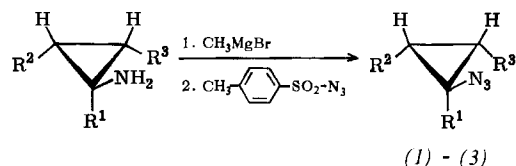


Die Thermolyse von Cyclopropylaziden^[1]

Von Günter Szeimies, Udo Siefken und Rolf Rinck^[*]

Cyclopropylazide waren bis vor kurzer Zeit unbekannt. Durch spezielle Reaktionen^[2-4] sind einige Vertreter dieser Stoffklasse synthetisiert worden.

Wir fanden in der Stickstoffübertragungsreaktion^[5] von *p*-Toluolsulfonylazid auf Anionen von Cyclopropylaminen eine allgemeinere Darstellungsmethode für Cyclopropylazide.



Verb.	Ausb. [%] [6,7]	Kp [°C/Torr]
(1), R ¹ =R ³ =H, R ² =C ₆ H ₅	36	45–50/0.003
(2), R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =R ³ =H	40	45–48/0.001
(3), R ¹ =H, R ² +R ³ =(CH ₂) ₄ — [8]	21	35–38/0.01

Die thermische Stickstoffabspaltung aus den Cyclopropylaziden (1)–(3) gelingt zwischen 100 und 120°C. So ergab (2) nach 2 Std. in siedendem Toluol zu 76% 2-

Protonen) bei $\tau=6.75$ und 6.15 , $J=3.5$ Hz; IR: C=N bei 1568 cm^{-1}). LiAlH₄-Reduktion überführt (4) in 2-Phenylazetidin (5)^[7], Addition von *n*-Butyllithium in 2-*n*-Butyl-2-phenylazetidin (6)^[7]. Neben (4) liefert die Thermolyse von (2) zu 21 % Benzonitril und Äthylen, das als 1,2-Dibromäthan nachgewiesen wurde.

Die Stickstoffablösung aus (1) in *o*-Dichlorbenzol bei 110°C ergab neben Styrol (57%) und Blausäure ein rasch polymerisierendes Öl, dessen Reinigung bisher nicht gelang. Die Thermolyse von (3) in Tetrachlorkohlenstoff bei 120°C im geschlossenen Rohr führte neben wenig Harz zu 90% Cyclohexen.

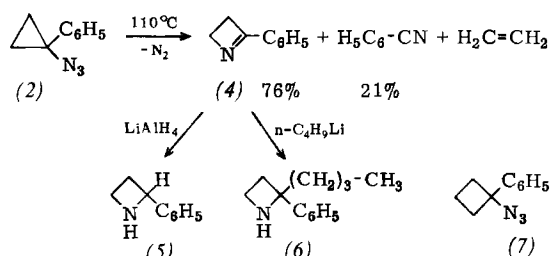
Beachtung verdient die im Vergleich zu Alkylaziden stark herabgesetzte Thermolysetemperatur der Cyclopropylazide. Tabelle 1 gibt die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und die Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls der Azide (1), (2) und (3) und des 1-Phenylcyclobutylazids (7).

Für die Stickstoffabspaltung aus Isopropylazid werden 38.5 kcal/mol ^[10], für die aus Cyclohexylazid gar 47.5 kcal/mol ^[11] an Aktivierungsenergie benötigt. Was macht Cyclopropylazide thermisch so labil? Die Lösung der Dreiring-Spannung vermag diese starke Beschleunigung des Stickstoffaustritts aus Dreiringaziden nicht zu erklären. Unter der Annahme eines vergleichbaren Übergangszustandes sollte (7), das Vierringazid, rascher zerfallen als (2), das entsprechende Dreiringazid, wenn ein Nachlassen der Ringspannung sich entscheidend auf die Energie des Übergangskomplexes auswirken würde^[12], denn der Cyclopropan- und der Cyclobutanring besitzen mit 27.1 kcal/

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Azidthermolyse in *o*-Dichlorbenzol [9].

Azid	Konz. [mol/l]	Temp. [°C]	$k_1 \times 10^4$ [s ⁻¹]	E _A [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]
(1)	0.0470	112.8	3.28	30.5	29.7	2.0
	0.0470	126.1	12.3			
	0.0470	135.2	29.2			
(2)	0.0476	102.5	3.12	28.9	28.2	0.0
	0.460	102.5	3.20			
	0.0476	112.7	8.70			
(3)	0.0460	100.0	2.31	28.6	27.8	-0.6
	0.0460	112.7	8.10			
	0.0460	120.0	16.4			
	0.0460	120.0	16.4			
(7)	0.0562	150.0	1.04	34.2	33.3	1.1
	0.0562	165.0	4.25			
	0.0562	175.0	10.0			

Phenyl-1-azetidin^[7] (4) (NMR-Signale der Vierring-Protonen in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 MHz: Triplets (je 2

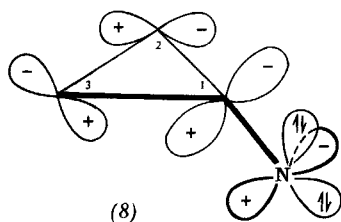


[*] Dr. G. Szeimies, cand. chem. U. Siefken und cand. chem. R. Rinck
Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

mol bzw. 26.2 kcal/mol ^[13] nahezu gleiche Ringspannung, während das Azetinsystem, das Hauptprodukt der Dreiringazid-Thermolyse, erheblich gespannter sein sollte als das 1-Pyrrolinsystem, das Produkt der Vierringazid-Thermolyse. Die um 5 kcal/mol höhere Aktivierungsenthalpie der Thermolyse des Cyclobutylazids (7) gegenüber dem Cyclopropylazid (2), entsprechend einem Geschwindigkeitsverhältnis von 1:525 bei 102.5°C , legt nahe, daß der Cyclopropanring im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Stickstoffablösung nicht nennenswert gebrochen ist. Stickstoffaustritt aus dem Cyclopropylazid und Ringerweiterung sowie cheletrope Eliminierung^[14] sollten also nicht voll synchron, sondern nacheinander ablaufen.

Unter dieser Voraussetzung sehen wir eine mögliche Erklärung für die erhebliche Erleichterung der Stickstoffabspaltung aus Cyclopropylaziden in der Elektronendonatorwirkung des Cyclopropansystems auf das entleerte

p-Orbital am Nitrenstickstoff in der in (8) wiedergegebenen Kombination der Orbitale, von der der Übergangszustand zu profitieren vermag: Das besetzte asymmetrische Walsh-Orbital^[15] des Cyclopropanes kann die durch Stickstoffaustritt entstehende Elektronenlücke am Nitrenstickstoff auffüllen^[16].



Diese „vertikale Stabilisierung“^[17] des Nitrenstickstoffs durch den Cyclopropylrest findet ein Analogon in der Stabilisierung eines Carbeniumionenzentrums durch einen Cyclopropylsubstituenten. Auch diese Wechselwirkung gibt sich in der gesteigerten Solvolysengeschwindigkeit geeigneter Cyclopropylmethylverbindungen zu erkennen^[18]. Die Beschleunigung der Solvolyse und die der „Nitrogenolyse“ bei Cyclopropylsubstitution sollten also gleichen Ursprung haben. Aus der in (8) dargestellten Wechselwirkung ist das Entstehen der Endprodukte leicht zu erklären: Ladungsübergang (charge transfer) vom Dreiring zum Nitrenstickstoff schwächt die Bindungen C¹—C² bzw. C¹—C³ im Cyclopropan und erleichtert so die Umlagerung zum Azetin bzw. die cheletrope Eliminierung von Nitril zum Äthylen^[21].

Daß die beiden letztgenannten Verbindungen nicht Folgeprodukte eines thermischen Azetinszerfalls sind, können wir für die Pyrolyse von (2) sicher zeigen: Benzonitril bildet sich bei 102.5°C in einer Reaktion erster Ordnung mit $k_1 = 2.91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; dieser Wert ist innerhalb der Fehlergrenze identisch mit k_1 der Azidthermolysen.

Eingegangen am 27. Oktober 1972, ergänzt am 6. Dezember 1972
[Z 756]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] W. Kirmse u. H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968); J. Amer. Chem. Soc. 89, 1284 (1967).

[3] A. B. Levy u. A. Hassner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2051 (1971).

[4] J. E. Galle u. A. Hassner, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3930 (1972).

[5] W. Fischer u. J.-P. Anselme, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5284 (1967); T. R. Steinheimer, D. S. Wulfman u. L. M. Mc Cullagh, Synthesis 1971, 325.

[6] Die Ausbeuten sind bezogen auf umgesetztes Amin. Zurückgewonnen wurden bei (1) 41%, bei (2) 20%, bei (3) 65% des eingesetzten Amins.

[7] Die erhaltenen Produkte ergaben korrekte Werte bei der Elementaranalyse. IR-, NMR- und Massenspektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

[8] Diese Verbindung wurde kürzlich von D. S. Wulfman u. T. R. Steinheimer, Tetrahedron Lett. 1972, 3933, auf ähnliche Weise dargestellt.

[9] Die RG-Konstanten wurden IR-spektrophotometrisch mit der asymmetrischen Streckschwingung des Azidsystems als Meßbande ermittelt. Die angegebenen k_1 -Werte sind Mittelwerte aus Doppelmessungen.

[10] G. Geiseler u. W. König, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 227, 81 (1964).

[11] P. Walker u. W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1962, 1632.

[12] Hauptprodukt der Thermolyse von (7) ist 2-Phenyl-1-pyrrolin.

[13] R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn u. M. Pomerantz, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4315 (1968), und dort zit. Lit.

[14] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[15] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949); R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173; P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970).

[16] Es ist nicht nötig, freies Cyclopropylnitren als Zwischenstufe des Cyclopropylazidzerfalls zu formulieren. Auch ein stark asynchroner Prozeß mit weitgehender Ablösung des Stickstoff im Übergangszustand und spät einsetzender Bindungsöffnung im Cyclopropanskelett würde von derselben Wechselwirkung (8) profitieren.

[17] T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton u. R. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5715 (1971).

[18] Z. Majerski u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 665 (1971), und dort zit. Lit. Die Differenz der Aktivierungsenthalpien bei der Solvolyse von Cyclobutylmethyltosylat [19] und Cyclopropylmethyltosylat [20] beträgt 8 kcal/mol.

[19] K. B. Wiberg u. B. A. Hess Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 4433 (1966).

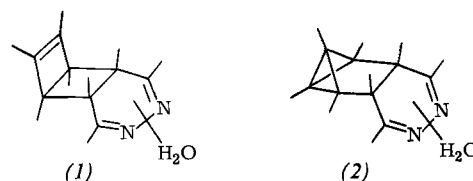
[20] D. D. Roberts, J. Org. Chem. 29, 294 (1964).

[21] Auf die Analogie zum Zerfall von Cyclopropyldiazomethanen sei hingewiesen. Siehe hierzu W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl., Academic Press, New York 1971, S. 467 ff.

Eine direkte Cyclobuten-Bicyclobutan-Valenzisomerisierung^{[1][**]}

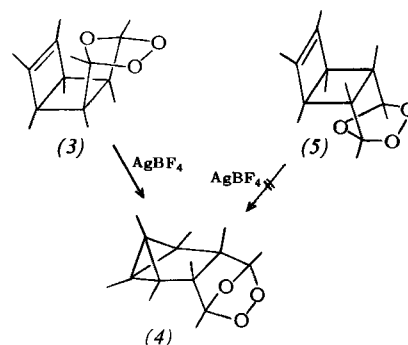
Von Günther Maier und Manfred Schneider^[*]

Belichtung des Tricyclus (1) führt zu einer Spaltung in Tetramethyl-cyclobutadien und Tetramethyl-pyridazin^[2]. Gelänge es, den zu (1) valenzisomeren Heterocyclus (2) darzustellen, stünde eine Substanz zur Verfügung, deren Photofragmentierung einen Zugang zum Tetramethyl-tetrahedran eröffnen könnte.



Wir haben jetzt das Ozonid (4) dargestellt, das ein ideales Ausgangsprodukt für die Synthese von (2) zu sein scheint. (4), Fp=142°C; NMR (CCl₄): τ =8.60 (6H), 8.73 (3H), 8.77 (3H), 9.07 (6H), 9.20 (6H), entsteht überraschend glatt bei der Einwirkung von AgBF₄ auf das valenzisomere Ozonid (3)^[3].

Reduktion von (4) mit Triphenylphosphan gibt die Diacetyl-Verbindung, Fp=179°C, mit intaktem Bicyclo-



[*] Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. M. Schneider
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.