

# Die Reaktionen der Vinylazide<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerrit L'abbé<sup>[\*]</sup>

In diesem Aufsatz soll eine Übersicht über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Vinylaziden bei organisch-chemischen Reaktionen gegeben werden. Die reaktive Azidgruppe kann der Thermolyse, Photolyse und Cycloaddition sowie dem Angriff nucleophiler und elektrophiler Verbindungen unterworfen werden. Die benachbarte Doppelbindung verstärkt die Reaktionsfähigkeit der Azidgruppe und ermöglicht intramolekulare Reaktionen. In ihren Umsetzungen mit elektrophilen und 1,3-dipolaren Verbindungen können die Vinylazide schließlich wegen ihrer bemerkenswerten Elektronendichte am  $\beta$ -Vinylkohlenstoffatom mit Enaminen verglichen werden.

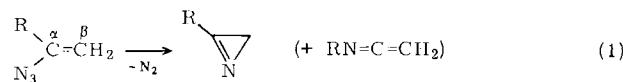
## 1. Einleitung

Die Reaktionen der Vinylazide sind in letzter Zeit eingehend untersucht worden, nachdem mehrere Wege zur Darstellung dieser Verbindungen aufgefunden worden sind<sup>[1]</sup>. In dieser Übersicht soll der gegenwärtige Stand unseres Wissens über die Reaktionen der Vinylazide umrissen werden. Da die Azidochinone, über die Moore<sup>[2]</sup> zusammenfassend berichtet hat, werden dabei nicht berücksichtigt.

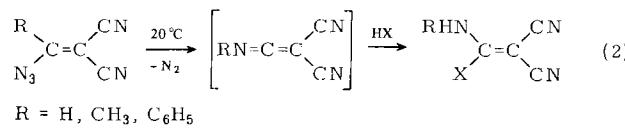
## 2. Thermische und photochemische Zersetzung

### 2.1. Innere Vinylazide

Smolinsky<sup>[3]</sup> untersuchte als erster die Pyrolyse von inneren (d. h.  $\alpha$ -unsubstituierten) Vinylaziden und fand, daß sich dabei außer geringen Mengen an Keteniminen 1-Azirine bilden [Gl. (1)].



Weitere Arbeiten mehrerer Autoren ergaben, daß Azirine ganz allgemein durch Thermolyse und Photolyse von Vinylaziden hergestellt werden können<sup>[4]</sup>. Die Photolyse scheint in vielen Fällen selektiver als die Thermolyse zu verlaufen<sup>[5]</sup>; bei der Thermolyse kann die Bildung von Keteniminen allerdings durch tertiäre Amine verhindert werden<sup>[6]</sup>. Vinylazide mit zwei  $\beta$ -Cyanostenen bilden ausschließlich Ketenimine [Gl. (2)]<sup>[7]</sup>, die jedoch instabil sind und nicht isoliert, wohl aber abgefangen werden konnten.

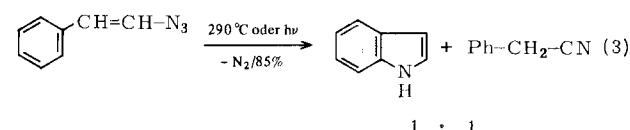


[\*] Prof. Dr. G. L'abbé  
Department of Chemistry, University of Leuven  
Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee (Belgien)

[\*\*] In den chemischen Formeln werden folgende Abkürzungen verwendet:  
 $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Ts} = p\text{-H}_3\text{C}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2$ .

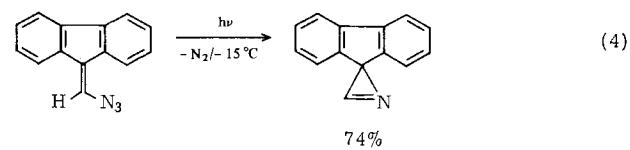
### 2.2. Terminale Vinylazide

Im Gegensatz zu den inneren Vinylaziden ergeben die terminalen (d. h.  $\alpha$ -unsubstituierten) Vinylazide keine stabilen Azirine, sondern zersetzen sich in Abhängigkeit von der Struktur des Moleküls in verschiedenartige Produkte<sup>[8]</sup>. In vielen Fällen werden Nitrile oder Polymere erhalten. Wenn das Vinylazid in  $\beta$ -Stellung eine Phenylgruppe trägt, bilden sich Indole und Nitrile [Gl. (3)]<sup>[9]</sup>.

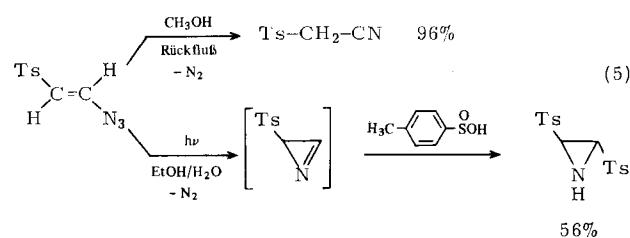


1 : 1

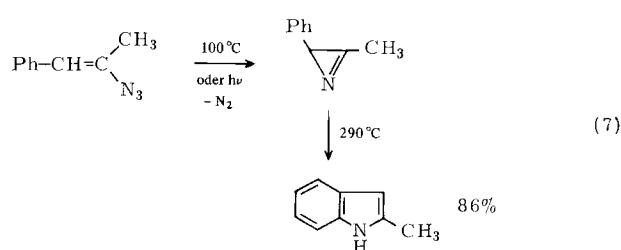
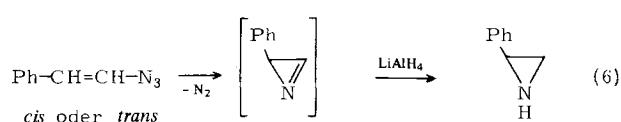
Der Mechanismus der Zersetzung terminaler Vinylazide wurde lange diskutiert; inzwischen ist sicher, daß als Zwischenprodukte Azirine auftreten. Im Gegensatz zur thermisch induzierten Zersetzung ist es bei der durch Licht induzierten Zersetzung dieser Azide häufig möglich, die Azirine zu isolieren. Bauer und Hafner<sup>[10]</sup> gelang es z. B., aus Azidomethylenfluoren durch Photolyse bei  $-15^\circ\text{C}$  das Spiroazirin herzustellen [Gl. (4)], das thermisch leicht Cyanwasserstoff abspaltet und in ein Carben übergeht.



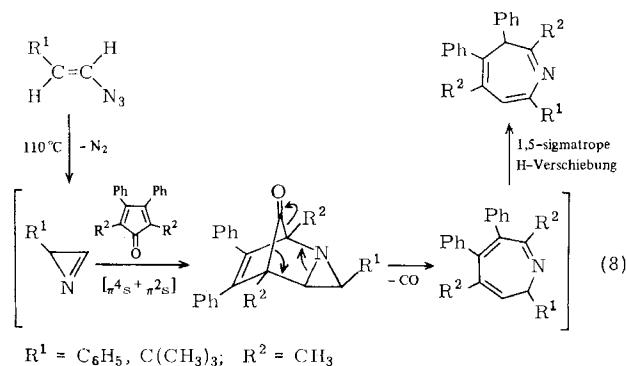
Meek und Fowler<sup>[11]</sup> berichteten, daß sich  $\beta$ -Azidovinyl-*p*-tolylsulfon thermisch zum Nitril zersetzt, während man durch Bestrahlung 2,3-Ditosylaziridin erhält [Gl. (5)]. Letzteres bildet sich aus dem Azirin durch Addition von *p*-Toluolsulfinsäure, die bei der Photolyse entsteht.



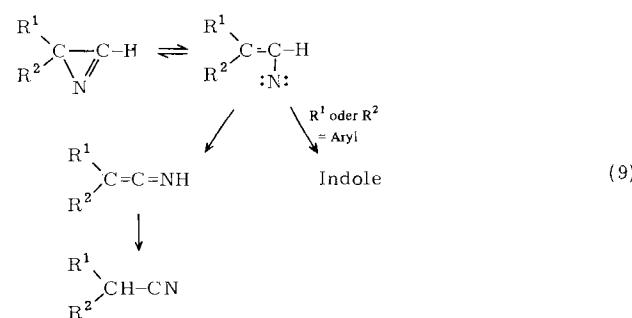
Isomura et al.<sup>[9]</sup> stellten auf spektroskopischem Weg fest, daß sich bei der Thermolyse oder Photolyse von  $\beta$ -Styrylazid ein Azirin bildet. Dieses instabile Azirin wurde mit Lithiumtetrahydridoaluminat zu 2-Phenylaziridin reduziert [Gl. (6)]. Das Azirin, welches sich von  $\beta$ -Azido- $\beta$ -methylstyrol, einem nicht-terminalen Vinylazid, ableitet, kann bei höherer Temperatur in 2-Methylindol umgewandelt werden [Gl. (7)]<sup>[10]</sup>.



Schließlich gelang es Hassner und Anderson<sup>[12]</sup>, mehrere kurzlebige Azirine mit Cyclopentadienonen in einer Diels-Alder-Reaktion abzufangen [Gl. (8)]. Bereits früher konnten diese Autoren sowie Nair<sup>[13]</sup> zeigen, daß stabile Azirine tatsächlich mit solchen Dienen reagieren, wobei sich 3*H*-Azepine bilden [Gl. (8)].

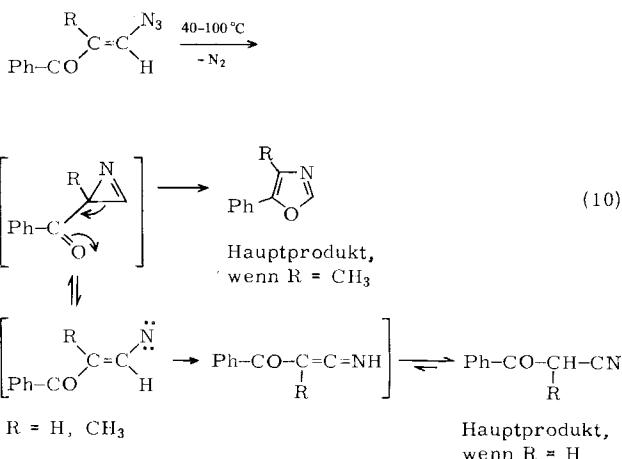


Aus diesen Befunden ergibt sich, daß in 2-Stellung unsubstituierte Azirine viel weniger stabil als substituierte Azirine sind. In der Tat sind Azirine, die in 2-Stellung ein Wasserstoffatom besitzen, nicht beständig genug, um die Pyrolyse zu überstehen. Unter Ringöffnung bilden sich Vinylnitrene, die sich entweder zu Keteniminen und Nitrilen umlagern oder unter Einschiebung in die C—H-Bindung eines Phenylsubstituenten in Indole übergehen [Gl. (9)].

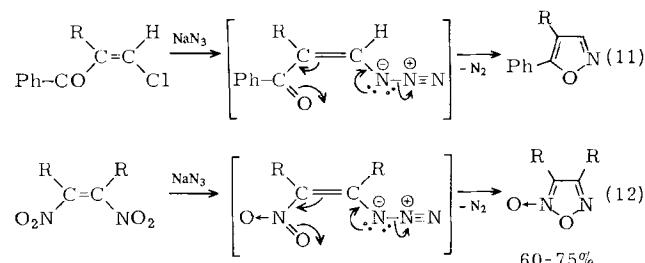


### 2.3. $\beta$ -Azidovinylketone und -ester

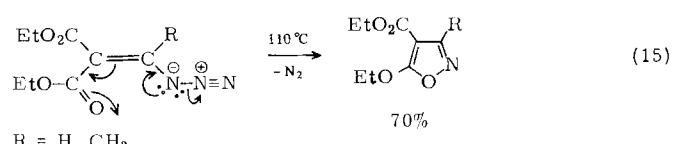
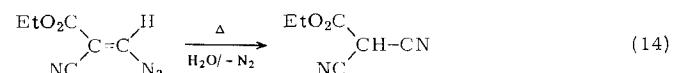
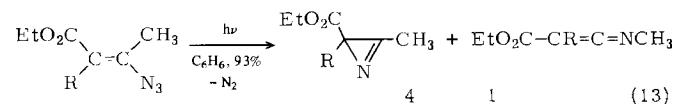
Die Zersetzungsprodukte der *cis*- und *trans*- $\beta$ -Azidovinylketone<sup>[\*]</sup> unterscheiden sich deutlich voneinander. So führt die Pyrolyse der *trans*-Isomere zu einer Mischung aus Oxazol und Nitril, die sich vermutlich über das Azirin bilden [Gl. (10)]<sup>[14]</sup>.



*cis*- $\beta$ -Azidovinylketone zersetzen sich dagegen bereits bei Raumtemperatur zu Isoxazolen [Gl. (11)]<sup>[14, 15]</sup>, und zwar vermutlich nach einem konzertierten Mechanismus [vgl. Gl. (11)]. Diese Annahme basiert auf Ergebnissen, die an *o*-substituierten Phenylaziden erhalten wurden und die zeigten, daß ein CO- oder NO<sub>2</sub>-Substituent die Zersetzung anchimer be-



schleunigt<sup>[16]</sup>. In Übereinstimmung mit diesen Befunden stehen die Ergebnisse von Emmons et al.<sup>[17]</sup>, aus denen sich ergibt, daß  $\beta$ -Nitrovinylnitride nicht isoliert werden können; alle Syntheseversuche lieferten nur Furoxane [Gl. (12)].

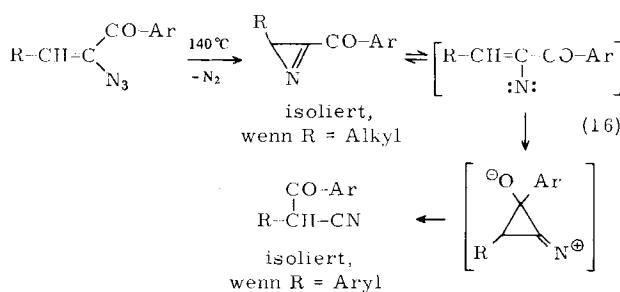


[\*] *cis* und *trans* kennzeichnen die Stellung von Acyl- und Azidgruppe.

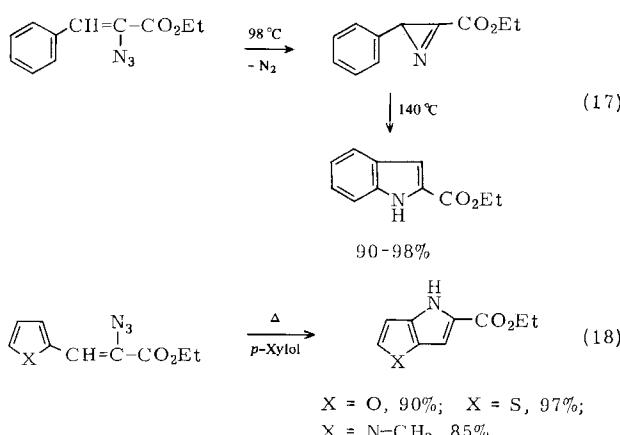
Bei der thermischen und photochemischen Zersetzung von  $\beta$ -Azidovinylestern hat sich gezeigt, daß die Natur der Reaktionsprodukte stark von der Konstitution des Moleküls abhängt. Innere Vinylazide liefern Azirine und/oder Ketenimine [Gl. (13)]<sup>[18, 19]</sup>, terminale Vinylazide führen zu Nitrilen [Gl. (14)]<sup>[19]</sup>, und *cis*- $\beta$ -Azidovinylester zersetzen sich langsam – wahrscheinlich nach einem konzertierten Mechanismus – zu Isoxazolen [Gl. (15)]<sup>[19]</sup>.

## 2.4. $\alpha$ -Azidovinylketone und -ester

Während sich  $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ -azidovinylketone zu Azirinen zersetzen<sup>[20]</sup>, lagern sich  $\beta$ -Aryl-Derivate in Nitrile um<sup>[21]</sup>. In Gl. (16) wird versucht, den Ablauf dieser ungewöhnlichen Reaktion zu deuten. Der Nachweis und die Isolierung von Azirinen in einigen Fällen sprechen für ihr Auftreten als Zwischenprodukte.



Die Thermolyse von  $\alpha$ -Azidoimtsäureestern führt über Azirine zu 2-Indolcarbonsäureestern [Gl. (17)]<sup>[22]</sup>.  $\alpha$ -Azidovinylester mit heteroaromatischen Ringsystemen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom verhalten sich – wie Gl. (18) zeigt – ähnlich<sup>[23]</sup>.

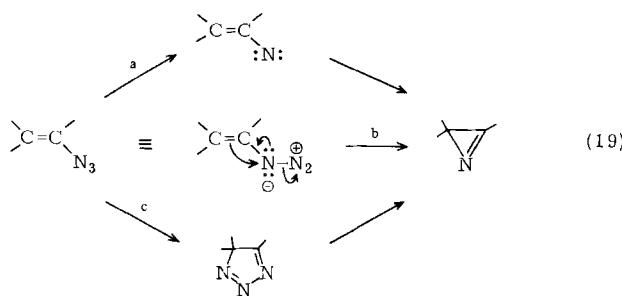


## 2.5. Der Mechanismus der Azirin-Bildung

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich, daß – außer bei der Bildung von Isoxazol und Furoxan [Gl. (11) und (12)] – Vinylazide bei ihrer Zersetzung wenigstens in der ersten Stufe Azirine bilden. Nach Smolinsky<sup>[3]</sup> sind drei Möglichkeiten für die Azirin-Bildung denkbar [Gl. (19)]:

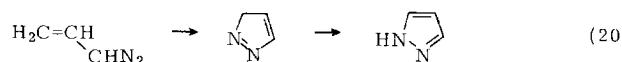
1. die Bildung eines Vinylnitrens als Zwischenprodukt (Weg a),
2. ein konzertierter Prozeß, bei dem die Ringbildung unter gleichzeitigem Stickstoffverlust stattfindet (Weg b) und

3. die Bildung eines instabilen 1,2,3-4*H*-Triazols als Zwischenprodukt (Weg c).

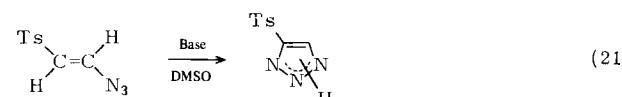


Weg a über das Nitren läßt sich leicht aufgrund von Ergebnissen kürzlich durchgeführter kinetischer Messungen ausschließen, die zeigten, daß Vinylazide niedrige Aktivierungsenergien (26 bis 30 kcal/mol) und ziemlich geringe Aktivierungsentropien (−3 bis +5 cal K<sup>−1</sup> mol<sup>−1</sup>) besitzen<sup>[24]</sup>. In scharfem Gegensatz dazu stehen die Werte für Arylazide, welche sich zu Nitrenen zersetzen (z. B. E<sub>a</sub> = 39.0 kcal/mol und ΔS\* = 18.7 cal K<sup>−1</sup> mol<sup>−1</sup> für Phenylazid)<sup>[25]</sup>. Die Werte sind aber mit denjenigen für die Curtius-Umlagerung<sup>[26]</sup> und für die Zersetzung einiger *o*-substituierter Arylazide vergleichbar, die unter Beteiligung der Nachbargruppen ablaufen<sup>[16]</sup>.

Obwohl Weg b mit den Ergebnissen kinetischer Messungen vereinbar und nach unserer Ansicht am wahrscheinlichsten ist, kann Weg c zur Zeit noch nicht ausgeschlossen werden, da auch für ihn nur eine ziemlich geringe Aktivierungsentropie zu erwarten ist. So beträgt ΔS\* bei der Zersetzung von Vinyldiazomethan nur −3.6 cal K<sup>−1</sup> mol<sup>−1</sup><sup>[24]</sup>. Diese Verbindung zerfällt in Analogie zu Weg c über 3*H*- in 1*H*-Pyrazol [Gl. (20)].



Darüber hinaus spricht für Weg c, daß Vinylazide, die ein saures Wasserstoffatom in  $\beta$ -Stellung tragen, leicht unter Basenkatalyse zu Triazolen cyclisiert werden [Gl. (21)]<sup>[27]</sup>.

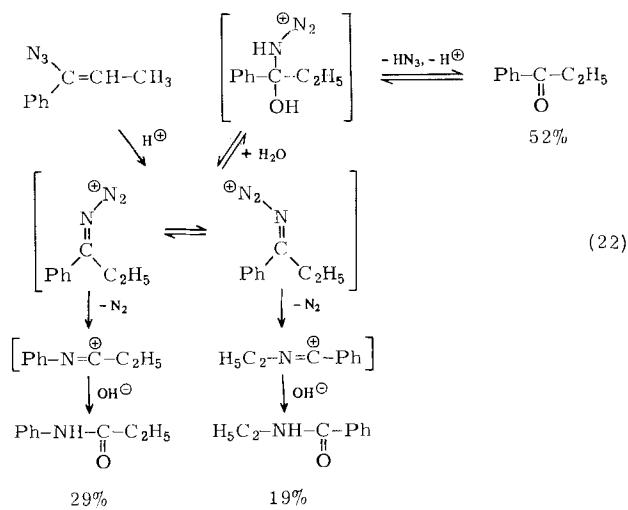


Zusammenfassend lässt sich sagen, daß sich die Zersetzung von Vinylaziden am besten durch einen Prozeß erklären läßt (Weg b oder c), der eine Beschleunigung durch die Nachbargruppen einschließt. Dadurch lassen sich die niedrigen Zersetzungstemperaturen (unter 100 °C) erklären; Arylazide zerfallen erst bei 140–170 °C.

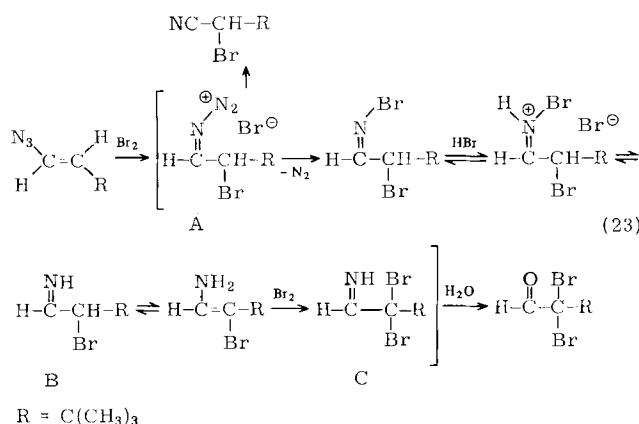
## 3. Angriff elektrophiler Reagentien

Eine Azidgruppe an einem Kohlenstoffatom, von dem eine olefinische Doppelbindung ausgeht, erhöht durch Resonanz die Elektronendichte am  $\beta$ -Kohlenstoffatom<sup>[28]</sup>. Daher kann

dieses Kohlenstoffatom elektrophil angegriffen werden – eine Alternative zum bekannten Angriff am  $\alpha$ -Stickstoffatom des Azids. Hassner et al.<sup>[29]</sup> fanden z. B., daß die saure Hydrolyse einfacher Vinylazide die gleichen Anteile an Amiden ergibt, wie sie unter gleichen Bedingungen bei der Schmidt-Reaktion<sup>[30]</sup> aus den entsprechenden Ketonen entstehen [Gl. (22)]. Das spricht dafür, daß bei beiden Reaktionen die gleichen Zwischenprodukte auftreten. Diese Zwischenprodukte sind das *cis*- und das *trans*-Iminodiazonium-Ion (deren Gleichgewicht sich schnell einstellt), von denen angenommen wird, daß sie sich analog zur Beckmann-Umlagerung aus der *anti*-Stellung<sup>[31]</sup> heraus umlagern.

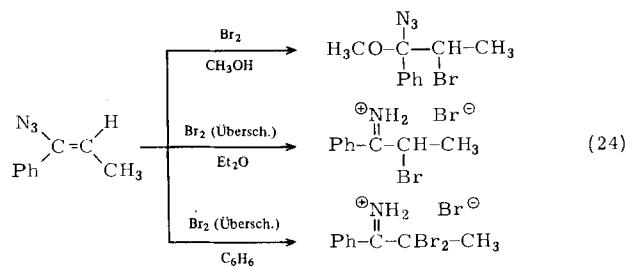


Im Gegensatz zur Protonierung führt die Bromierung von Vinylaziden nicht zur Wanderung des Alkyl- oder Phenylrestes an das Stickstoffatom, sondern es bilden sich je nach Art der Substituenten und Lösungsmittel verschiedene Produkte<sup>[32]</sup>. So erhält man durch Behandlung von 1-Azido-3,3-dimethyl-1-but en mit überschüssigem Brom in Äther und anschließende Aufarbeitung in Wasser ein  $\alpha$ -Bromnitril (Hauptprodukt) und einen  $\alpha,\alpha$ -Dibromaldehyd (Nebenprodukt) [Gl. (23)].

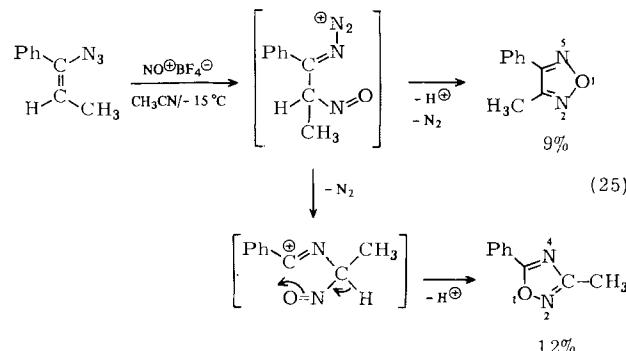


Für diesen Reaktionsablauf spricht, daß die Bromierung von (*E*)-1-Azido-1-phenyl-1-propen in drei Lösungsmitteln (Methanol, Äther und Benzol) zu drei Reaktionsprodukten führt [Gl. (24)]. Diese entstehen über die Zwischenprodukte des Typs A, B und C in Gl. (23).

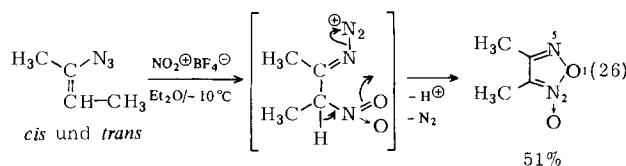
Wenn einfache Vinylazide, die in  $\beta$ -Stellung ein Wasserstoffatom tragen, mit Nitrosyltetrafluoroborat umgesetzt werden,



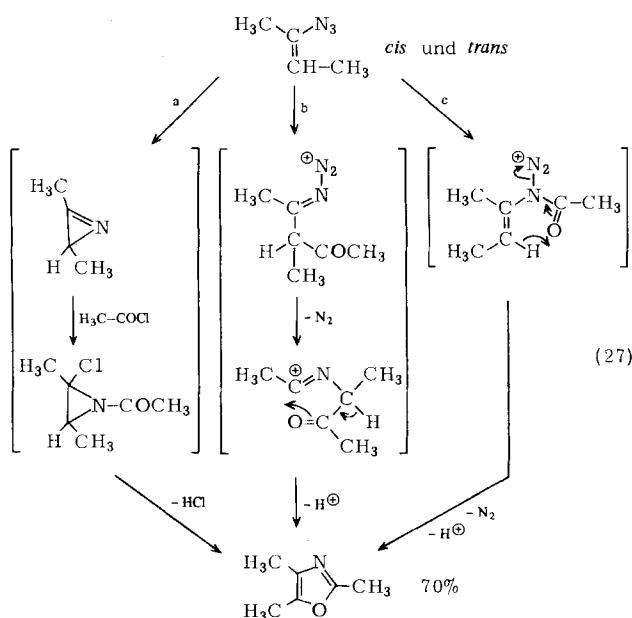
bilden sich in einigen Fällen 1,2,5-Oxadiazole zusammen mit 1,2,4-Oxadiazolen. Auch hier wird zuerst das  $\beta$ -Vinylkohlenstoffatom angegriffen [Gl. (25)].



In ähnlicher Weise führt die Reaktion 1,2-dialkylsubstituierter Vinylazide mit Nitrosyltetrafluoroborat zu Furoxanen [Gl. (26)]<sup>[33]</sup>.

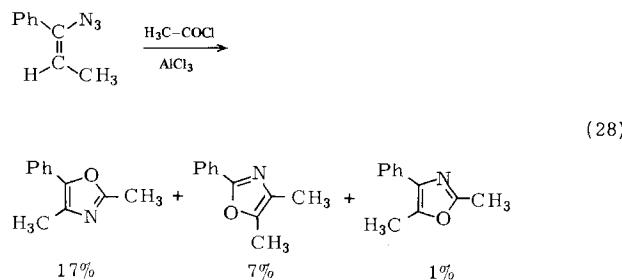


Auch Acetylchlorid läßt sich als elektrophiles Reagens in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Vinylaziden umsetzen<sup>[33]</sup>. Mit *cis*- oder *trans*-2-Azido-2-but en erhält man in 70 % Ausbeute 2,4,5-Trimethyloxazol [Gl. (27)]. Drei Möglichkeiten kommen für die Bildung dieser Verbindung in Betracht. Gemäß Weg a zersetzt sich das Vinylazid unter dem Einfluß

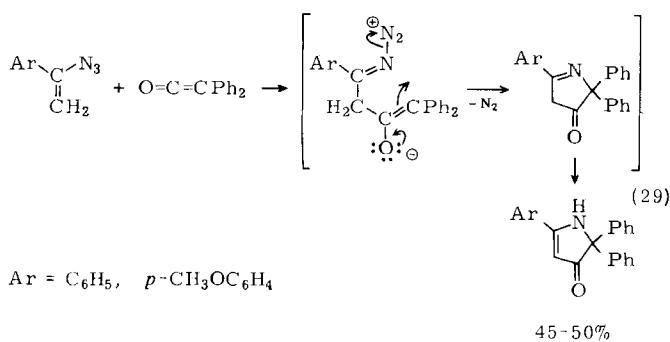


des Aluminiumchlorids zum Azirin. Die anschließende Reaktion des Azirins mit Acetylchlorid – über ein 1-Acetyl-2-chloraziridin als Zwischenstufe – zum Oxazol ist gut bekannt<sup>[34]</sup>. Weg b entspricht Gl. (25). Weg c beginnt mit dem Angriff des Acyl-Kations am  $\alpha$ -Stickstoffatom des Azids; danach wird Stickstoff abgespalten und der Ring geschlossen.

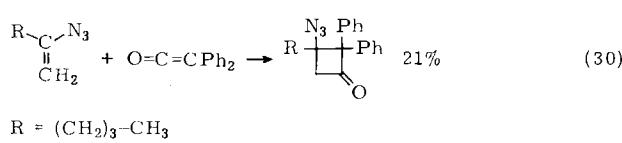
Die drei in Gl. (27) wiedergegebenen Reaktionswege müssen zu drei isomeren Oxazolen führen, wenn die  $\alpha$ -Methylgruppe im Ausgangsmaterial durch eine Phenylgruppe ersetzt ist. Das wurde in der Tat beobachtet, wie Gl. (28) zeigt<sup>[33]</sup>.



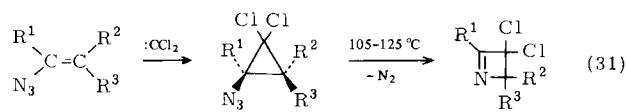
Hassner et al.<sup>[35]</sup> berichteten über die Reaktionen einfacher Vinylazide mit Diphenylketen.  $\alpha$ -Azidostyrol und sein *p*-Methoxy-Derivat reagieren mit Diphenylketen bei Raumtemperatur langsam unter Stickstoffabspaltung, wobei sich 2-Pyrrolin-4-one bilden [Gl. (29)]. Die Reaktion scheint in einem nucleophilen Angriff des  $\beta$ -Vinylkohlenstoffatoms auf das Keten mit anschließendem Ringschluß unter Stickstoffverlust zu bestehen.



Die Reaktion von 2-Azido-1-hexen mit Diphenylketen, die zu einem Azidocyclobutanon führt [Gl. (30)], verläuft anders<sup>[35]</sup>. Ob sich dieses Produkt durch eine konzertierte [ $\pi$ 2s +  $\pi$ 2a]-Cycloaddition oder durch einen mehrstufigen Prozeß bildet, ist noch offen.

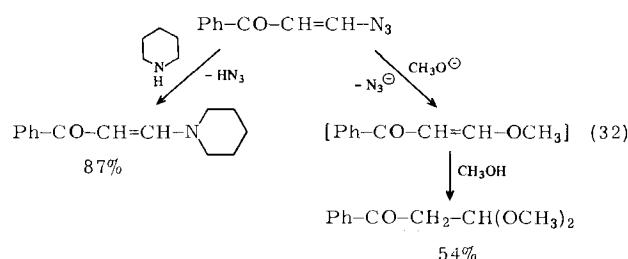


Die Erzeugung von Dichlorcarben in Gegenwart einfacher Vinylazide führt zur Bildung von Azidodichlorcyclopropanen [Gl. (31)]<sup>[36]</sup>. Diese Verbindungen können sich thermisch in einer stark regiospezifischen Reaktion in 1-Azetine umwandeln<sup>[36, 37]</sup>. Dabei verbindet sich die elektronenreiche CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-Gruppe und nicht die CCl<sub>2</sub>-Gruppe mit dem elektronenarmen Stickstoffatom.

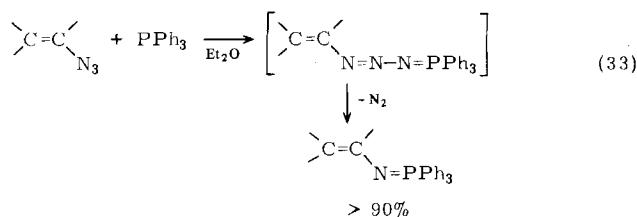


#### 4. Angriff nucleophiler Reagentien

Vinylazide, die einen stark elektronenanziehenden Substituenten am  $\beta$ -Vinylkohlenstoffatom tragen, können mit einigen nucleophilen Reagentien Austauschreaktionen eingehen. So reagiert  $\beta$ -Azidovinyl-phenylketon mit Piperidin sowie dem Methanolat-Ion unter Bildung eines Piperidinovinylketons bzw. eines Dimethylacetals [Gl. (32)]<sup>[38]</sup>. Die Reaktionen entsprechen denjenigen von Acylaziden, Azidoformiaten und Carbamoylaziden, bei denen ein nucleophiler Angriff an der Carbonylfunktion unter Eliminierung des Azid-Ions stattfindet<sup>[39]</sup>.

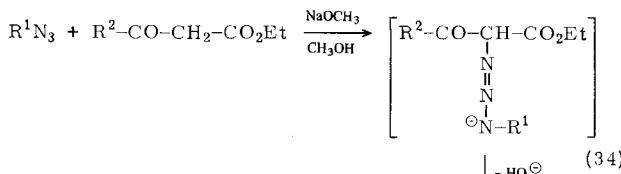


Wenn man einmal von den oben erwähnten speziellen Beispielen absieht, ist davon auszugehen, daß nucleophile Reagenzien Vinylazide am terminalen Stickstoffatom angreifen, wobei sich im ersten Reaktionsschritt Triazene bilden<sup>[39]</sup>. Wenn geeignete Gruppen im Molekül vorhanden sind, können die Triazene anschließend zerfallen oder cyclisieren, wobei offenkettige oder heterocyclische stickstoffhaltige Verbindungen entstehen. Ein Beispiel für die zuerst genannte Reaktion ist die Bildung von Vinyliminophosphoranen in hoher Ausbeute bei der Umsetzung von Vinylaziden mit tertiären Phosphanen [Gl. (33)]<sup>[18a, 40]</sup>. Diese Staudinger-Reaktion<sup>[41]</sup> ist typisch für Azide und verläuft über ein Phosphoranylidetriazen als Zwischenprodukt<sup>[39]</sup>.

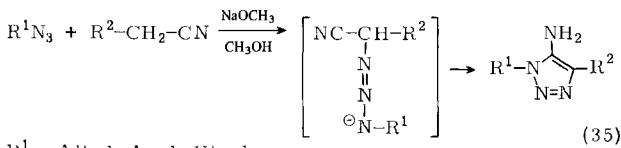
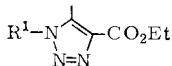


Verbindungen mit aktiver Methylengruppe setzen sich mit Alkylaziden und Arylaziden in Gegenwart von Alkoholaten zu substituierten Triazolen um [Gl. (34) und (35)]<sup>[42]</sup> – eine Reaktion, die nach ihrem Entdecker Dimroth-Reaktion genannt wird<sup>[43]</sup>. Diese synthetisch wichtige Reaktion verläuft als schrittweise Cycloaddition über ein Triazen als Zwischenprodukt<sup>[44]</sup>.

Die Reaktion wurde auch auf einfache Vinylazide angewendet, wobei vinylsubstituierte Triazole entstanden<sup>[45]</sup>. Wenn

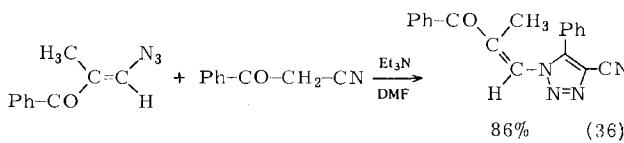


$R^1$  = Alkyl, Aryl, Vinyl  
 $R^2$  =  $CH_3$ ,  $C_6H_5$

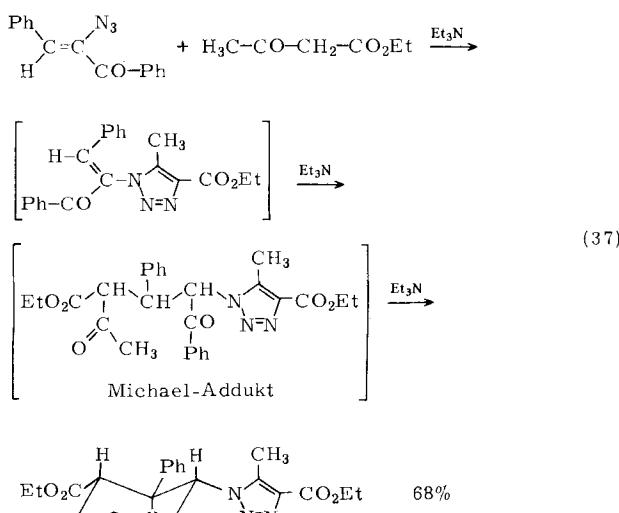


$R^1$  = Alkyl, Aryl, Vinyl  
 $R^2$  =  $C_6H_5$ ,  $CO_2CH_3$ ,  $CONH_2$

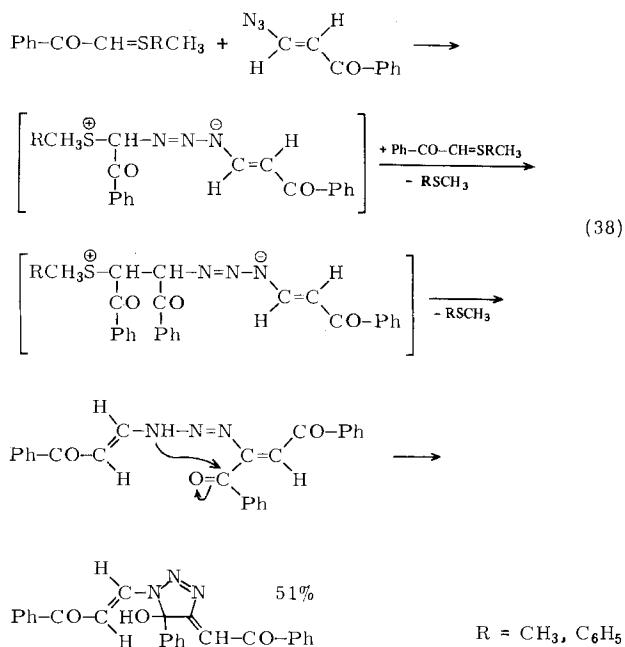
die Reaktionsbedingungen leicht geändert werden [ $(C_2H_5)_3N/DMF$ ], unterliegen auch  $\beta$ -Azidovinylketone der Dimroth-Reaktion, wie Gl. (36) zeigt<sup>[46]</sup>.



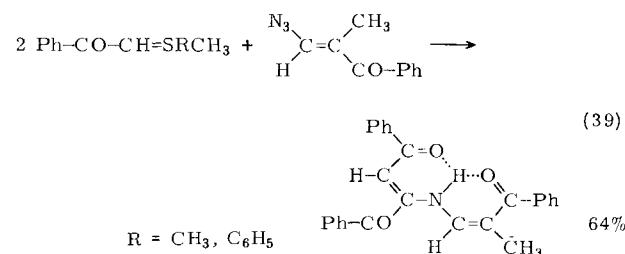
Setzt man  $\alpha$ -Azidovinylketone mit Verbindungen mit aktiver Methylengruppe um, erhält man keine Vinyltriazole, sondern Produkte einer weiteren Addition<sup>[47]</sup>. So führt die durch Triäthylamin katalysierte Reaktion von Äthylacetoacetat mit  $\alpha$ -Azidochalcon oder dessen Nitro-Derivat zu einem 4-Triazolylcyclohexanon [Gl. (37)]. Offensichtlich reagiert das primär gebildete „Dimroth-Produkt“ mit der Methylenverbindung in Gegenwart von Triäthylamin nach Art einer Michael-Addition. Es ist zu erwarten, daß diese Reaktion leicht verläuft, da die Elektronendichte an der olefinischen Doppelbindung durch die beiden stark elektronenanziehenden Substituenten (Acyl- und Triazolylgruppe) verringert ist. Im basischen Reaktionsmilieu unterliegt das Michael-Addukt anschließend einer intramolekularen Aldolkondensation, wobei das Cyclohexanon entsteht<sup>[47a]</sup>.



Seit 1966 Johnsons Buch „Ylid Chemistry“ erschien, haben Schwefel-Ylide zunehmend an Interesse gewonnen<sup>[48]</sup>. Zahlreiche Azide wurden mit nicht stabilisierten<sup>[49]</sup> und carbonylstabilisierten Sulfonium-Yilden<sup>[50]</sup> umgesetzt, wobei eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, z. B. Enamine, Vinyltriazene, Cyclopropyltriazene und 2-Triazoline, erhalten wurden. Die Reaktion von  $\beta$ -Azidovinyl-phenylketon (oder seinem Methyl-Derivat) mit einem Phenacylidensulfuran bei Raumtemperatur führt zu einem Vinyltriazolin [Gl. (38)]<sup>[51]</sup>. Als Zwischenprodukte dieser Reaktion werden zwei anionische Triazene postuliert, die aus dem Azid durch sukzessive Addition zweier Ylid-Moleküle entstehen. Anschließende Eliminierung der Sulfidgruppierung und Protonenverschiebung führen zu einem Vinyltriazin, welches – wenigstens in Lösung – in cyclischer Form als Triazolin vorliegt.



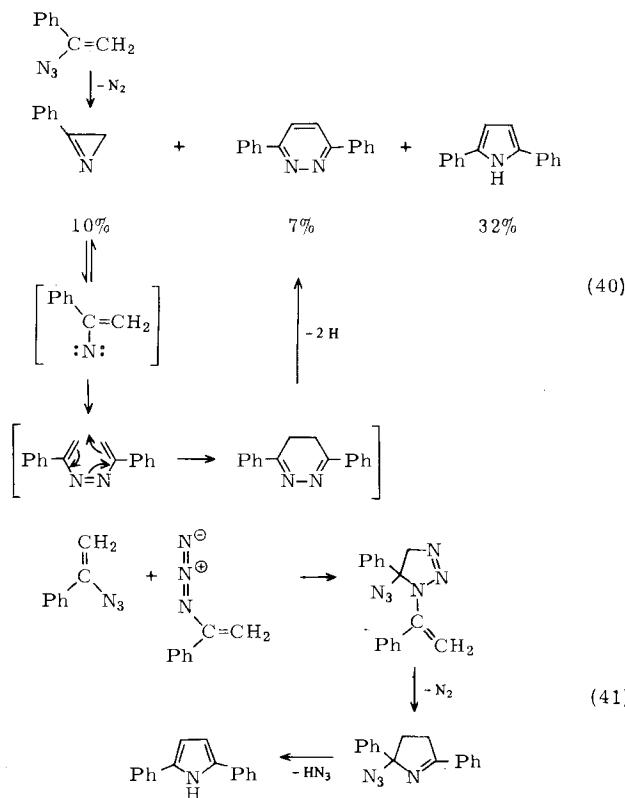
$\alpha$ -Azidochalcone ergeben ebenfalls Vinyltriazoline, während sich aus (*E*)- $\beta$ -Azido- $\alpha$ -methylvinyl-phenylketon unter Stickstoffverlust ein Divinylamin bildet [Gl. (39)]<sup>[51]</sup>.



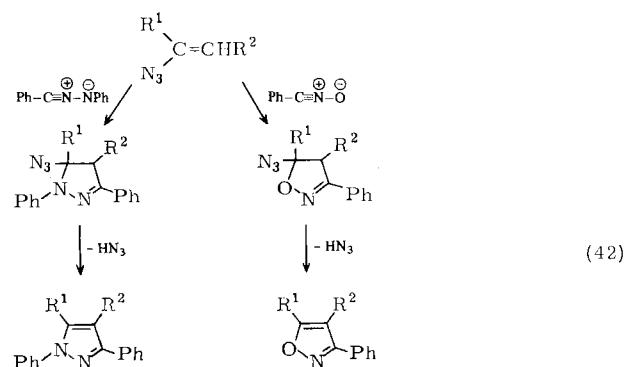
## 5. 1,3-Dipolare Cycloadditionen

Die gleichzeitige Anwesenheit einer Azidfunktion und einer  $C=C$ -Doppelbindung in einem Molekül würde die Selbstaddition von Vinylaziden ermöglichen. Darüber ist jedoch nie explizit berichtet worden. Es gibt aber ein Beispiel in der Literatur, bei dem eine Selbstaddition stattgefunden haben könnte. So berichteten Boyer et al.<sup>[52]</sup>, daß sich  $\alpha$ -Azidostyrol langsam (im Verlauf eines Monats) bei Raumtemperatur zu

einer Mischung aus 2-Phenylazirin, 3,6-Diphenylpyridazin und 2,5-Diphenylpyrrol zersetzt. Die Ausbeuten betragen 10, 7 bzw. 32 %, wobei berücksichtigt ist, daß 40 % Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde [Gl. (40)]. 3,6-Diphenylpyridazin wird vermutlich durch Dimerisation von  $\alpha$ -Styrylnitren sowie anschließende Valenzisomerisation und Aromatisierung gebildet [Gl. (40)]. Die Entstehung von 2,5-Diphenylpyrrol kann hingegen als 1,3-dipolare Cycloaddition der Azidgruppe an die elektronenreiche Doppelbindung eines zweiten Moleküls gedeutet werden, wobei sich ein 2-Triazolin bildet, welches sich unter Stickstoffverlust und  $\text{HN}_3$ -Eliminierung zersetzt [Gl. (41)]. Die Autoren formulierten auch andere, weniger wahrscheinliche Mechanismen<sup>[52]</sup>.

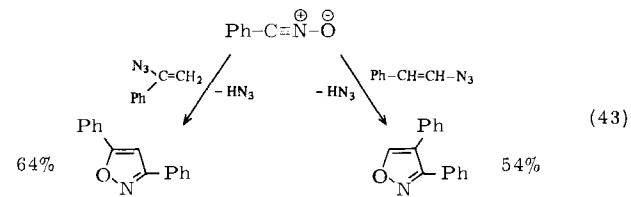


Nitrilimine<sup>[53]</sup> und Nitriloxide<sup>[54]</sup> sind an die C=C-Doppelbindung verschieden substituierter Vinylazide angelagert worden. In allen untersuchten Fällen wird die Regiochemie des Additionsprozesses vollständig durch die Azidgruppe gesteuert, und zwar analog wie beim eingehend untersuchten Richtungseffekt, den die Aminogruppe von Enaminen bei solchen Additionen ausübt<sup>[26, 55]</sup>. Das ist in Gl. (42) schematisch

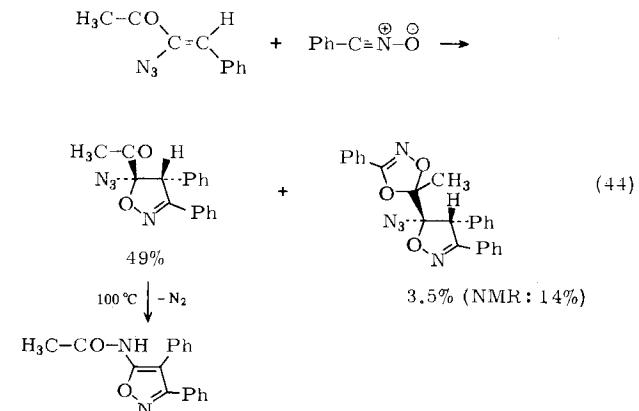


dargestellt. Die im ersten Schritt gebildeten 5-Azidopyrazoline und 5-Azidoisoxazoline können in vielen Fällen nachgewiesen oder isoliert werden; sie spalten aber leicht  $\text{HN}_3$  ab und gehen in die aromatischen Pyrazole bzw. Isoxazole über.

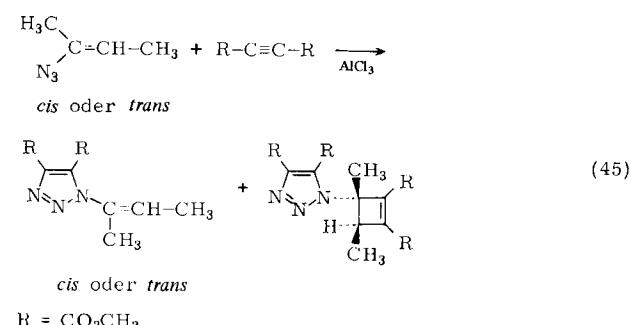
Ein interessanter Aspekt der beobachteten Regiospezifität ist, daß 3,5- bzw. 3,4-Diphenyloxazol aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Azidostyrol hergestellt werden können [Gl. (43)]<sup>[54]</sup>.



$\alpha$ -Azidovinylketone verhalten sich ungewöhnlich gegenüber Benzonitriloxid, da sie dieses nicht nur an die C=C-, sondern auch an die C=O-Bindung addieren<sup>[54, 56]</sup>. So reagiert z. B.  $\alpha$ -Azidostyryl-methylketon mit Benzonitriloxid sowohl zu einem Monoaddukt (C=C-Addition) als auch zu einem Bisaddukt (C=O- und C=C-Addition) [Gl. (44)]. Interessanterweise lagert sich das Monoaddukt thermisch bei etwa 100°C unter Acylwanderung vom Kohlenstoff zum Stickstoff um (zum Mechanismus vgl.<sup>[57]</sup>).

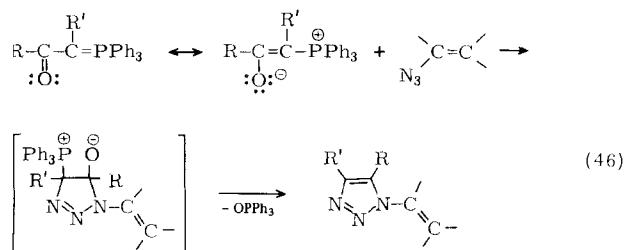


Es sind nur wenige Reaktionen von Vinylaziden mit dipolaren Verbindungen beschrieben worden. Dimethylacetylendicarboxylat reagiert mit einfachen Vinylaziden zu 1-vinyl-substituierten 1,2,3-Triazolen; in Gegenwart von Aluminiumchlorid wird daneben aber auch ein Bisaddukt in nicht geringer Menge erhalten [Gl. (45)]<sup>[133]</sup>. Nach den Autoren führen *cis*- und *trans*-2-Azido-2-butene zum gleichen Bisaddukt [vgl. Gl. (45)]. Das Monoaddukt 1-Vinyltriazol lässt sich mit



Dimethylacetylendicarboxylat in Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht weiter umsetzen, ist also keine Vorstufe des Bisaddukts.

Monosubstituierte Alkine wie Methylpropiolat und Phenylacetylen reagieren mit einfachen Vinylaziden nicht regiospezifisch<sup>[58]</sup>. Die Bildung zweier regioisomerer Triazole lässt sich vermeiden, wenn man von 2-Oxoalkylidenphosphoranen ausgeht [Gl. (46)]<sup>[59]</sup>. Diese Ylide liegen überwiegend in der



Enolstruktur vor ( $C=O$  bei etwa  $1530\text{ cm}^{-1}$ ) und haben eine ausgeprägte dipolarophile Aktivität gegenüber Aziden<sup>[60]</sup>. Die Reaktion verläuft als konzertierte Cycloaddition des Azids an die  $C=C$ -Doppelbindung des Ylids, wobei ein instabiles Betain-Zwischenprodukt entsteht, welches wie bei einer Wittig-Reaktion sofort Triphenylphosphinoxid abspaltet.

Eingegangen am 3. Februar 1975 [A 89]  
Übersetzt von Dr. Wolfgang Karau, Neustadt/Weinstr.

- [1] G. L'abbé u. A. Hassner, Angew. Chem. 83, 103 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 98 (1971).
- [2] H. W. Moore, Chem. Soc. Rev. 2, 415 (1973).
- [3] G. Smolinsky, J. Am. Chem. Soc. 83, 4483 (1961); J. Org. Chem. 27, 3557 (1962).
- [4] a) F. W. Fowler, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 45 (1971); G. Smolinsky u. C. A. Pryde in S. Patai: The Chemistry of the Azido Group. Interscience, New York 1971, Kap. 10; b) siehe auch C. S. Cleaver u. C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc. 87, 3716 (1965); R. E. Banks u. G. J. Moore, J. Chem. Soc. C 1966, 2304; C. G. Krespan, J. Org. Chem. 34, 1278 (1969); R. E. Banks u. M. J. McGlinchey, J. Chem. Soc. C 1970, 2172; M. Rens u. L. Ghosez, Tetrahedron Lett. 1970, 3765; A. G. Hormann, D. A. Robertson u. B. K. Gillard, J. Org. Chem. 37, 322 (1972).
- [5] A. Hassner u. F. W. Fowler, Tetrahedron Lett. 1967, 1545; J. Am. Chem. Soc. 90, 2869 (1968).
- [6] M. Komatsu, S. Ichijima, Y. Ohshiro u. T. Agawa, J. Org. Chem. 38, 4341 (1973).
- [7] K. Friedrich, Angew. Chem. 79, 980 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 957 (1967).
- [8] G. Smolinsky u. C. A. Pryde, J. Org. Chem. 33, 2411 (1968).
- [9] K. Isomura, S. Kobayashi u. H. Taniguchi, Tetrahedron Lett. 1968, 3499; K. Isomura, M. Okada u. H. Taniguchi, ibid. 1969, 4073.
- [10] W. Bauer u. K. Hafner, Angew. Chem. 81, 787 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 772 (1969).
- [11] J. S. Meek u. J. S. Fowler, J. Org. Chem. 33, 3418 (1968).
- [12] D. J. Anderson u. A. Hassner, J. Org. Chem. 38, 2565 (1973).
- [13] D. J. Anderson u. A. Hassner, J. Am. Chem. Soc. 93, 4339 (1971); 94, 8255 (1972); J. Org. Chem. 39, 3070 (1974); V. Nair, ibid. 37, 802 (1972).
- [14] M. I. Rybinskaya, A. N. Nesmeyanov u. N. K. Kochetkov, Russ. Chem. Rev. 38, 961 (1969).
- [15] U. Türk u. H. Behringer, Chem. Ber. 98, 3020 (1965); A. Hassner, G. L'abbé u. M. J. Miller, J. Am. Chem. Soc. 93, 981 (1971).
- [16] L. K. Dyall u. J. E. Kemp, J. Chem. Soc. B 1968, 976, zit. Lit.
- [17] W. D. Emmons u. J. P. Freeman, J. Org. Chem. 22, 456 (1957); T. E. Stevens u. W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 80, 338 (1958).
- [18] a) R. Harvey u. K. W. Ratts, J. Org. Chem. 31, 3907 (1966); b) A. Hassner u. F. W. Fowler, ibid. 33, 2686 (1968).
- [19] K. Friedrich u. H. K. Thieme, Chem. Ber. 103, 1982 (1970).
- [20] H. Hemetsberger u. D. Knittel, Monatsh. Chem. 103, 205 (1972).
- [21] D. Knittel, H. Hemetsberger, R. Leipert u. H. Weidmann, Tetrahedron Lett. 1970, 1459.
- [22] H. Hemetsberger, D. Knittel u. H. Weidmann, Monatsh. Chem. 101, 161 (1970).
- [23] H. Hemetsberger u. D. Knittel, Monatsh. Chem. 103, 194 (1972).
- [24] G. L'abbé u. G. Mathys, J. Org. Chem. 39, 1778 (1974).
- [25] R. A. Abramovitch u. E. P. Kyba in S. Patai: The Chemistry of the Azido Group. Interscience, New York 1971, S. 221.
- [26] G. L'abbé, Chem. Rev. 68, 345 (1968).
- [27] J. S. Meek u. J. S. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 89, 1967 (1967); J. Org. Chem. 33, 985 (1968); siehe auch F. P. Woerner u. H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1908 (1970); G. Beck u. D. Günther, ibid. 106, 2758 (1973).
- [28] K. Isomura, M. Okada u. H. Taniguchi, Nippon Kagaku Zasshi 91, 746 (1970); G. L'abbé, Chem. Ind. (London) 1971, 278.
- [29] A. Hassner, E. S. Ferdinand u. R. J. Isbister, J. Am. Chem. Soc. 92, 1672 (1970).
- [30] Neuere Zusammenfassung siehe D. V. Banthorpe in S. Patai: The Chemistry of the Azido Group. Interscience, New York 1971, Kap. 7.
- [31] cis und trans gelten für die Konfiguration, syn und anti für die Umwandlungen während chemischer Prozesse.
- [32] A. Hassner u. A. B. Levy, J. Am. Chem. Soc. 93, 5469 (1971).
- [33] A. N. Thakore, J. Buchsriber u. A. C. Oehlschlager, Can. J. Chem. 51, 2406 (1973).
- [34] S. Sato, H. Kato u. M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 1014 (1967); F. W. Fowler u. A. Hassner, J. Am. Chem. Soc. 90, 2875 (1968).
- [35] A. Hassner, A. S. Miller u. M. J. Haddadin, J. Org. Chem. 37, 2682 (1972).
- [36] A. B. Levy u. A. Hassner, J. Am. Chem. Soc. 93, 2051 (1971).
- [37] Weitere thermolytische und photolytische Reaktionen der Cyclopropylazide siehe D. S. Wulfman u. T. R. Steinheimer, Tetrahedron Lett. 1972, 3933; G. Szeimies, U. Sieffken u. R. Rinck, Angew. Chem. 85, 173 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 161 (1973); S. Szeimies u. J. Harnisch, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 739; A. Hassner, A. B. Levy, E. E. McEntire u. J. E. Galle, J. Org. Chem. 39, 585 (1974).
- [38] A. N. Nesmeyanov u. M. I. Rybinskaya, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1962, 761.
- [39] G. L'abbé, Ind. Chim. Belge 34, 519 (1969).
- [40] G. L'abbé u. A. Hassner, J. Org. Chem. 36, 258 (1971); E. Ciganek, ibid. 35, 3631 (1970).
- [41] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919); H. Staudinger u. E. Hauser, ibid. 4, 861 (1921).
- [42] G. L'abbé, Ind. Chim. Belge 36, 3 (1971).
- [43] O. Dimroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1029, 4041 (1902).
- [44] C. E. Olsen u. C. Pedersen, Tetrahedron Lett. 1968, 3805; R. L. Tolman, C. W. Smith u. R. K. Robins, J. Am. Chem. Soc. 94, 2530 (1972).
- [45] G. L'abbé u. A. Hassner, J. Heterocycl. Chem. 7, 361 (1970).
- [46] S. Maiorana, Ann. Chim. (Rom.) 56, 1531 (1966).
- [47] G. L'abbé, G. Mathys u. S. Tappet, J. Org. Chem. 40, 1549 (1975).
- [47a] Triazolylcyclohexanone wurden ebenfalls durch Umsetzung von  $\alpha$ -Azidovinylketonen mit 2,4-Pentandion erhalten; J. P. Dekker, Dissertation, Universität Leuven 1975.
- [48] A. W. Johnson in A. T. Blomquist: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966.
- [49] G. Gaudiano, C. Ticozzi, A. Umani-Ronchi u. P. Bravo, Gazz. Chim. Ital. 97, 1411 (1967).
- [50] E. Van Loock, G. L'abbé u. G. Smets, J. Org. Chem. 36, 2520 (1971); Tetrahedron 28, 3061 (1972).
- [51] G. L'abbé, G. Mathys u. S. Tappet, Chem. Ind. (London) 1975, 278.
- [52] J. H. Boyer, W. E. Krueger u. R. Modler, Tetrahedron Lett. 1968, 5979.
- [53] G. L'abbé u. G. Mathys, J. Heterocycl. Chem. 11, 613 (1974).
- [54] G. L'abbé u. G. Mathys, J. Org. Chem. 39, 1221 (1974).
- [55] R. Huisgen, R. Sustmann u. G. Wallbillich, Chem. Ber. 100, 1786 (1967); K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack u. R. Sustmann, ibid. 106, 3258 (1973); C. Grundmann u. P. Grünanger: The Nitrile Oxides. Springer, Berlin 1971, S. 109.
- [56] Zur Addition von Nitriloxiden an  $C=O$ -Bindungen siehe R. Huisgen u. W. Mack, Tetrahedron Lett. 1961, 583; Chem. Ber. 105, 2805 (1972).
- [57] G. L'abbé, G. Mathys u. S. Tappet, J. Org. Chem. 39, 3449 (1974).
- [58] G. L'abbé, J. E. Galle u. A. Hassner, Tetrahedron Lett. 1970, 303; G. L'abbé u. A. Hassner, Bull. Soc. Chim. Belg. 80, 209 (1971).
- [59] P. Ykman, G. Mathys, G. L'abbé u. G. Smets, J. Org. Chem. 37, 3213 (1972).
- [60] G. R. Harvey, J. Org. Chem. 31, 1587 (1966); P. Ykman, G. L'abbé u. G. Smets, Tetrahedron Lett. 1970, 5225; Tetrahedron 27, 845, 5623 (1971); J. Indian Chem. Soc. 49, 1245 (1972).