

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<sup>[5]</sup>.

Ein 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).

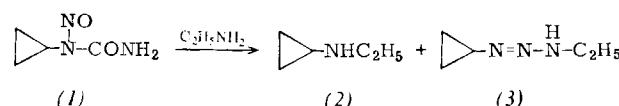
[5] Herrn H. Niehaus danken wir für technische Hilfe bei den Messungen.

## Azokupplung mit Cyclopropyldiazonium-Ionen

Von Wolfgang Kirmse, William J. Baron und Ulrich Seipp<sup>[\*]</sup>

Die Azokupplung aromatischer Diazonium-Salze spielt eine bedeutende Rolle in der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz dazu reagieren aliphatische Diazonium-Ionen fast stets unter Stickstoffabspaltung<sup>[2]</sup>. 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 Diazo-Verbindungen<sup>[3]</sup>. Durch Umsetzung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (1)<sup>[4]</sup> 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 Triazan (3) [IR: 3435 (NH), 3085, 3010, 1020 (Cyclopropan), 1503 cm<sup>-1</sup> (N=N); NMR: δ = 6.9 (s, br, 1 N—H), 3.37 (q, 2 H), 3.1 (m, 1 H), 1.15 (t, 3 H), 0.73 (m, 4 H)] stimmte in allen Eigenschaften mit einem Präparat überein, das wir nach einer bekannten Triazen-Synthese<sup>[5]</sup> aus Cyclopropylazid<sup>[4]</sup> und Äthylmagnesiumbromid erhielten.



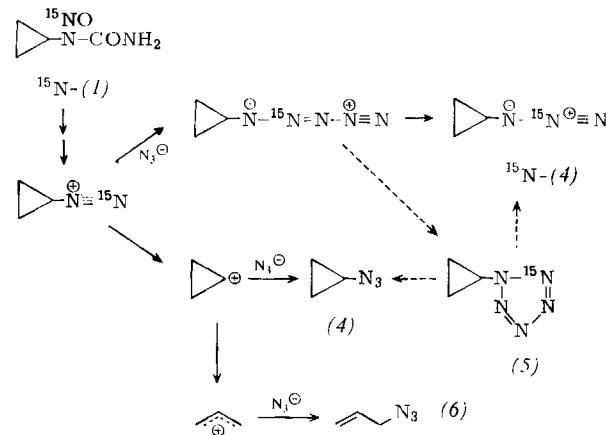
Auch aus (1) und Dimethylamin wurde ein Triazan erhalten, jedoch in schlechterer Ausbeute (ca. 5%) und Reinheit. Dagegen bildeten Isobutyldiazonium-Ionen und Methyl-diazonium-Ionen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen keine Triazene, sondern nur Substitutionsprodukte.

Die Umsetzung von (1) mit Lithiumazid in Methanol liefert Cyclopropylazid (4) als Hauptprodukt<sup>[4]</sup>. Einsatz von <sup>15</sup>N-markiertem (1) (96% <sup>15</sup>N) führte zu (4), das laut Massenspektrum 68% <sup>15</sup>N enthielt. Dem entspricht auch das Intensitätsverhältnis der Azid-Banden von markiertem (2054 cm<sup>-1</sup> in CCl<sub>4</sub>) und unmarkiertem (4) (2107 cm<sup>-1</sup>). Der Frequenz-Unterschied beweist die Markierung an N-2 der Azid-Gruppe: bei endständig markiertem Tosylazid wurde Δv<sub>N3</sub> = -19 cm<sup>-1</sup>, bei mittelständig markiertem Tosylazid Δv<sub>N3</sub> = -41 cm<sup>-1</sup> gefunden<sup>[6]</sup>. 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)<sup>[7]</sup> oder durch „direkte“ Substitution gebildet wird, muß z. Z. offen bleiben. Versuche bei 0 und 25°C zeigten keinen Unterschied im <sup>15</sup>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.



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

Ein eingegangen am 30. August 1973 [Z 910]

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

[2] In Ausnahmefällen wurden Azoverbindungen oder Hydrazone bei der Umsetzung von enolisierbaren Ketonen oder Phenolen mit Diazometan 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. Schmiechen, 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Albrecht Manschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb<sup>[\*]</sup>

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

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

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