

REAKTIONEN POLYVALENTER JODVERBINDUNGEN—III¹

UMWANDLUNG VON OLEFINEN IN α -AZIDOCARBONYLVERBINDUNGEN MIT HILFE VON $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$

J. EHRENFREUND und E. ZBIRAL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 21 October 1971; Received in UK for publication 2 November 1971)

Zusammenfassung—Während das System $Pb(OAc)_4-(CH_3)_3SiN_3$ mit einfachen nucleophilen Olefinen meist Diazide und Azid-acetoxyverbindungen liefert² und nur im Falle der Steroidolefine α -Azidoketone,³ reagiert das Titelreagens sowohl mit nucleophilen als auch mit manchen elektrophilen Doppelbindungen in übersichtlicher Weise unter Bildung von α -Azidocarbonylverbindungen. Hingegen werden keine Azid-acetoxyverbindungen gebildet. Wie die Verbindung **14** zeigt, scheint eine Aktivierung durch einen Arylrest für das Gelingen der Reaktion nicht erforderlich zu sein. Ein polarer Ablauf der Reaktion wird für unwahrscheinlich gehalten.

Abstract— $Pb(OAc)_4-(CH_3)_3SiN_3$ reacts with simple nucleophilic olefins to form mostly diazides and azide-acetoxy compounds,² while with steroidal olefins α -azidosteroidketones³ are afforded. Contrary to this result the title reagent reacts not only with nucleophilic but also with electrophilic double-bonds yielding α -azido-carbonyl compounds. Not any azide-acetoxy compound is formed. Compound **14** indicates that activation by an arylgroup is not necessary for the reaction. A polar mechanism of this reaction seems to be improbable.

IN einer früheren Arbeit⁴ wurde über das Verhalten dreifach verzweigter Olefine gegenüber dem Titelreagens berichtet. Das dort referierte Ergebnis, eine typische Fragmentierungsreaktion, welche auch bei der Umsetzung von $Pb(OAc)_4-(CH_3)_3SiN_3$ beobachtet wurde⁵ (Abb 1), liess uns zunächst an eine weitgehende Entsprechung der Reaktionsabläufe für beide Oxydationssysteme denken.

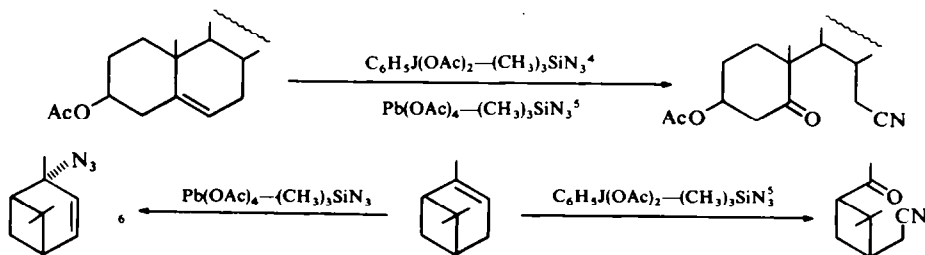


ABB 1

Später durchgeführte vergleichende Untersuchungen an anderen Substraten zeigten, dass diese anfängliche Koinzidenz zufällig war. So liefert beispielsweise

Benzonorbornen mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in einer *polaren* Reaktion 7-Antiazido-5-exo-acetoxybenzonorbornan (85%) und 7-Antiazido-5-exoazidobenzonorbornan,⁷ während derselbe reaktive Kohlenwasserstoff mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ nicht eine Spur der genannten Benzonorbornanabkömmlinge liefert.⁸ Welche Produkte tatsächlich gebildet werden, muss zur Zeit noch unbeantwortet bleiben. Ähnlich ist die Situation bei Dibenzobarrelen, welches mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in einem polaren Reaktionsablauf die beiden Reaktionsprodukte 4-exo-Acetoxy-8-syn-azidobicyclo[3.2.1]octadien (50%) und 4-exo-8-syn-Diazidobicyclo[3.2.1]octadien (4%),⁷ während beim Anbieten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ wiederum keines der angegebenen Produkte entsteht.⁸ α -Pinen, welches mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ einer Fragmentierung unterliegt (Abb 1),⁴ setzt sich mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ zu einem α -Azidopinen⁶ um. Dasselbe Reagens liefert mit *p*-Methoxystyrol zu 82% das 1-Azido-1-acetoxy-2-*p*-methoxyphenyl-äthan zusammen mit 5% 1,1-Diazido-2-*p*-methoxyphenyläthan,⁶ während $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in 85% Ausbeute *p*-Methoxyphenacylazid gibt. vgl. Tab. 1. In der vorliegenden Arbeit wird über das Verhalten einfacher Olefine gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2-(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ berichtet.

TABELLE 1

Olefin	α -Azidocarbonylverbindung	Ausbeute in %
Styrol	Phenacylazid 1	42
<i>p</i> -Methoxystyrol	<i>p</i> -Methoxyphenacylazid 2	85
<i>p</i> -Nitrostyrol	<i>p</i> -Nitrophenacylazid 3	90
<i>o</i> -Nitrostyrol	<i>o</i> -Nitrophenacylazid 4	50
<i>trans</i> -Stilben	1-Azido-1-phenylacetophenon 5	56
4-Vinylpyridin	Azidomethyl-4-pyridil-keton 6	14
2-Vinylpyridin	Azidomethyl-2-pyridil-keton 7	50
2,4-Dimethylstyrol	2,4-Dimethylphenacylazid 8	50
<i>p</i> -Vinylbenzoesäuremethylester	<i>p</i> -Carboxymethylphenacylazid 9	58
<i>p</i> -Vinylacetophenon	<i>p</i> -Acetylphenacylazid 10	43
Propenylbenzol	α -Azidopropiophenon 11	72
2-Vinylthiophen	Azidomethyl-2-thienyl-keton 12	57
<i>p</i> -Trimethylsilylstyrol	<i>p</i> -Trimethylsilylphenacylazid 13	71
Allylcyclohexan	Cyclohexylmethyl-azidomethylketon 14	45

Im Hinblick darauf, dass Phenyljodchlorid nach einem homolytischen Reaktionschema mit Doppelbindungen reagieren kann,¹² war zu erwarten, dass das vorliegende Reagens nicht nur mit nucleophilen, sondern auch mit elektrophilen Doppelbindungen in Reaktion tritt. Wie man der Tabelle 1 entnehmen kann, ist dies auch tatsächlich der Fall. Die Beispiele Styrol, *p*-Methoxystyrol, *p*- bzw. *o*-Nitrostyrol usw. machen deutlich, dass in mittleren bis guten Ausbeuten die gleichen Azidoketone entstehen. Dies, sowie die oben erwähnten nicht erfolgten Gerüstumlagerungen bei Benzonorbornen und Benzobarrelen, welche an diesen Kohlenwasserstoffen bei polaren Reaktionsabläufen immer eintreten,⁹ lässt darauf schliessen,

dass $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$ mit Olefinen nicht nach einem polaren Reaktionsgeschehen reagiert. Auch die Reihe der anderen Aryläthylene, wie z.B. 2- und 4-Vinylpyridin, Vinylthiophen, Propenylbenzol und auch das Allylcyclohexan zeigen, dass hier eine sehr verallgemeinerungsfähige Reaktion vorliegt. Bemerkenswert und synthetisch nützlich erscheint die unmittelbare Umwandlung einer Doppelbindung in eine α -Azidocarbonylanordnung zu sein. Die meisten der angeführten Verbindungen sind noch nicht beschrieben. Die Reaktion erweist sich auch insofern als nützlich, als auch solche α -Azidoketone gut zugänglich sind, die mit der herkömmlichen Methode der Substitution der entsprechenden α -Bromketone mittels N_3^- nicht präparierbar sind. So wird beispielsweise *p*-Trimethylsilylbenzol bei der Bromierung in $(CH_3)_3SiBr$ und C_6H_5Br gespalten,¹⁰ was analog auch für *p*-Trimethylsilylacetophenon gelten sollte. Die Bromierung von 2,4-Dimethylacetophenon liefert auch an den Methylgruppen substituierte Produkte, während die Bromierung von 4-Acetylpyridin nur ein HBr-Salz des 4-Bromacetylpyridins liefert, aus dem die Isolierung der HBr-freien Verbindung unmöglich ist.¹¹

Bietet man das System $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$ α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an, so fällt vor allem das Auftreten von vicinalen Diaziden (Tabelle 2) auf.

Ob daneben ebenso α -Azidocarbonylverbindungen gebildet werden, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, da diese möglicherweise als α -Azidocarbonylverbindungen sehr instabil sind und vielleicht unter den eingehaltenen Aufarbeitungsbedingungen (siehe exp. Teil) nicht isolierbar sind.

Die Anlagerung der beiden Azidgruppen an die Doppelbindung erfolgt nicht stereospezifisch. Auch die Diazide **15** und **16** zeichnen sich bisweilen durch Instabilität aus. So geht beispielsweise der α,β -Diazido- β -phenylpropionsäureäthylester beim Chromatographieren an Kieselgel unter Verlust der beiden Azidgruppen in Zimtsäureester über. Andererseits kommt es auch vermutlich unter Eliminierung von HN_3 ¹³—wie die Beispiele **17** und **18** zeigen—zur Bildung von Vinylaziden. Die Verbindungen **17** und **18** weisen Übereinstimmung mit denselben von Hassner¹⁴ beschriebenen Produkten auf.

Am Modell des β -Isopropylacrylsäureesters, welches nicht mehr in Reaktion mit dem Reagens tritt, kann man entnehmen, dass es offensichtlich auch ein sterisches Diktat als Begrenzung für die Reaktion gibt. Die Beispiele des Fumarsäureesters und

TABELLE 2

Ausgangsolefin	Reaktionsprodukt	Ausbeute in %
Zimtsäuremethylester	α,β -Diazido- β -phenylpropionsäuremethylester 15	25
Zimtsäureäthylester	†	
Crotonsäuremethylester	α,β -Diazidobuttersäuremethylester 16	28
β -Isopropylacrylsäuremethylester	keine Reaktion	
Fumarsäuredimethylester	keine Reaktion	
Maleinsäureanhydrid	keine Reaktion	
Benzalacetophenon	α -Azidochalkon 17	19
Benzalaceton	α -Azidobenzalaceton 18	22

† siehe obenstehender Text

des Maleinsäureanhydrids können ebenso im Sinne einer Absteckung des Reaktionsbereiches betrachtet werden, wobei noch auf eine Motivierung für den Nichteintritt der Reaktion verzichtet werden muss.

Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung der α -Azidoketone zeigt an, dass zwei Äquivalente des Oxydationsmittels verbraucht werden müssen. Als sicher kann wohl angenommen werden, dass zunächst in einem zyklischen push-pull-Mechanismus mindestens eine Acetatgruppe in $C_6H_5J(OAc)_2$ durch eine Azidgruppe ausgetauscht wird.⁴ Ob auch die zweite Acetatgruppe durch eine Azidgruppe aus Trimethylsilylazid verdrängt werden kann, kann im Hinblick auf die Labilität der neuen Jodverbindungen nicht entschieden werden. Wir konnten beispielsweise die Bildung ganz anderer Produkte beim Umsatz bei $+10^\circ$ beobachten. Darüber wird einer anderen Arbeit berichtet werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Resultate wurden bei -20° erhalten. Es verdient vermerkt zu werden, dass schon einmal ergebnislose Versuche durchgeführt wurden,¹⁵ um $C_6H_5J(N_3)_2$ herzustellen.

Sehr bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass es bisher nie gelungen ist, Reaktionsprodukte mit einer Azid- und einer Acetoxygruppe zu isolieren, wie das beim System $Pb(OAc)_4-(CH_3)_3SiN_3$ der Fall ist.² Auch als eventuelle Zwischenstufen konnten derartige Produkte ausgeschlossen werden. Denn bei der Vereinigung von $p-CH_3O-C_6H_4CH(OAc)CH_2N_3$ mit $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$ tritt keinerlei Reaktion ein (Abb 2). Weitere zur Diskussion gestellte Zwischenstufen wie Epoxyde und Arylketone konnten am Modellfall von Styroloxyd und Acetophenon ausgeschlossen werden.

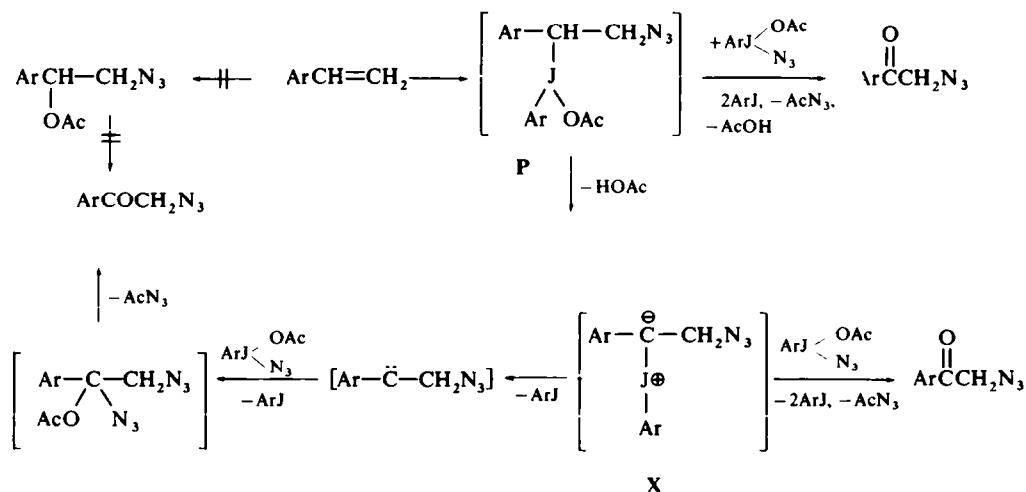


ABB 2

Die Bildung von Jodoniumyliden des Typs X könnte man sich leicht vorstellen. In den letzten Jahren erschien eine Reihe von Arbeiten über Bildungsweisen und

Reaktivitäten von Jodoniumyliden¹⁶ und auch von anderen Haloniumyliden.¹⁷ Danach wäre ein weiterer Angriff des $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$ auf den nucleophilen Kohlenstoff unter Bildung des Azidoketons zur Diskussion zu stellen, wenn man die bei einer Struktur **X** sich ergebende Frage, warum der terminale elektrophile **N** nicht mit dem betreffenden C-Atom unter Triazolbildung reagiert,* beantworten könnte. **X** könnte sich aber auch in der in Abb 2 wiedergegebenen Weise über ein Carben oder eine Carbenoidstruktur hinweg zum α -Azidostyrol umgruppieren, welches erneut durch $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$ angegriffen werden dann. Immerhin konnte gezeigt werden, dass α -Azidostyrol sich mit dem Reagens in einer Ausbeute von ca 10% Phenacylazid umsetzt, während Styrol selbst, wie Tabelle 1 zeigt, zu 40% in dieselbe α -Azidoketonverbindung umgewandelt wird. Dass das vorgelagerte **P** nicht in einem polaren Reaktionsablauf gebildet wird, folgt aus dem Ausbleiben von Gerüstumlagerungen bei den oben erwähnten Umsetzungen von Benzonorboren, *p*-Methoxystyrol und Dibenzobarrelen mit $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$. Ob **P** im Zuge einer Synchronreaktion aus Styrol und $C_6H_5J(OAc)(N_3)$ gebildet wird oder ob Radikale eine Rolle spielen, muss ebenso unbeantwortet bleiben. Auch **P** selbst könnte bereits von $C_6H_5J(OAc)_2-(CH_3)_3SiN_3$ zum Endprodukt oxydiert werden. Hier klare Entscheidungen herbeizuführen wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 in Methylchlorid oder als liquid film.†

Allgemeine Arbeitsvorschrift Die Reaktionen wurden in absolutem CH_2Cl_2 unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das molare Mengenverhältnis der Reaktanden betrug: Olefin:Phenyljodosoacetat:Trimethylsilylazid = 1:2:4.

Eine Lösung von 0.8 bis 1 g Olefin und der entsprechenden Menge $C_6H_5J(OAc)_2$ in 300 ml Methylchlorid wurden auf -20° abgekühlt. Danach liess man unter Rühren die berechnete Menge Trimethylsilylazid in 50 ml CH_2Cl_2 langsam zufließen. Die homogene Lösung wurde nun 12–16 Stunden im Dewargefäss auf -20° belassen. Nach weiteren 10–12h befand sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Dann wurde mit Wasser und gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung behandelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das bei der Reaktion gebildete Jodbenzol entfernt. Dies geschah, wenn im speziellen Teil nicht anders vermerkt, i. Vak. (bei 30° , ca 0.01 Torr. unter Vorschalten einer Kältefalle). Die Isolierung der reinen Azidoketone erfolgte meistens durch Chromatographie der Reaktionsgemische über Kieselgel (ca 100 g pro g Substanz, wenn nicht anders vermerkt: 0.05–0.2, Merck) mittels einer Stufensäule.¹⁹ Die Trennung konnte mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl, Merck) verfolgt werden. Die Sichtbarmachung erfolgte, wenn möglich, mittels UV-Lampe oder in der Jodkammer. Die Isolierung der beiden Vinylazide **17** und **18** erfolgte durch Chromatographie der Rohgemische über Aluminiumoxid (standardisiert, Aktivitätsstufe II–III, Merck, ca 80 g pro g Rohgemisch) und Kristallisation aus Petroläther.

Spezieller Teil

Phenacylazid 1 Die Abtrennung des Jodbenzols erfolgte bei 65/12 mm. Chromatographie mit dem Laufmittel Petroläther:Aceton = 9:1 gab (42% **1** ($R_f = 0.25$), Sdp.: 50°/0.005 mm²⁰ neben viel polymerisiertem Material.

* vgl. dazu die ausserordentlich leicht erfolgende Bildung von 1,2,3-Triazolen in der Reihe der Phosphorylide.¹⁸

† Die ν_{N-N_3} -Bande der meisten von uns dargestellten α -Azidoketone weist eine charakteristische Vorbande auf, die im speziellen Teil jeweils in Klammer neben der ν_{N_3} -Angabe aufscheint.

p-Methoxyphenacylazid **2**. 85% Nach Chromatographie mit Petroläther: Benzol: Aceton = 4:2:1, ($R_f = 0.45$). Fp. 71–73° (Lit.: 68–71°²¹).

p-Nitrophenacylazid **3**. Hier fielen nach Verjagen des Jodbenzols i. Vak. in praktisch quantitativer Ausbeute Kristalle **3** aus, die aus Cyclohexan umkristallisiert wurden. Fp. 89–92° (Lit.: 92–93°²²). **3** zersetzt sich sowohl bei der Chromatographie am Kieselgel als auch bei präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl, Merck).

o-Nitrophenacylazid **4**. Beim Verjagen des Jodbenzols erfolgte starke Gasentwicklung unter Dunkel-färbung der Reaktionslösung. Bei der Chromatographie auf *grobkörnigem* Kieselgel (0.2–0.5: Merck) mit dem Laufmittel Benzol: Aceton = 20:1 ($R_f = 0.25$) erfolgte starke Gasentwicklung. Trotzdem wurden 50% **4** Fp. 61–63° (aus Äthanol) (Lit.: 62–62.5°²³) isoliert.

1-Azido-1-phenylacetophenon **5**. Bei der Reaktion entsteht als Nebenprodukt Benzonitril, das gleichzeitig mit dem Jodbenzol vertrieben wurde. Chromatographie mit dem Laufmittel P: B: A = 80:20:5 gab 56% **5** ($R_f = 0.35$) Fp. = 82–84° (Zers. aus Petroläther) (Lit.: 84°/Zers.²⁴).

Azidomethyl-4-pyridyl-*keton* **6**. Beim Verjagen des Jodbenzols erfolgte starke Zersetzung, ein Grossteil des Produktes löste sich nicht mehr in Äther. Chromatographie mit dem Laufmittel CHCl₃: Äthanol = 20:1 gab 14% **6**. Fp. 57–62°/Zers. (Umfällen aus Äther). Umkristallisieren aus siedendem Äthanol führte zu starker Dunkelfärbung und vermuthlicher Polymerisation (siehe auch Lit.¹¹). IR: Azid: 2105 cm⁻¹ (2195 cm⁻¹), Carbonyl: 1710 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): $\delta = 4.58$ (s, 2), $\delta = 7.6$ (m, 2), $\delta = 10.33$ ppm (m, 2).

Azidomethyl-2-pyridyl-*keton* **7** C₇H₆N₄O. Die Trennung erfolgte mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit dem Laufmittel Chloroform: Äthanol = 20:1. Dabei färbt sich die Platte an der Luft braun. Isoliert wurden 50% **7** ($R_f = 0.32$). Rohschmelzpunkt: 38–42°. Kristallisationsversuche aus heissem Petroläther führen zur Zersetzung. IR: Azid: 2100 cm⁻¹ (2190 cm⁻¹), Carbonyl: 1715 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): $\delta = 4.7$ (s, 2), $\delta = 7.4$ –8.3 (m, 3), $\delta = 9.0$ ppm (m, 1).

2,4-Dimethylphenacylazid **8**. C₁₀H₁₂N₃O. Nach Chromatographieren mit dem Laufmittel Petroläther: Benzol: Aceton = 90:10:2 (unter geringer Zersetzung) erhielt man 50% **8** ($R_f = 0.25$). Fp. 23° (aus Petroläther Sdp. 20–40° bei –40°). (Ber: C, 63.49; H, 5.82; N, 22.22. Gef: C, 63.02; H, 5.75; N, 22.19%). IR: Azid: 2100 cm⁻¹ (2170 cm⁻¹), Carbonyl: 1685 cm⁻¹; NMR (CCl₄): $\delta = 2.30$ (s, 3), $\delta = 2.48$ (s, 3), $\delta = 4.23$ (s, 2), $\delta = 6.9$ –7.5 ppm (m, 3).

4-Carboxymethylphenacylazid **9** C₁₀H₉N₃O₃. Nach Chromatographie mit dem Laufmittel Petroläther: Benzol: Aceton = 80:30:1 erhielt man 28.5% Terephthalaldehydsäuremethylester. Fp. 58°²⁵ und 58% **9** ($R_f = 0.3$). Fp. 98.5–101°/Zers. aus Petroläther. (Ber: C, 54.79; H, 4.11; N, 19.18. Gef: C, 54.85; H, 4.24; N, 18.94%). IR: Azid: 2105 cm⁻¹ (2185 cm⁻¹), Carbonyl: 1723 cm⁻¹ (Ester) und 1700 cm⁻¹ (Keton); NMR (CCl₄): $\delta = 3.93$ (s, 3), $\delta = 4.47$ (s, 2), $\delta = 8.0$ ppm (A₂B₂, 4).

4-Acetylphenacylazid **10** C₁₀H₉N₃O₂. Chromatographie mit dem Laufmittel PÄ: CHCl₃: Aceton = 40:60:1 gibt ca 20% eines vermuthlichen Diazidproduktes ($R_f = 0.55$) und 43% **10** ($R_f = 0.4$). Fp. 82–85° aus Petroläther-Alkohol. (Ber: C, 59.11; H, 4.43; N, 20.51. Gef: C, 59.15; H, 4.48; N, 20.69%). IR: Azid: 2105 cm⁻¹ (2185 cm⁻¹), Carbonyl: 1700 u. 1695 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): $\delta = 2.65$ (s, 3), $\delta = 4.60$ (s, 2), $\delta = 8.04$ ppm (s, 4).

α -Azidopropiophenon **11** C₉H₉N₃O. Chromatographie mit dem Laufmittel PÄ: Aceton = 25:1 liefert 72% **11** ($R_f = 0.28$, Öl erstarrt in der Kälte zu weissen Kristallen. (Ber: C, 61.72; H, 5.14; N, 24.0. Gef: C, 61.32; H, 5.14; N, 23.36%). IR: Azid: 2 starke Banden 2117 cm⁻¹ (spitz), 2087 cm⁻¹ (stumpf),²⁶ Carbonyl: 1690 cm⁻¹; NMR (CCl₄): $\delta = 1.58$ (d, 3), $\delta = 4.60$ (qua, 1), $\delta = 7.3$ –8.2 ppm (m, 5).

Azidomethyl-2-thienyl-*keton* **12** C₆H₅N₃OS. Chromatographie mit dem Laufmittel PÄ: Benzol: Aceton = 95:20:5 gibt ca 12% 2-Thienal²⁷ ($R_f = 0.30$) und 57% **12** ($R_f = 0.25$). Fp. 60–61°. (Ber: C, 43.12; H, 3.00; N, 25.0; S, 19.16. Gef: C, 43.57; H, 3.13; N, 24.45; S, 19.41%). IR: Azid: 2103 cm⁻¹, Carbonyl: 1772 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): $\delta = 4.40$ (s, 2), $\delta = 7.23$ (m, 1), $\delta = 7.8$ ppm (d, 2).

4-Trimethylsilylphenacylazid **13** C₁₁H₁₅N₃OSi. Chromatographie mit dem Laufmittel PÄ: Aceton = 30:1 gibt 71% **13** ($R_f = 0.25$), Öl Sdp. 60°/0.001 mm unter Zersetzung. Erstarrt in der Kälte zu weissen Kristallen. (Ber: N, 18.10; Gef: N, 18.41%). IR: Azid: 2100 cm⁻¹ (2193 cm⁻¹), Carbonyl: 1692 cm⁻¹; NMR (CCl₄): $\delta = 0.3$ (s, 9), $\delta = 4.46$ (s, 2), $\delta = 7.44$ (A₂B₂, 4).

Cyclohexylmethyl-azidomethyl-*keton* **14** C₉H₁₅N₃O. Chromatographie mit dem Laufmittel PÄ: Aceton = 20:1 gibt 45% **14** ($R_f = 0.28$) bei R. T. ölig, erstarrt in der Kälte zu weissen Kristallen. Sdp. 90°/0.005 mm. (Ber: C, 59.67; H, 8.28; N, 23.20. Gef: C, 59.58; H, 8.04; N, 22.89%). IR: Azid: 2095 cm⁻¹ (2200 cm⁻¹), Carbonyl: 1720 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): $\delta = 1.1$ –2.0 (m, 11), $\delta = 2.35$ (d, 2), $\delta = 3.93$ ppm (s, 2).

α , β -Diazido- β -phenylpropionsäuremethylester **15**. Nach Verjagen des Jodbenzols zeigte das NMR-Spektrum die Anwesenheit von β -Azidozimtsäuremethylester ($\delta = 5.25$ ppm²⁶) und beider isomeren

Diazidoester 15. Chromatographie auf Kieselgel gab 15 (N-Analyse gab 83% des erforderlichen Wertes). NMR (CCl_4): I $\delta = 3.79$ (s, 3), $\delta = 4.79$ (d), $\delta = 3.93$ ppm (d); II $\delta = 3.65$ (s, 3), $\delta = 4.92$ (d), $\delta = 3.84$ ppm (d). Weitere Chromatographie auf Al_2O_3 führte zum Verschwinden des Isomeren II: statt dessen entstand α -Azidozimtsäuremethylester [$\delta = 3.86$ (s, 3), $\delta = 6.94$ (s, 1), $\delta = 7.75$ ppm (m)²⁰].

α,β -Diazidobuttersäuremethylester 16. Das nach Abtrennung des Jodbenzols erhaltene Rohgemisch wurde 3 mal bei 60 /0-002 mm destilliert. Man erhielt 16 (ca 35%, enthielt laut N-Analyse 84% des erforderlichen N). Nach dem NMR-Spektrum wurden beide Stereoisomeren gebildet. NMR (C_6H_6): $\delta = 1.0$ (2d, 2) { $\delta = 3.34$ (s), $\delta = 3.39$ (s), $\delta = 3.50$ -3.65 ppm (m) zusammen 5 P}; IR: Azid: 2110 cm^{-1} (sehr breit), Carbonyl: 1740 cm^{-1} (stumpf).

α -Azidochalkon 17. Bei der Chromatographie auf Al_2O_3 (PÄ:Äthanol:Cyclohexan = 100:0.5:0.5) erfolgte heftige Zersetzung unter Gasentwicklung, als einziges azidhaltiges Material konnten 19% 17—Fp. 63-64.5° (aus PÄ) (Lit. Fp. 63-64°¹⁴)—isoliert werden.

α -Azidobenzalacetone 18. Chromatographie auf Al_2O_3 (PÄ:Äther = 9:1) gab unter starken Zersetzungserscheinungen und Gasentwicklung 22% 18 ($R_f = 0.1$) Fp. 79-80° (aus PÄ) (Lit. Fp. 79.5-80°¹⁴).

Danksagung—Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der CIBA-GEIGY AG Basel zu Dank verpflichtet.

Ebenso sei dem "Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich". 1090 Wien, Liebiggasse 5/1, für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

LITERATUR

- ¹ E. Zbiral u. J. Ehrenfreund, *Tetrahedron* **27**, 4125 (1971) gilt als 2. Mitteilung. Als 1. Mitteilung ist lit. cit. 4 zu zählen
- ² E. Zbiral u. K. Kischka, *Tetrahedron Letters* 1167 (1969)
- ³ E. Zbiral u. G. Nestler, *Tetrahedron* **27**, 2293 (1971)
- ⁴ E. Zbiral u. G. Nestler, *Ibid.* **26**, 2945 (1970)
- ⁵ E. Zbiral, G. Nestler u. K. Kischka, *Ibid.* **26**, 1427 (1970)
- ⁶ A. Stütz u. E. Zbiral, Publikation in Vorbereitung
- ⁷ E. Zbiral u. A. Stütz, *Tetrahedron* **27**, 4953 (1971)
- ⁸ J. Ehrenfreund u. E. Zbiral, unveröffentlichte Ergebnisse
- ⁹ vgl. *Topics in stereochemistry* (E. L. Eliel and N. L. Allinger) vol. 3, 1968, Kapitel: *The Stereochemistry of Electrophilic Additions to Olefines and Acetylenes* (R. C. Fahey)
- ¹⁰ C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, p. 147. Butterworths, London (1960)
- ¹¹ D. E. George, R. E. Putnam u. S. Selman, *J. Polymer. Sci. Pt. A* **4**, 1323 (1966)
- ¹² D. D. Tanner u. G. C. Gidley, *J. Org. Chem.* **33**, 38 (1968)
- ¹³ A. Hassner, G. L'abbé u. M. F. Miller *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 981 (1971)
- ¹⁴ G. L'abbé u. A. Hassner *J. Org. Chem.* **36**, 258 (1971)
- ¹⁵ N. W. Alcock u. T. C. Waddington *J. Chem. Soc.* 4103 (1963)
- ¹⁶ E. Gudrinieca, O. Neiland u. G. Vanags *Zh. Obschej. Khim.* **27**, 2757 (1958) u. folgende Veröffentlichungen, Y. Hayasi, T. Okada u. M. Kawanisi, *Bull. Soc. Chim. Japan* **43**, 2506 (1970)
- ¹⁷ W. Ando, S. Kondo u. T. Migata, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6516 (1969);
W. Ando, S. Kondo u. T. Migata, *Bull. Soc. Chim. Japan* **44**, 571 (1971);
A. P. Marchand u. N. MacBrockway, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 580 (1970);
W. H. Pirkle u. G. F. Koser, *Ibid.* **90**, 3598 (1968);
W. H. Pirkle u. G. F. Koser, *Tetrahedron Letters* 3959 (1968)
- ¹⁸ G. R. Harvey, *J. Org. Chem.* **31**, 1587 (1967);
G. L'abbé u. H. J. Bestmann, *Tetrahedron Letters* 63 (1969);
E. Zbiral u. J. Stroh, *Liebigs Ann.* **725**, 29 (1969);
M. Rasberger u. E. Zbiral, *Mh. Chem.* **100**, 64 (1969)
- ¹⁹ G. A. Fischer u. J. J. Kabara, *Ann. Biochem.* **9**, 303 (1964)
- ²⁰ H. Bretschneider u. H. Hörmann, *Mh. Chem.* **84**, 1021 (1953)
- ²¹ H. Behringer u. U. Tuerck *Chem. Ber.* **99**, 1815 (1966)

- ²² J. Stroh, Dissertation Univ. Wien (1969);
D. Knittel, H. Hemetsberger u. H. Weidmann, *Mh. Chem.* **101**, 157 (1970)
- ²³ J. H. Boyer u. D. Straw, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2683 (1953)
- ²⁴ F. Minisci u. R. Galli, *Chem. & Ind. Milan* **47**, 178 (1965)
- ²⁵ H. Simonis, *Chem. Ber.* **45**, 1589 (1912)
- ²⁶ vgl. auch A. F. Shihada u. K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **26**, 157 (1971)
- ²⁷ Die Bildung dieser Produkte entspricht offensichtlich ebenso einem Fragmentierungsprozess analog
Lit. cit. 4. Das andere Spaltstück wäre dann HCN
- ²⁸ G. L'abbé, M. J. Miller und A. Hassner, *Chem. & Ind.* **41**, 1321 (1970)