

bei diesen Temperaturen der Oxiranring des Radikals (1) öffnet. Die analoge Ringöffnung von (3) unter Bildung des Formylmethyl-Radikals ist bei vergleichbaren Bedingungen nicht zu beobachten^[1].

Eingegangen am 28. August 1973 [Z 909]

[1] A. J. Dobbs, B. C. Gilbert u. R. O. C. Norman, J. C. S. Perkin II 1972, 786.

[2] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).

[3] R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 71, 74 (1967).

[4] H. Zeldes u. R. Livingston, J. Chem. Phys. 45, 1946 (1966).

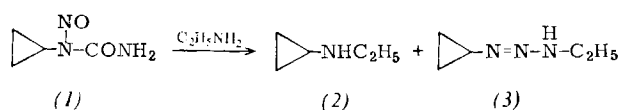
[5] Herrn H. Niehaus danken wir für technische Hilfe bei den Messungen.

Azokupplung mit Cyclopropyldiazonium-Ionen

Von Wolfgang Kirmse, William J. Baron und Ulrich Seipp^[*]

Die Azokupplung aromatischer Diazonium-Salze spielt eine bedeutende Rolle in der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen^[1]. Im Gegensatz dazu reagieren aliphatische Diazonium-Ionen fast stets unter Stickstoffabspaltung^[2]. Wir berichten hier über die Fähigkeit von Cyclopropyldiazonium-Ionen zur Azokupplung.

Die alkalische Spaltung von Nitrosoacylaminen führt in einer mehrstufigen Reaktionsfolge zu Diazonium-Ionen und/oder Diazoverbindungen^[3]. Durch Umsetzung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (1)^[4] mit Äthylamin/Methanol (Molverh. 2:1) bei -8°C erhielten wir Cyclopropylmethyläther (12%), Äthylcyclopropylamin (2) (8%) und 3-Äthyl-1-cyclopropyl-triazen (3) (30%). Das Triazen (3) [IR: 3435 (NH), 3085, 3010, 1020 (Cyclopropan), 1503 cm^{-1} (N=N); NMR: $\delta=6.9$ (s, br, 1 N-H), 3.37 (q, 2H), 3.1 (m, 1H), 1.15 (t, 3H), 0.73 (m, 4H)] stimmte in allen Eigenschaften mit einem Präparat überein, das wir nach einer bekannten Triazen-Synthese^[5] aus Cyclopropylazid^[4] und Äthylmagnesiumbromid erhielten.



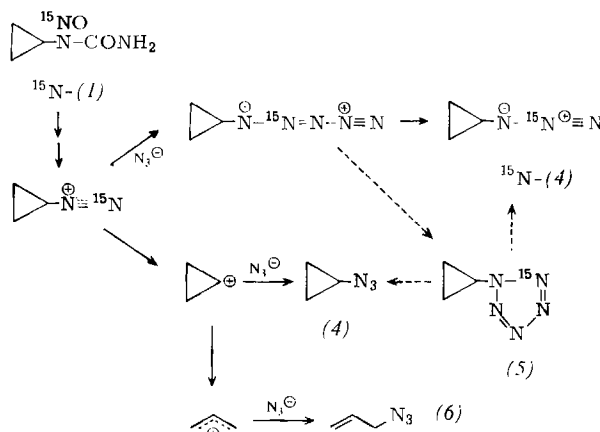
Auch aus (1) und Dimethylamin wurde ein Triazen erhalten, jedoch in schlechterer Ausbeute (ca. 5%) und Reinheit. Dagegen bildeten Isobutyldiazonium-Ionen und Methyl-diazonium-Ionen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen keine Triazene, sondern nur Substitutionsprodukte.

Die Umsetzung von (1) mit Lithiumazid in Methanol liefert Cyclopropylazid (4) als Hauptprodukt^[4]. Einsatz von ^{15}N -markiertem (1) (96% ^{15}N) führte zu (4), das laut Massenspektrum 68% ^{15}N enthielt. Dem entspricht auch das Intensitätsverhältnis der Azid-Banden von markiertem (2054 cm^{-1} in CCl_4) und unmarkiertem (4) (2107 cm^{-1}). Der Frequenz-Unterschied beweist die Markierung an N-2 der Azid-Gruppe: bei endständig markiertem Tosylazid wurde $\Delta\nu_{\text{N}_3} = -19 \text{ cm}^{-1}$, bei mittelständig markiertem Tosylazid $\Delta\nu_{\text{N}_3} = -41 \text{ cm}^{-1}$ gefunden^[6]. Cyclopropyldiazonium-Ionen reagieren demnach mit Azid-Ionen überwiegend nach einem Pentazen-Mechanismus.

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. J. Baron [**] und Dipl.-Chem. U. Seipp
Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] Humboldt-Stipendiat 1972/1973.
Jetzige Anschrift: Department of Chemistry,
Columbia University, New York (USA)

Ob das unmarkierte (4) auf dem Weg über ein Pentazol (5)^[7] oder durch „direkte“ Substitution gebildet wird, muß z. Z. offen bleiben. Versuche bei 0 und 25°C zeigten keinen Unterschied im ^{15}N -Gehalt von (4); unterhalb 0°C wird die Umsetzung sehr langsam. Die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen Allylazid (6) (ca. 6%) zeigt, daß der Zerfall von Cyclopropyldiazonium-Ionen auch in Gegenwart von Azid mit der Azokupplung konkurriert.



^{15}N -markierter *N*-Butyl-*N*-nitrosoharnstoff ergab unter den gleichen Reaktionsbedingungen 1-Butylazid, das kein ^{15}N enthielt. Die von uns beobachteten Reaktivitätsunterschiede weisen den Cyclopropyldiazonium-Ionen eine Stellung zwischen den rein aliphatischen und den aromatischen Diazonium-Ionen zu.

Eingegangen am 30. August 1973 [Z 910]

[1] H. Zollinger: Chemie der Azofarbstoffe. Birkhäuser, Basel 1958; Diazo and Azo Chemistry. Interscience, New York 1961.

[2] In Ausnahmefällen wurden Azoverbindungen oder Hydrazone bei der Umsetzung von enolisierbaren Ketonen oder Phenolen mit Diazomethan in Äther (Ionenpaar-Bildung!) erhalten: K. Hartke u. W. Uhde, Tetrahedron Lett. 1969, 1967; R. Nesnow u. R. Shapiro, J. Org. Chem. 34, 2011 (1969); R. Schmichen, Tetrahedron Lett. 1969, 4995; J. S. Pyrek u. O. Achmatowicz, Jr., ibid. 1970, 2651.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955); R. A. Moss, J. Org. Chem. 31, 1082 (1966); W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. 707, 44 (1967).

[4] W. Kirmse u. H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).

[5] O. Dimroth, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 684 (1905); 39, 3905 (1906).

[6] H. Bock u. M. Schnoeller, Chem. Ber. 102, 38 (1969).

[7] Zur Pentazen-Pentazol-Konkurrenz bei aromatischen Diazonium-Ionen: I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius u. M. Vecchi, Angew. Chem. 68, 753 (1956).

Geschwindigkeitsbestimmung der inneren Rotation durch ^1H -NMR-Spektroskopie in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen^[**]

Von Albrecht Mannschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb^[*]

Enantiomere, die in Lösung eine ausreichend starke Wechselwirkung mit einer optisch-aktiven Hilfsverbindung eingehen, können unterschiedliche NMR-Spektren zeigen^[2,3]. Beispielsweise spalten bei 10°C durch Zusatz des 2,2,2-Tri-

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck, Dr. V. Jonas und Dr. B. Kolb
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

[**] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziante, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 1. Mitteilung: [1].