

## Transferreaktionen mit Hilfe von $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ , 8. Mitt.<sup>1</sup>

Von

E. Zbiral und A. Stütz

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. April 1972)

### *Transfer Reactions by Means of $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$*

The behaviour of flexible olefins with the title reagent is studied. By means of the reaction products of isobutylene, 3-cyclohexyl-1-propene and p-allylanisole it is shown that the transfer process can be envisaged as being realized by formally positive azide. *Cis*- and *trans*-butene, cyclohexene and phenylcyclohexene favour *cis*-addition. A new mechanistic interpretation is presented, which is in accord with earlier results. With styrene derivatives an ambivalent behaviour occurs.

Es wird über das Verhalten von flexiblen Olefinen gegenüber dem Titelreagens berichtet. Anhand der aus Isobutylen, 3-Cyclohexyl-1-propen und p-Allylanisol gebildeten Reaktionsprodukte folgt, daß die Azidgruppe formal positiv übertragen wird. *Cis*- und *trans*-Buten, Cyclohexen und Phenylcyclohexen lassen eine Präferenz der *cis*-Addition erkennen. Zur Erklärung des Geschehens wird ein neuer Mechanismus vorgeschlagen, der auch mit früher berichteten<sup>10</sup> Ergebnissen vereinbar ist. Bei Styrolabkömmlingen läßt sich eine ambivalente Reaktionsweise von  $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  erkennen.

Während eingehendere Untersuchungen über das Verhalten des Titelreagens gegenüber Steroidolefinen, also konformationell starren Substraten, sowie zwei Arbeiten<sup>2,17</sup> über starr gebaute verbrückte Olefine vorliegen, verfügen wir zur Zeit noch kaum<sup>3</sup> über entsprechende Informationen bei niedermolekularen „flexiblen“ Olefinen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir daher über Ergebnisse an einigen als repräsentativ zu betrachtenden Modellverbindungen. Über die veränderte Verhaltensweise von  $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  in Acetonitril gegenüber dem Lösungsmittel Methylenchlorid wurden ebenso erste Hinweise gesammelt.

Tab. 1 vermittelt einen Überblick über die Ergebnisse der Umsetzung von  $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  mit den Olefinen: Isobutylen, 3-Cyclo-

hexyl-1-propen, Phenylcyclohexen, Cyclohexen, *cis*- und *trans*-2-Buten sowie *p*-Allylanisol.

In Tab. 2 werden die Resultate an einigen Styrolabkömmlingen zusammengefaßt (Styrol, *p*-Methoxystyrol,  $\alpha$ -Azidostyrol und  $\beta$ -Azidostyrol).

Tabelle 1

Ausgangsmaterial	Lösungsmittel*	Produkte, Ausbeuten
Isobutylen	<i>Mc</i>	<b>1**</b> : $X = Y = N_3$ , 16% <b>2</b> : $X = OAc$ , $Y = N_3$ , 57%
3-Cyclohexyl-1-propen	<i>Mc</i>	<b>3</b> : $X = Y = N_3$ , 47% <b>4</b> : $X = OAc$ , $Y = N_3$ , 8% <b>5</b> : 10%
1-Phenyl-cyclohexen	<i>Mc</i>	<b>6</b> : <i>cis</i> , 24% <b>7</b> : <i>trans</i> , 12% <b>8</b> : 40%
Cyclohexen	<i>Mc</i>	<b>9</b> : <i>cis</i> , 15% <b>10</b> : <i>trans</i> , 10% <b>11</b> : 10% <b>12</b> : 15%
<i>trans</i> -2-Buten	<i>Mc</i>	<b>13</b> und <b>14</b> : 40%, davon <i>rac.</i> 75% <i>meso</i> 25% <b>15</b> : 10%
	<i>An</i>	<b>13</b> und <b>14</b> †: 5% <b>15</b> : 50%
<i>cis</i> -2-Buten	<i>Mc</i>	<b>13</b> und <b>14**</b> : 35%, davon <i>rac.</i> 50% <i>meso</i> 50% <b>15</b> : 20%
	<i>An</i>	<b>13</b> und <b>14</b> †: 10% <b>15</b> : 25%
3-(4-Methoxyphenyl)-1-propen	<i>Mc</i> , 0°	<b>16</b> : $X = Y = N_3$ , 53% <b>17</b> : $X = OAc$ , $Y = N_3$ , 12%

\* Die Versuche wurden, wenn nichts anderes angegeben, bei — 20 °C durchgeführt; *Mc* = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *An* = Acetonitril.

\*\* Die hier angeführten Ausbeuteangaben stellen wegen der relativ hohen Flüchtigkeit der Verbindungen nur eine untere Grenze dar.

† Das Stereoisomerenverhältnis wurde hier nicht untersucht.

Die Beispiele Isobutylen und 3-Cyclohexyl-1-propen zeigen, daß die Azidgruppe formal positiv übertragen wird; sie befindet sich also an demjenigen C-Atom, welches bei einer polaren Anlagerung von  $X^{\delta+}Y^{\delta-}$  zum Träger des positiv polarisierten Restes wird. Dieses Resultat ist vergleichbar mit früher erhobenen Befunden bei verbrückten Olefinen<sup>2</sup>. Das Stereoisomerenverhältnis der aus Phenylcyclohexen, Cyclohexen

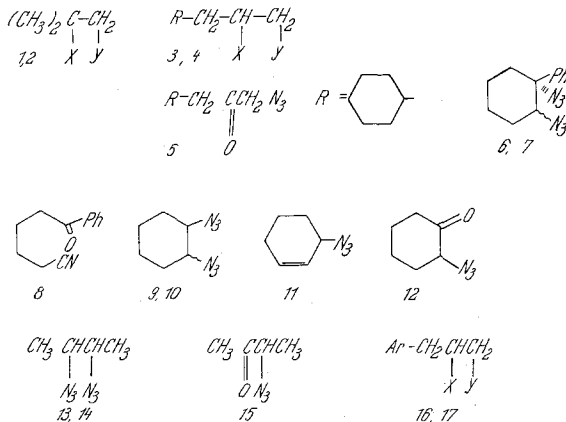
Tabelle 2

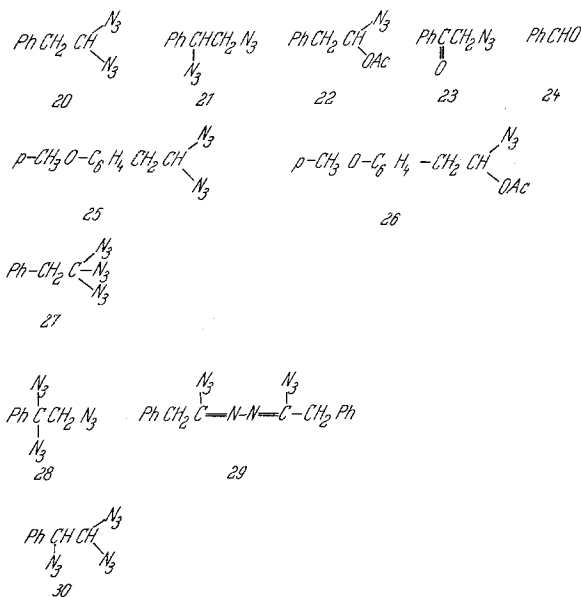
Ausgangsmaterial, Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur)	Produkte, Ausbeuten				
Styrol*	<b>20**</b>	<b>21</b>	<b>22**</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
Raumtemp., $\text{CH}_2\text{Cl}_2$					
<b>a</b>	16%	13%	29%	10%	10%
<b>b</b>	15%	2%	34%	16%	20%
$\text{CH}_3\text{CN}$	—	53%	—	10%	10%
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , — 20 °C	20%	15%	16%	17%	15%
$\text{CH}_3\text{CN}$	—	—	—	66%	28%
p-Methoxystyrol	<b>25</b>	<b>26</b>			
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C	5%	82%			
$\text{CH}_3\text{CN}$ , — 20 °C	44%	40%			
$\alpha$ -Azidostyrol	<b>23</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>31</b>
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , — 20 °C	10%	60%	—	—	10%
$\text{CH}_3\text{CN}$ , — 20 °C	12%	37%	3%	13%	10%
$\beta$ -Azidostyrol <sup>13</sup>	<b>30</b>				
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , — 15 °C	60%				

\* **a**: Reihenfolge der Zugabe: 1.  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , 2.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ , 3. Styrol;  
**b**: Reihenfolge der Zugabe: 1.  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , 2. Styrol, 3.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ .

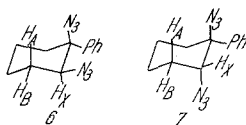
\*\* In Lit.<sup>3</sup> wurde eine falsche Strukturzuordnung vorgenommen. An Stelle der dort angeführten vicinalen Strukturen sind die für **20** und **22** stehenden Strukturen einzusetzen.

und *cis*- und *trans*-2-Buten gebildeten vicinalen Diazide läßt eine Präferenz für die *cis*-Anlagerung erkennen. Unter radikalischen Reaktionsbedingungen<sup>4</sup> wird beispielsweise aus Cyclohexen ausschließlich das *trans*-1,2-Diazidocyclohexan gebildet.





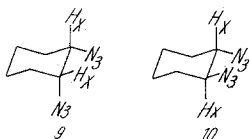
## Die Zuordnung der Stereoisomeren 6 und 7



erfolgte auf Grund der NMR-Analyse des  $\text{H}_X$ -Protons. Eine exakte chemische und NMR-spektroskopische Analyse für die beiden analogen 1-Azido-2-chlor-1-phenylcyclohexane liegt bereits vor<sup>5</sup>. Der Vergleich mit 6 und 7 zeigt auch hier, daß ein Pseudotriplettmuster ( $W_{1/2}$  16 Hz) für  $\text{H}_X$  durch die koppelnden Nachbarprotonen an C-3 nur für 6 zustande kommt ( $LM$ :  $\text{CHCl}_3$ ). In  $\text{C}_6\text{H}_6$  als Lösungsmittel kommt es erwartungsgemäß infolge der Azid-Solvenswechselwirkung\* zur stärkeren Differenzierung. Man beobachtet zwei Dubletts ( $J_{\text{H}_A-\text{H}_X} = 10$  Hz) und ( $J_{\text{H}_B-\text{H}_X} = 5$  Hz). In 7 werden die Kopplungen  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  noch durch  $W$ -Kopplungen von den äquatorialen Wasserstoffen an C-3 und C-5

\* Einen noch ausgeprägteren NMR-spektroskopisch relevant werdenden Einfluß stellt die Wechselwirkung zwischen einer CO-Gruppe und  $\text{C}_6\text{H}_6$  dar. Durch diese kommt es bekanntlich ebenso zu sehr deutlichen Veränderungen in der chemischen Verschiebung der Nachbarprotonen gegenüber den Solventien  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$ <sup>6, 7</sup>.

überlagert. Daher präsentiert sich hier  $\text{H}_X$  als diffuses Signal mit einer Halbwertsbreite von 8 Hz. Für **9** und **10** ergibt sich ebenfalls eine leicht



überschaubare Situation: Beide  $\text{H}_X$  in **9** weisen ein diffuses symmetrisches Signal auf ( $\delta = 3,2$   $W_{1/2} = 13$  Hz), während  $\text{H}_X$  und  $\text{H}_X$  in **10** ( $\delta = 3,6$ ), besonders in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ein wesentlich komplexeres Multipllett zu erkennen geben.

Die beiden Stereoisomeren **13** und **14** (*rac.* und *meso*-2,3-Diazidobutan) sind bezüglich der Lage des Signals für  $\text{H}_{2,3}$  nicht mehr unterscheidbar. Sie zeigen jedoch hinsichtlich der Signallage des  $\text{CH}_3$ -Dubletts einen geringen, aber noch deutlich wahrnehmbaren Unterschied in der chemischen Verschiebung. Die eindeutige Zuordnung konnte durch Reduktion mittels  $\text{LiAlH}_4$  des aus *trans*-2-Buten erhaltenen Isomeren gemisches zum entsprechenden Gemisch der 2,3-Diaminobutane (**13 a** und **14 a**) vorgenommen werden. Das daraus hergestellte Gemisch der Dihydrochloride **13 b** und **14 b** konnte durch NMR-Vergleich (Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ ) mit authent. Proben<sup>9</sup> der Dihydrochloride von *rac.*- bzw. *meso*-2,3-Diaminobutan identifiziert werden.

Im übrigen sei daran erinnert, daß auch das *trans*-Stilben mit dem Titelreagens ein Gemisch von *meso*-1,2-Diazido-1,2-diphenyläthan und *rac.*-1,2-Diazido-1,2-diphenyläthan im Verhältnis 3 : 1 gebildet wird<sup>3</sup>. Dies entspricht ebenso einer bevorzugten *cis*-Anlagerung der beiden Azidgruppen.

Das je nach eingesetztem 2-Buten-stereoisomeren sehr unterschiedlich registrierte Verhältnis der Stereoisomeren **13** und **14** läßt sowohl eine kinetisch eigenständige Radikalzwischenstufe als auch eine Carboniumionzwischenstufe als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Dasselbe Argument läßt sich bei Betrachtung der aus Cyclohexen hervorgehenden Produktverhältnisse **9** und **10** anführen. Ebenso unwahrscheinlich ist eine Azidoniumionzwischenstufe **A**, wie sie früher formuliert wurde<sup>10</sup>. Denn inzwischen wurden derartige Azidoniumionen auf einem anderen Weg hergestellt und festgestellt, daß deren Öffnung streng stereoelektronisch kontrolliert wird (Abb. 1)<sup>11</sup>.

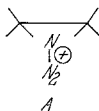
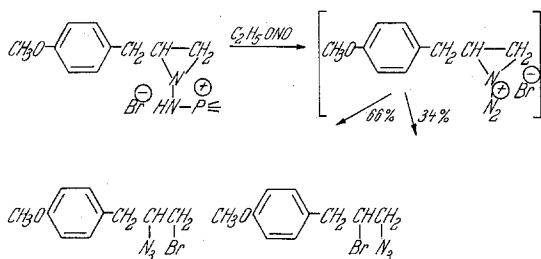


Abb. 1

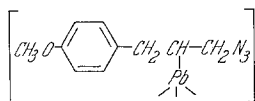
Beispielsweise erhält man durch Einwirkung von  $C_2H_5ONO$  auf 2,3- $\alpha$ -(1-Aminoaziridinyl)-cholestan-N-triphenylphosphoniumbromid nur das 2 $\beta$ -Brom-3 $\alpha$ -azidocholestan.

Auch das eine Anlagerungsprodukt aus p-Allylanisol, das 2-Acetoxy-3-azido-1-[4-methoxyphenyl]-propan (17) wies uns darauf hin, daß eine Azidoniumionzwischenstufe, die durch Acetation abzusättigen wäre, nicht in Frage kommt. Denn auch hier wurde erst jüngst festgestellt, daß eine solche Dreiringzwischenstufe durch ein Nucleophil bevorzugt vom leichter zugänglichen Ende her geöffnet wird<sup>11</sup> (Schema 1).

Schema 1



Die ausschließliche Bildung von **19** kann auch nicht mit einer Zwischenstufe **B** erklärt werden. Denn eine solche würde eine Arylwanderung auslösen<sup>12</sup>. Aber auch die Entstehung des Diazids **18** wäre über **B** nicht zu erklären (vgl. dazu auch untenstehende Ergebnisse).

**B**

Eine diskutabile Alternative zur Erklärung der bisher berichteten Ergebnisse<sup>10</sup> erscheint uns augenblicklich ein Mechanismus zu sein, bei welchem nach dem Prinzip der komplementären Cycloaddition<sup>13</sup> von Azid und Dipolarophil die Azidgruppe durch den daranhaftenden  $Pb^{IV}$ -Rest eine besondere Aktivierung für die 1,3-Anlagerung an das Olefin erfahren dürfte.

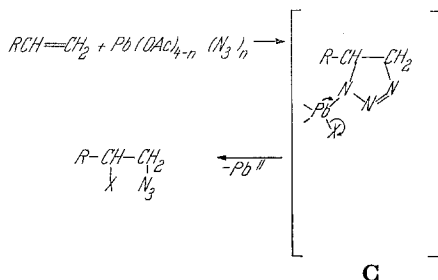
Die Tatsache, daß die Bereitschaft zur Cycloaddition einer Azidgruppe an eine Doppelbindung bei Verknüpfung mit stark elektronenziehenden Substituenten wie z. B.  $RSO_2$ <sup>14</sup>,  $PO(N_3)$ <sup>15</sup> oder  $CN$ <sup>16</sup> stark erhöht wird, unterstützt ebenso diese Auffassung.

Eine derartige nicht-synchrone Cycloaddition würde mit den bisher beobachteten Resultaten<sup>10</sup> in Übereinstimmung zu bringen sein, wonach die Azidgruppe sich im Endprodukt jeweils an dem C-Atom befindet,

welches bei anderen polaren Additionsreaktionen den positiv polarisierten Partner aufnimmt.

Demnach könnte aus  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  und einem Olefin zunächst eine Zwischenstufe **C** gebildet werden (Schema 2),

Schema 2



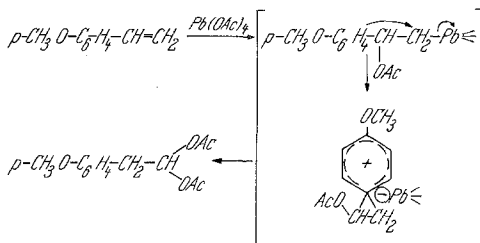
aus welcher dann in einem internen Substitutionsprozeß das Produkt und das  $\text{Pb}(\text{II})$ -Salz gebildet wird. Auch die beobachteten Gerüstumlagerungsreaktionen bei der Umsetzung von Dibenzobarrelen<sup>2</sup>, Norbornen<sup>2</sup>, Benzo-norbornen<sup>2</sup>, Camphen<sup>2</sup> und Pinen<sup>17</sup> lassen sich mit einer Zwischenstufe vom Typ **C** in Einklang bringen. Hier würde primär ein Molekülteil in R unter Gerüstumlagerung die Rolle des internen Nucleophils übernehmen. Erst sekundär erfolgt die Absättigung durch einen anionischen Substituenten aus dem Ligandenreservoir von Pb. Die oben referierten stereochemischen Befunde setzen allerdings noch für deren Verständnis eine genauere Kenntnis des Reaktionsablaufes voraus. Die These eines Cycloadditionsprozesses wird auch noch gestützt durch ein erst kürzlich bei der Umsetzung des Trimethylsilyl-phenylacetylen mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  u. a. aufgefundenen 1-Trimethylsilyl-5-phenyl-1,2,3-triazol<sup>1</sup>.

Bemerkenswert erscheint auch der verstärkte Trend zur Azidoketonbildung bei Verwendung von Acetonitril als Solvens. Vorläufig kann hiezu noch keine Erklärung gegeben werden. Ein weiteres Beispiel hiezu kann noch Tab. 2 entnommen werden.

Styrol und dessen Abkömmlinge scheinen dem Titelreagens eine ambivalente Verhaltensweise aufzuzwingen. Wie aus der Tab. 2 zu entnehmen ist, kommt es neuerlich sowohl zu einer Gerüstumlagerung als auch zur vicinalen Anlagerung von Azidgruppen. Während letztere — sieht man von einer radikalischen Reaktion ab — nach dem eben präsentierten Schema 2 interpretiert werden kann, würden die unter Arylwanderung entstandenen Reaktionsprodukte **20**, **22**, **25**, **26** und **27** eine unmittelbare Koordination von  $\text{Pb}(\text{IV})$  mit der Styrol-doppelbindung zur Voraussetzung haben. Auf dieser Basis wird bekanntlich auch die von *Criegee* aufgefundenene Umwandlung von p-Methoxy-

styrol mittels Pb(IV)-Acetat in das 2,2-Diacetoxy-1-(4-methoxyphenyl)-äthan erklärt (Schema 3)<sup>12</sup>.

Schema 3



Diese Vorstellung wird noch bestärkt durch die Tatsache, daß bei vorhergehender Vereinigung der Komponenten Pb(IV)-Acetat und Styrol und nachträglicher Zugabe von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  die Bildung eines vicinalen Reaktionsproduktes fast zur Gänze unterdrückt wird, während bei Zugabe des Oxydationsmittels zum vorgegebenen Gemisch Styrol—Trimethylsilylazid die Mengen an geminalen und vicinalen Diazid etwa gleich sind. Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung von Acetonitril als Solvens bei Raumtemp. überwiegend das vicinale Diazid **21** gebildet wird, während bei  $-20^\circ$  das Phenacylazid (**23**) zum Hauptprodukt der Reaktion wird. Auf eine Interpretation dieses dramatischen Lösungsmittelleffektes muß zur Zeit noch verzichtet werden.

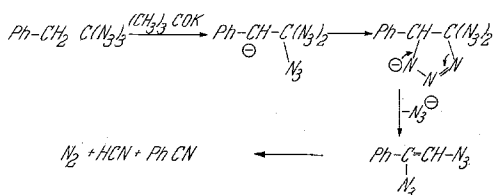
Aus p-Methoxystyrol entstehen unter Wanderung des Anisylrestes jeweils nur die Reaktionsprodukte **25** und **26** mit geminaler Anordnung der Substituenten. Aus  $\alpha$ -Azidostyrol entsteht als Hauptprodukt unter Phenylwanderung das 1-Phenyl-2,2,2-triazidoäthan (**27**). Beim Vergleich der charakteristischen Singlettsignale ( $\delta = 3,10$ ) von **27** mit dem Singlettsignal des isomeren **28** (1-Phenyl-1,1,2-triazidoäthans,  $\delta = 3,58$ ) erscheint sowohl die Konstitution von **27** als auch die von **28** als gesichert. Für **20**, **22**, **25** und **26** zeigt sich die benzyliche  $\text{CH}_2$ -Gruppe als Dublett bei  $\delta = 2,95$  an ähnlicher Stelle wie bei **27**.

Die Bildung von Phenacylazid aus  $\alpha$ -Azidostyrol läßt sich primär als Anlagerung von formal positivem Azid am  $\beta$ -C-Atom und einer Acetoxygruppe am  $\alpha$ -C-Atom verstehen, auf welche eine 1,1-Eliminierung von Acetylazid unter Ausbildung der Carbonylgruppe folgt. Die niedrige Ausbeute an Phenacylazid sowohl in Methylenechlorid als auch in Acetonitril macht eine  $\alpha$ -Azidostyrolzwischenstufe bei der Umwandlung von Styrol in Phenacylazid sehr unwahrscheinlich. Das Benzonnitril (**31**) könnte vielleicht schon im Reaktionskäfig im Gefolge einer zum Teil erfolgten Abstraktion eines Protons von der benzylichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe



gebildet worden sein, gemäß der nachstehenden Reaktionsfolge, welche wir mit  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  auslösten<sup>18</sup>.

Schema 4



Eine Fragmentierung von 1,2-Diazidoäthylenderivaten in die Nitrilkomponenten wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben<sup>19</sup>.

Für die Bildung des in Acetonitril gebildeten Reaktionsproduktes **29** können noch keine plausiblen Vorstellungen entwickelt werden.

Das aus  $\beta$ -Azidostyrol gebildete Hauptreaktionsprodukt **30**, das 1,2,2-Triazido-1-phenyl-äthan<sup>18</sup>, resultiert sowohl aus einer vicinalen Anlagerung von zwei Azidgruppen als auch aus einem Transfer von 2 Azidgruppen, bei welchem eine Phenylwanderung zwischengeschaltet ist.

Der Ciba-Geigy AG, Basel, sei für die Unterstützung unserer Arbeiten aufrichtig gedankt.

Der Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich, A-1010 Wien, Liebiggasse 5, förderte diese Arbeit in großzügiger Weise mit dem Projekt Nr. 1029/1969.

### Experimenteller Teil

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder als liquid film, die 60-MHz-Kernresonanzspektren wurden auf einem Varian-A-60-Spektrometer aufgenommen (innerer Standard: für  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  jeweils *TMS*, für  $\text{D}_2\text{O}$  aber *DSS*).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Das molare Mengenverhältnis betrug: Olefin :  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  :  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  = = 1 : 1 : 4.

#### Ansatz

a) Raumtemp. oder Eisbadtemp.: 4,4 g getrocknetes  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , 4,6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  und 10 mMol Olefin, gelöst in jeweils etwa 100 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}$ , wurden, wenn nicht anders vermerkt (Tab. 1), in der angeführten Reihenfolge zusammengefügt und über Nacht gerührt (und auf Raumtemp. erwärmen) gelassen.

b) Reaktionstemp. — 20 °C: Eine Lösung von 10 mMol Olefin und 4,6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  in etwa 200 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde bei — 20 °C innerhalb etwa einer Stunde mit einer Lösung von 4,4 g  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in etwa 100 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}$  versetzt und über Nacht auf Raumtemp. erwärmen gelassen.

#### Aufarbeitung

a) Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Die Reaktionsmischung wurde nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  filtriert, mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$  behandelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. verjagt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (0,02—0,2 mm, Fa. Merck, etwa 100 g pro g Substanz) mittels einer Stufensäule<sup>21</sup>, Laufmittel Petroläther: Aceton = 9:1 chromatographiert. Die Trennung wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (Kieselgel HF<sub>254</sub> nach Stahl, Merck) und die Substanzen in einer Jodkammer oder unter einer UV-Lampe sichtbar gemacht.

b) Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{CN}$ : Die Reaktionsmischung wurde mit etwa 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, vorsichtig filtriert, und das Lösungsmittel im Vak. ohne Erwärmen verjagt. Dann wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und wie oben weiterverfahren.

#### Isobutylen

1,2-Diazidoisobutan, **1**: 16% ( $R_f \sim 0,6$ , kaum anfärbbar), farbloses Öl.  
IR: 2110  $\text{cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,22$  (s, 2H),  $\delta = 1,30$  (s, 6H).

2-Acetoxy-1-azido-isobutan, **2**: 57% ( $R_f \sim 0,55$ , wenig anfärbbar), farbloses Öl.

IR: 2110  $\text{cm}^{-1}$  (Azid), 1740  $\text{cm}^{-1}$  (Ester).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,44$  (s, 2H),  $\delta = 1,98$  (s, 3H),  $\delta = 1,45$  (s, 6H).

#### 3-Cyclohexyl-1-propen

1,2-Diazido-3-cyclohexyl-propan, **3**: 47% ( $R_f = 0,6$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (mit Schulter) (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,2$ — $3,7$  ( $A_2B$ , 3H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6$ . Ber. C 51,9, H 7,8, N 40,4.

Gef. C 52,4, H 7,8, N 40,2.

2-Acetoxy-1-azido-3-cyclohexyl-propan, **4**: 8% ( $R_f = 0,5$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid), 1735  $\text{cm}^{-1}$  (Ester), 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5,3$  (ps. qui., 1H),  $\delta = 3,4$  (2H),  $\delta = 2,1$  (s, 3H),  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ .

#### Phenylcyclohexen

trans-1,2-Diazido-1-phenyl-cyclohexan, **7**: 12% ( $R_f \sim 0,6$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,70$  (diffus,  $W_{1/2} = 8$  Hz, 1H),  $\delta = 7,4$  (s, Phenyl).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_6$ . Ber. C 59,5, H 5,8, N 34,7.

Gef. C 61,1, H 5,9, N 33,2.

*cis*-1,2-Diazido-1-phenyl-cyclohexan, **6**: 24% ( $R_f \sim 0,5$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,50$  (ps, t,  $W_{1/2} = 16$  Hz, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  2 d ( $J_{\text{H}_A-\text{H}_X} = 10$ ,  $J_{\text{H}_B-\text{H}_X} = 5$  Hz), 1H,  $\delta = 7,25$  (Phenyl).

Durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion in Äther erhielt man aus **7**

*trans*-1,2-Diamino-1-phenyl-cyclohexan, **7 a**

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,1$  (diffus,  $W_{1/2} = 8$  Hz, 1H),  $\delta = 7,1-7,7$  (Phenyl),  $\delta = 1,6$  (4H, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).

In gleicher Weise erhielt man aus **6**

*cis*-1,2-Diamino-1-phenyl-cyclohexan, **6 a**

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,13$  (2d, diffus,  $W_{1/2} = 16$  Hz, 1H),  $\delta = 7,2-7,7$  (Phenyl),  $\delta = 1,4$  (4H, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. C 75,8, H 9,5, N 14,7.

Gef. C 76,2, H 9,1, N 14,8.

$\omega$ -Benzoylvaleriansäurenitril, **8**: 40%, identisch mit einer authent. Probe<sup>20</sup>.

### Cyclohexen

3-Azidocyclohexen, **11**: 10% ( $R_f = 0,65$ ), entspricht im IR und NMR den Erwartungen<sup>23</sup>.

*cis*-1,2-Diazidocyclohexan, **9**: 15% ( $R_f = 0,55$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,2$  (symm., diffus,  $W_{1/2} = 13$  Hz, 2H, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  unverändert).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6$ . Ber. C 43,3, H 6,0, N 50,5.

Gef. C 43,6, H 6,0, N 50,6.

*trans*-1,2-Diazidocyclohexan, **10**: 10% ( $R_f = 0,5$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid). Bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  eine sehr ausgeprägte Bande. Sie wird immer bei *trans*-konfigurierten Diaziden registriert (z. B. 7 $\alpha$ -Acetamido-3 $\beta$ -acetoxy-5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -diazidocholestan). Eine Erklärung für deren Auftreten kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,6$  [unsymm.,  $W_{1/2} = 13$  Hz, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  Teil eines neuen Multipletts (quartettoid) sichtbar].

2-Azidocyclohexanon, **12**: 14% ( $R_f = 0,3$ ), spektroskopisch identisch mit den Literaturangaben<sup>24</sup>.

*trans*- und *cis*-Buten: Durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion der erhaltenen Diazidgemische, Herstellung der Dihydrochloride und NMR-Vergleich mit authent. Proben<sup>9</sup> konnten den einzelnen Isomeren folgende spektroskopische Daten zugeordnet werden:

*rac*-2,3-Diazidobutan, **13** ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$ ): hochflüchtiges, farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid), (1620  $\text{cm}^{-1}$  vgl. Anmerkung zu dieser Bande, unter Verb. 10).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,28$  (d,  $J = 6,5$  Hz, 6H),  $\delta = 3,25$ — $3,70$  (quartetoid, 2H).

*meso*-2,3-Diazidobutan, 14 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6$ ): hochflüchtiges, farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid), (1620  $\text{cm}^{-1}$  vgl. Anmerkung zu dieser Bande oben).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,30$  (d,  $J = 6,5$  Hz, 6H),  $\delta = 3,25$ — $3,70$  (m, 2H).

Bei den Dihydrochloriden der entsprechenden Diamine liegen (in  $\text{D}_2\text{O}$ ) die Dubletts ( $J = 7$  Hz) der Methylgruppen im Fall des *rac*-Isomeren bei  $\delta = 1,40$ , im Fall des *meso*-Isomeren bei  $\delta = 1,46$ .

3-Azido-2-butanon, 15: farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (Keton).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,88$  (qua,  $J = 7$  Hz, 1H),  $\delta = 2,18$  (s, 3H),  $\delta = 1,39$  (d, 3H).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 42,4, H 6,19, N 37,1.  
Gef. C 42,1, H 6,16, N 35,8.

#### *p*-Allylanisol

Neben 30% Ausgangsmaterial erhielt man, bezogen auf umgesetzte Menge:

2,3-Diazido-1-[4-methoxyphenyl]-propan, 16: 53% ( $R_f = 0,5$ ), farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (gespalten) (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,80$  (d, 2H),  $\delta = 3,30$  (*AB*-Teil eines *ABM*-Systems, 2H),  $\delta = 3,60$  (pseudoqui, 1H),  $\delta = 3,78$  (s, 3H),  $\delta = 7,0$  (*A*<sub>2</sub>*B*<sub>2</sub>, 4H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}$ . Ber. N 36,2. Gef. N 36,3.

1-Acetoxy-3-azido-1-[4-methoxyphenyl]-propan, 17 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ): 12%, farbloses Öl.

IR: 2100  $\text{cm}^{-1}$  (Azid), 1740  $\text{cm}^{-1}$  (Ester).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,05$  (s, 3H),  $\delta = 2,88$  (d, 2H),  $\delta = 3,34$  (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, 2H),  $\delta = 3,78$  (s, 3H),  $\delta = 5,17$  (pseudo qui, 1H),  $\delta = 7,0$  (*A*<sub>2</sub>*B*<sub>2</sub>, 4H).

#### Styrol

Je nach Reaktionsbedingungen wurden folgende Produkte gefunden:

2,2-Diazido-1-phenyläthan, 20: ( $R_f \sim 0,6$ ), farbloses Öl.

IR: 2100, 2120  $\text{cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2,93$  (d, 2H, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  unverändert),  $\delta = 4,75$  (t, 1H),  $\delta = 7,37$  (s, 5H).

MS:  $m/e = 91$  (100%).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_6$ . Ber. C 51,0, H 4,3, N 44,7.  
Gef. C 50,7, H 4,0, N 45,5.

*1,2-Diazido-1-phenyläthan*, **21**: identisch mit authent. Probe<sup>25</sup>. Zum Vergleich die spektroskopischen Daten:

IR:  $2100\text{ cm}^{-1}$  (scharf) (Azid).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,40$  (d, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  AB-Teil eines ABX-Systems, 2H),  $\delta = 4,60$  (t, 1H),  $\delta = 7,30$  (s, 5H).

MS:  $m/e = 132$  ( $M-2 \times \text{N}_2$ ),  $m/e = 104$  ( $M-2 \times \text{N}_3$ ),  $m/e = 77$  (Phenyl).

*1-Acetoxy-1-azido-2-phenyläthan*, **22**: farbloses Öl.

IR:  $2110\text{ cm}^{-1}$  (Azid),  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Ester).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2,94$  (d, 2H),  $\delta = 6,04$  (t, 1H),  $\delta = 7,25$  (s, 5H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 58,5, H 5,4, N 20,5.

Gef. C 58,5, H 5,4, N 22,3.

*Phenacylazid* (**23**): identisch mit authent. Probe<sup>26</sup>.

#### *p*-Methoxystyrol

*2,2-Diazido-(1-p-methoxyphenyl)-äthan*, **25** ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$ ): ( $R_f = 0,5$ ), gelbliches Öl.

IR:  $2110\text{ cm}^{-1}$  (intensiv) (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,9$  (d, 2H),  $\delta = 3,8$  (s, 3H),  $\delta = 4,8$  (t, 1H),  $\delta = 7,05$  ( $A_2B_2$ , 4H).

MS:  $m/e = 218$  (7%, M),  $m/e = 121$  (100%,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ ).

*2-Acetoxy-2-azido-(1-p-methoxyphenyl)-äthan*, **26** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ ): ( $R_f = 0,4$ ), farbloses Öl.

IR:  $2110\text{ cm}^{-1}$  (Azid)  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Ester).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,95$  (d, 2H),  $\delta = 3,8$  (s, 3H),  $\delta = 6,0$  (t, 1H),  $\delta = 2,1$  (s, 3H),  $\delta = 7,05$  ( $A_2B_2$ , 4H).

MS:  $m/e = 235$  (4%, M),  $m/e = 121$  (100%).

Reduktion von **26** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther führte nach basischer Aufarbeitung zu *p*-Methoxyphenäthylamin.

#### $\alpha$ -Azidostyrol

*2,2,2-Triazido-1-phenyl-äthan*, **27** ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_9$ )\*: ( $R_f = 0,6$ ), farbloses Öl.

IR:  $2130\text{ cm}^{-1}$ ,  $2110\text{ cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3,10$  (s, 2H),  $\delta = 7,3$  (s, 5H).

*1,1,2-Triazido-1-phenyl-äthan*, **28** ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_9$ )\*: ( $R_f = 0,55$ ).

IR:  $2130$ ,  $2110\text{ cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3,58$  (s, 2H),  $\delta = 7,48$  (symm., m, 5H).

*2,5-Diazido-1,6-diphenyl-3,4-diaza-2,4-hexadien*, **29**: gelbe Kristalle (aus Äther—Petroläther), Schmp.  $90-92^\circ$ .

IR:  $2100\text{ cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,69$  (s, 4H, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  unverändert),  $\delta = 7,3-8,1$  (10H).

MS:  $m/e = 318$  ( $M$ , gerade noch sichtbar), 290 ( $M-\text{N}_2$ ), 262 ( $M-2 \times \text{N}_2$ ), 248 [ $M-(\text{N}_2 + \text{N}_3)$ ], 234 ( $M-2\text{N}_3$ , sehr intensiv), 104 (sehr intensiv).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6$ . Ber. C 60,4, H 4,4, N 35,2.

Gef. C 60,6, H 4,3, N 34,9.

### $\beta$ -Azidostyrol

1,2,2-Triazido-1-phenyl-äthan **30** ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_9$ )\*: 60%, farbloses Öl.

IR: 2100, 2120  $\text{cm}^{-1}$  (Azid).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,7$  (AB,  $J_{AB} = 6,5$  Hz, 2H),  $\delta = 7,43$  (s, 5H).

### Literatur

- <sup>1</sup> VII. Mitt.: G. Nestler und E. Zbiral, Mh. Chem. **102**, 1156 (1971).
- <sup>2</sup> E. Zbiral und A. Stütz, Tetrahedron **27**, 4953 (1971).
- <sup>3</sup> E. Zbiral und K. Kischka, Tetrahedron Letters **1969**, 1167.
- <sup>4</sup> F. Minisci, R. Galli und M. Cecere, La Chimica e L'Ind. **48**, 347 (1966).
- <sup>5</sup> E. Zbiral und J. Ehrenfreund, Tetrahedron **27**, 4125 (1971).
- <sup>6</sup> D. H. Williams und N. S. Bhacca, Tetrahedron **21**, 2021 (1965).
- <sup>7</sup> J. D. Conolly und R. M. McCrindle, Chem. and Ind. **1965**, 379.
- <sup>8</sup> C. W. Shoppee, T. E. Bellas, R. E. Lack und S. Sternhell, J. org. Chem. **30**, 2483 (1965).
- <sup>9</sup> F. H. Dickey, W. Fickett und H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 944ff. (1952).
- <sup>10</sup> E. Zbiral, Synthesis 1972, Nr. 6, 285; K. Kischka und E. Zbiral, Tetrahedron **26**, 1417 (1970).
- <sup>11</sup> E. Zbiral und E. Keschmann, Ann. Chem. **758**, 72 (1972).
- <sup>12</sup> K. B. Wiberg, Oxidation in Organic Chemistry (Acad. Press, 1965, London) 278ff.
- <sup>13</sup> R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **100**, 2494 (1967).
- <sup>14</sup> J. E. Franz, M. W. Dietrich, A. Henschall und C. Osuch, J. org. Chem. **31**, 2847 (1966).
- <sup>15</sup> K. D. Berlin und M. A. R. Khayat, Tetrahedron **22**, 975 (1966).
- <sup>16</sup> F. D. Marsh und M. E. Hermes, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4506 (1964).
- <sup>17</sup> A. Stütz und E. Zbiral, Ann. Chem. 1972, im Druck.
- <sup>18</sup> G. Nestler, Dissertation, Univ. Wien, 1971.
- <sup>19</sup> A. Hassner, R. J. Isbister und A. Friederang, Tetrahedron Letters, **1969**, 2939; J. A. Hall und E. Patterson, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5856 (1967); G. Smolinsky und C. A. Pryde, J. org. Chem. **33**, 2411 (1968).
- <sup>20</sup> E. Zbiral und G. Nestler, Tetrahedron **26**, 2945 (1970).
- <sup>21</sup> G. A. Fischer und J. J. Kabara, Anal. Biochem. **9**, 303 (1964).
- <sup>22</sup> E. Zbiral und J. Ehrenfreund, Tetrahedron **28**, 1697 (1972).
- <sup>23</sup> F. Minisci und R. Galli, Tetrahedron Letters **1963**, 357.
- <sup>24</sup> O. E. Edwards und K. K. Purushothaman, Canad. J. Chem. **42**, 712 (1964).
- <sup>25</sup> F. Minisci und R. Galli, Gazz. Chim. Ital. **94**, 82 (1964).
- <sup>26</sup> H. Bretschneider und H. Hörmann, Mh. Chem. **84**, 1021 (1953).

\* Auf eine Analyse mußte aus begrifflichen Gründen verzichtet werden.