OCH_3); 5.80 (br. s, 2H, 2 NH); 6.80 bis 7.43 (m , 6H, Naphthyl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, [D_6]DMSO): δ = 51.14 (OCH_3); 55.85 (=C); 106.77, 116.17, 117.55, 119.75, 128.16, 133.35, 133.76 (Naphthyl-C und CN); 154.48 (=C); 169.07 (C=O). — MS (70 eV): m/z = 265 [M^+].

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (265.3) Ber. C 67.92 H 4.18 N 15.84
Gef. C 67.75 H 4.13 N 16.12

8) 2-(5-Amino-1-naphthylamino)-2-(cyanimino)essigsäure-methylester (**19**): 1.00 g (5.18 mmol) **5** werden in 80 ml Dichlormethan gelöst (Stickstoffschutz, –20°C) und mit 0.82 g (5.18 mmol) 1,5-Diaminonaphthalin (**18**), gelöst in 50 ml Dichlormethan, versetzt. Man rührt noch 16 h bei 20°C, saugt die ausgefallenen, gelben Kristalle auf einer Fritte ab und wäscht mit Dichlormethan; Ausb. 1.03 g (74%), Schmp. 183°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2160 cm^{-1} (CN), 1750 (C=O), 1620 (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ ([D_6]DMSO): δ = 4.01 (s, 3H, OCH_3), 6.60 bis 7.70, 8.17 (2 m , 9H, NH, NH_2 und Naphthyl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, [D_6]DMSO): δ = 53.95 (OCH_3); 114.47 (CN); 108.03, 109.76, 122.80, 123.27, 124.02, 127.68,

129.71, 131.59, 145.34 (Naphthyl-C); 157.75, 158.46 (C=N bzw. C=O). — MS (70 eV): m/z = 268 [M^+].

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (268.3) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.88
Gef. C 62.43 H 4.48 N 20.88

CAS-Registry-Nummern

5: 82140-87-2 / **6a**: 109-76-2 / **6b**: 110-60-1 / **6c**: 462-94-2 / **6d**: 124-09-4 / **6e**: 539-48-0 / **6f**: 1477-55-0 / **7d**: 118575-13-6 / **7e**: 118575-14-7 / **7f**: 118575-15-8 / **8a**: 118538-17-3 / **8b**: 118538-18-4 / **8c**: 118538-19-5 / **8d**: 118538-20-8 / **8e**: 118538-21-9 / **8f**: 118538-22-0 / **9b**: 118538-23-1 / **9c**: 118538-24-2 / **9d**: 118538-25-3 / **9e**: 118538-26-4 / **9f**: 118538-27-5 / **11b**: 118538-28-6 / **11d**: 118538-29-7 / **11e**: 118538-30-0 / (*E*)-**12**: 111210-42-5 / **13**: 111210-43-6 / **14a**: 118538-32-2 / **15**: 118538-33-3 / **16**: 479-27-6 / **17**: 118538-34-4 / **18**: 2243-62-1 / **19**: 118538-35-5

- ¹⁾ 6. Mitteilung: R. W. Saalfrank, U. Wirth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 519.
²⁾ Übersichten: ^{2a)} R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947. — ^{2b)} M. Tisler, *Synthesis* **1973**, 123; R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21** (1977) 323.
³⁾ E. Lieber, R. L. Minnis, Jr., C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* **65** (1965) 377.
⁴⁾ A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **20** (1976) 145; E. Lieber, C. N. Pillai, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1054; E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 101.
⁵⁾ W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 383; W. E. Hull, M. Künstlinger, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 924; R. Neidlein, E. Heukelbach, *Angew. Chem.* **78** (1966) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 520; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72** (1960) 359.
⁶⁾ A. F. Hegarty, E. P. Ahern, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1342; A. F. Hegarty, M. Mullane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 913; A. F. Hegarty, K. Brady, M. Mullane, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 535.
⁷⁾ ^{7a)} R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2003. — ^{7b)} M. Henriët, M. Houtekie, B. Techy, R. Touillaux, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 223. — ^{7c)} C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 941.
⁸⁾ Vgl. hierzu die (unsystematische) Numerierung der Verbindungen 1–4, **10**, **11**, **20** und **22–25**, die ausschließlich der mechanistischen Klassifizierung dient.
⁹⁾ ^{9a)} H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 505; H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 301; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427; A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3176; T. Yamabe, M. Kaminoyama, T. Minato, K. Hori, K. Isomura, H. Taniguchi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2095; L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3668. — ^{9b)} G. L'abbé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775.
¹⁰⁾ ^{10a)} R. W. Saalfrank, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1160. — ^{10b)} R. T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis*, **1988**, 453; vgl. hierzu auch H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1285.
¹¹⁾ Die Bis(vinylazide) **8** liegen wahrscheinlich als (*E*)-Isomere vor. Im Falle von 3-Anilino-3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester favorisieren die $^{15}\text{N-NMR}$ -Daten (Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH-Proton und Ester-carbonylsauerstoff) (*E*)-Konfiguration.¹¹²⁾
¹²⁾ ^{12a)} G. L'abbé, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 627. — ^{12b)} J. Anderson, A. Hassner, *Synthesis* **1975**, 483; R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann, *Chem. Ber.*, Publikation in Vorbereitung.
¹³⁾ Vgl. dazu: G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2411; R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94** (1982) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 287; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 660.

[323/88]