

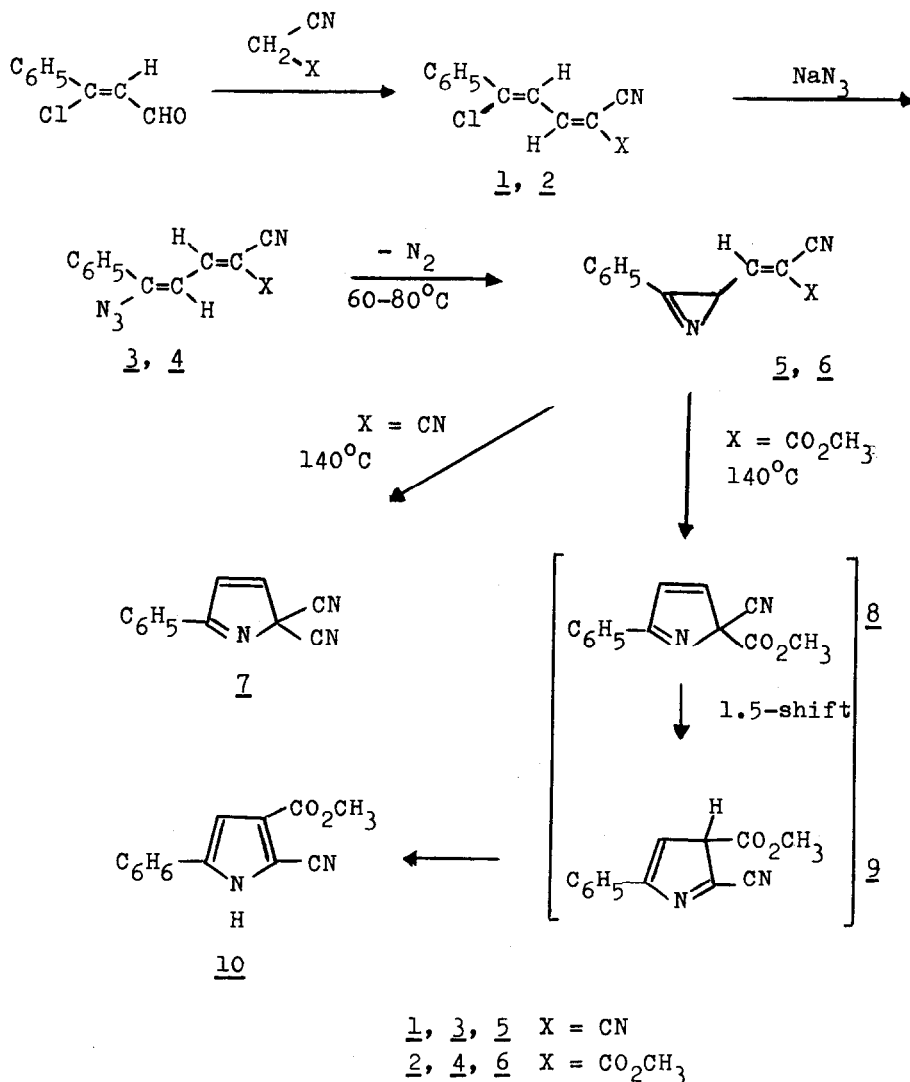
2-VINYLAZIRINE UND PYRROLENINE

DURCH THERMOLYSE ELEKTRONEGATIV SUBSTITUIERTER AZIDOBUTADIENE

Klaus Friedrich⁺, Gabriele Böck und Hans Fritz
Chemisches Laboratorium der Universität, D 78 Freiburg i.Br.

3-Chlorcinnamyliden-malodinitril (1)¹) und -cyanessigsäuremethylester (2)²) (60%, Fp.: 116-117°C) werden durch KNOEVENAGEL-Kondensation (β -Alanin-Eisessig-CCl₄) des 3-Chlorzimtaldehyds³) mit den entsprechenden Methylenkomponenten erhalten. 1 und 2 liefern mit Natriumazid in Aceton-Wasser bei 5-10°C die Azidobutadiene 3 (95%, Zers. ab 55-60°C) und 4 (90%, Zers. ab 50°C), wobei unter Inversion die Z/E-Verbindungen entstehen. 3 und 4 gehen bei 20°C innerhalb weniger Tage, bei 60-80°C (CHCl₃, Benzol, Toluol etc.) in wenigen Minuten unter Stickstoffabspaltung in die 2-Vinylazirine 5 (90%, Fp.: 121-123°C, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.28 (D,1), 6.75 (D,1), 7.50-7.90(M,5), IR (KBr): 2190 (C \equiv N), 1740 (C=N) cm⁻¹) bzw. 6 (40%, Fp.: 97-99°C, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.27 (D,1), 3.83 (S,3), 7.13 (D,1), 7.54-7.93 (M,5), IR (KBr): 2200 (C \equiv N), 1760 (C=O), 1740 (C=N) cm⁻¹) über. 2-Vinylazirine sind bei der Thermolyse von ω -Azidobutadienen bisher als Zwischenstufe postuliert, jedoch nicht isoliert worden⁴).

Höhere thermische Belastung (135-140°C/Xylol) führt zur Umlagerung der Vinylazirine 5 und 6. Als einziges Produkt konnte aus 6 das Pyrrol 10 (20%, Fp.: 187-190°C, ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 3.80 (S,3), 7.07 (S,1), 7.27-7.87 (M,5), 13.30 (S,1), IR (KBr): 3250 (NH), 2210 (C \equiv N), 1690 (C=O) cm⁻¹) erhalten werden (Reinigung durch Sublimation bei 150°C/0.02 Torr), das offenbar über die Pyrrolenine 8 und 9 durch 1.5-Verschiebung der Estergruppe und anschließende Tautomerisierung entsteht⁵). Diese Annahme wird durch das Ergebnis der Thermolyse von 5 gestützt, die als einziges isolierbares Produkt das Pyrrolenin 7 (14%, Fp.: 145-146°C, Subl. 120°C/0.05 Torr, ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 7.50-7.75 (M,2), 7.75-8.30 (M,5), IR (KBr): 2225 (C \equiv N) cm⁻¹) liefert. Eine 1.5-Verschiebung der Cyangruppe, wie sie bei der VAN-ALPHEN-Umlagerung von Cyanpyrazoleninen⁶) und bei Cyancycloheptatrienen⁷) gefunden wurde, konnte von uns nicht beobachtet werden.



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) M. Weißenfels und S. Illing, Z.Chem. 13, 130 (1973).
- 2) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren.
- 3) Z. Arnold und J. Zemlička, Collect.Czech.Chem.Comm 24, 2385 (1959).
- 4) K. Isomura, M. Okada und H. Taniguchi, Chem.Lett. 1, 629 (1972).
- 5) A. Padwa, J. Smolanoff und A. Tremper, J.Org.Chem. 41, 543 (1976).
- 6) M. Franck-Neumann und Ch. Buchecker, Z. Angew.Chem. 85, 259 (1973).
- 7) E. Ciganek, J. Amer.Chem.Soc. 89, 1458 (1967). Über CN-Verschiebungen in Pyrrolen bei wesentlich höheren Temperaturen: C. Wentrup und W.D. Crow, Tetrahedron 26, 3965 (1970), R. Harder und C. Wentrup, J. Amer.Chem.Soc. 98, 1259 (1976).