

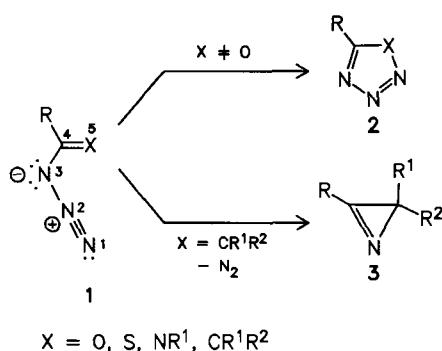
- [10] Vorläufige Differenzelektronendichte-Karten des wasserfreien Kristalls zeigen kleine diffuse Restdichtepeaks (0.05 bis 0.10 eÅ<sup>-3</sup>) in der Nähe der Positionen, die für H-Atome in der alternativen ekliptischen Methylenkonformation des all-trans-Moleküls zu erwarten sind. Diese Peaks könnten von der Unzulänglichkeit des Formalismus der isotropen Temperaturfaktoren herrühren, der auf die H-Atome bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet wurde.
- [11] Verschiedene ab-initio-Rechnungen des Systems Methan-Wasser stimmen darin überein, daß die C-H···O-Wasserstoffbrückenbindung signifikant ist, unterscheiden sich jedoch im Detail. Siehe beispielsweise S. R. Umgemach, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7898; H. Umeyama, K. Morokuma, *ibid.* 99 (1977) 1316; P. Ruelle, G. Leroy, G. Louberman-Leloup, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 867.
- [12] A. E. Reed, F. Weinhold, L. A. Curtiss, D. J. Pochatko, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5687.
- [13] Zwei Erweiterungen sind besonders wichtig: Die Aufnahme diffuser (+)Funktionen reduziert die C-H···O-Wechselwirkung um ca. 1 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Aufnahme kooperativer Effekte höherer Ordnung (beispielsweise im Modellkomplex H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>···O(H)H···NH<sub>3</sub>) verstärkt die Wechselwirkung um annähernd den gleichen Betrag.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.

### (E)-2-(1-Aryl-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäure-methylester aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester und primären aromatischen Aminen\*\*

Von Rolf W. Saalfrank\*, Michael Fischer, Uwe Wirth und Helmuth Zimmermann\*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Offenkettige Systeme der allgemeinen Struktur **1**\*\*\* können prinzipiell zu den korrespondierenden cyclischen Systemen **2** isomerisieren. Ob **1** oder **2** die stabilere Form

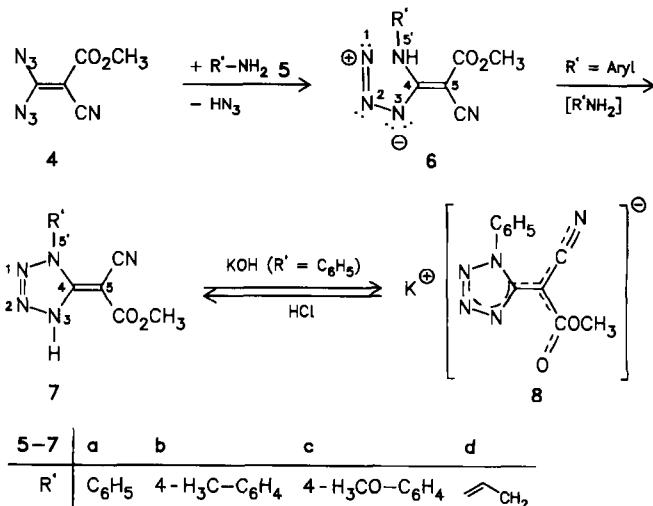


ist, hängt von den Substituenten X und R ab<sup>[2]</sup>. Beispielsweise treten Acylazide **1**, X=O, ausschließlich in der offenkettigen Form auf<sup>[2,3]</sup>, während Thioacylazide **1**, X=S, zu 1,2,3,4-Thiatriazolen **2**, X=S, cyclisieren<sup>[2,4]</sup>. Bei Iminoaziden **1**, X=NR<sup>1</sup>, vermögen nur Elektronenacceptor-Substituenten R<sup>1</sup> die Azidform zu stabilisieren, andernfalls erhält man Tetrazole **2**, X=NR<sup>1</sup><sup>[2,5]</sup>. Während diese Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung<sup>[6]</sup> durch zahlreiche Beispiele dokumentiert ist, sind zur Vinylazid-4H-Triazol-Isomerisierung (**1**→**2** für X=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) bislang nur wenige Arbeiten bekannt<sup>[1,7]</sup>.

In der 4-Position donorsubstituierte Vinylazide **1** [R=NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, X=CCN(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)] können sowohl einen 1,5- als auch einen 3,5-Ringschluß eingehen. Dadurch entstehen in Abhängigkeit von R und den Reaktionsbedingungen entweder über die 4H-1,2,3-Triazole **2**, R=NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, X=CCN(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), stabile 1,2,3-Triazole oder unter Eliminierung von Stickstoff 2H-Azirine **3**, R=NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>[1]</sup>. Bei der thermischen Umwandlung von Vinylaziden **1**, X=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, mit R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=H, Alkyl, Aryl entstehen ausschließlich 2H-Azirine **3**. Für deren Bildung wird ein 3,5-Ringschluß von **1** unter gleichzeitiger Stickstoffeliminierung gegenüber einer Route über freie Nitrene oder einen 1,5-Ringschluß zu 4H-1,2,3-Triazolen mit anschließender Stickstoffeliminierung favorisiert<sup>[2a,8]</sup>.

Ein eingehendes Studium der Vinylazide **6**\*\*\* [= **1** mit R=NHR<sup>1</sup>, X=CCN(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)] ergab, daß diese durch Einbeziehung des Substituenten in 4-Position weitere, neuartige intramolekulare Reaktionen (1,5'-Ringschluß zu 7\*\*\*, Nitrenaddition an C=C-Bindung zu **9**) eingehen können.

Die Umsetzung von 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester **4** mit primären Arylaminen **5a-c** bei -25°C führt zunächst zu donorsubstituierten Vinylaziden **6a-c** (experimentelle Daten siehe Tabelle 1), deren basenkatalysierte Isomerisierung in Dichlormethan die Dihydro-tetrazolylidencyanessigsäure-methylester **7a-c** liefert (Tabelle 1)<sup>[9,12]</sup>.



[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. M. Fischer,  
Dipl.-Chem. U. Wirth  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen  
Priv.-Doz. Dr. H. Zimmermann  
Institut für Angewandte Physik (Kristallographie)  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
Bismarckstraße 10, D-8520 Erlangen

[\*\*] Geminale Vinylazide, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy (Basel), danken wir für ein <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum, Prof. Dr. R. Carrié und Dr. D. Danion, Universität Rennes, für anregende Diskussionen. – 4. Mitteilung: [1].

[\*\*\*] Die (unsystematische) Numerierung der Verbindungen **1**, **6** und **7** dient der Diskussion von Substituenteneinflüssen sowie der Zuordnung spektroskopischer Daten.

**7a** löst sich in wässriger Kalilauge als Salz **8** (Ausbeute 74%, Fp=263°C (aus Wasser/Aceton)), das mit Salzsäure in **7a** zurückverwandelt werden kann.

Die Konstitution der Heterocyclen **7** geht nicht eindeutig aus den spektroskopischen Daten hervor. Diese wären auch mit den zu **7** isomeren N-Aryl-N-(5-cyan-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-carbamidsäure-methylestern vereinbar. Des-

Tabelle 1. Daten der Verbindungen **6a-d**, **7a-c** und **10** [a].

- 6a:** 0.47 g (78%),  $F_p = 84^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2205$  (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.83$  (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 7.36 (s, 5H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 11.40 (s, br, 1H; NH). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 52.02$  (OCH<sub>3</sub>), 66.59 (=C), 119.94 (CN), 124.10, 127.10, 129.17 und 134.96 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 158.38 (=C), 168.42 (C=O). - <sup>15</sup>N-NMR:  $\delta = 98.4$  (N-3), 118.6 (NH), 227.5 (N-1), 242.4 (N-2), 269.8 (CN). - MS:  $m/z$  243 ( $M^+$ )
- 6b:** 0.48 g (75%),  $F_p = 71^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2198$  (CN), 2136 (N<sub>3</sub>), 1672  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.39$  (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 7.19 (s, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.23 (s, br, 1H; NH). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 21.02$  (CH<sub>3</sub>), 52.18 (OCH<sub>3</sub>), 66.43 (=C), 115.30 (CN), 124.38, 129.96, 132.51 und 137.56 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 158.72 (=C), 168.72 (C=O). - MS:  $m/z$  257 ( $M^+$ )
- 6c:** 0.41 g (60%),  $F_p = 76^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2200$  (CN), 2130 (N<sub>3</sub>), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.83$  (s, 6H; zwei zufällig zusammenfallende OCH<sub>3</sub>), 7.08 (m, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11.18 (s, br, 1H; NH). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 52.15$  und 55.51 (OCH<sub>3</sub>), 66.07 (=C), 115.43 (CN), 114.51, 126.28 und 127.68 (3 Aryl-C), 158.84 und 158.96 (1 Aryl-C und =C), 168.75 (C=O). - MS:  $m/z$  273 ( $M^+$ )
- 6d:** 0.48 g (93%),  $F_p = 65^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2200$  (CN), 2140 (N<sub>3</sub>), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.78$  (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.00 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>), 5.27 (m, 2H; =CH<sub>2</sub>), 5.90 (m, 1H; =CH), 9.58 (s, br, 1H; NH). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 44.80$  (NCH<sub>2</sub>), 51.08 (OCH<sub>3</sub>), 64.43 (=C), 115.21 (CN), 117.37 (=CH<sub>2</sub>), 131.81 (=CH), 160.10 (=C), 168.51 (C=O). - MS:  $m/z$  207 ( $M^+$ )
- 7a:** 0.41 g (84%),  $F_p = 176^\circ\text{C}$  (aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2200$  (CN), 1643 (C=O), 1572  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.73$  (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 7.67 (s, 5H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 15.66 (s, br, 1H; NH). - <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 48.49$  (=C), 51.08 (OCH<sub>3</sub>), 115.91 (CN), 127.60, 129.22, 131.26 und 132.76 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 148.84 (=C), 166.69 (C=O). - UV (Acetonitril):  $\lambda_{max} = 270$  nm ( $e = 14580$ ). - MS:  $m/z$  243 ( $M^+$ )
- 7b:** 0.42 g (82%),  $F_p = 193^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2200$  (CN), 1650 (C=O), 1568  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.48$  (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 7.42 (s, br, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 13.70 (s, br, 1H; NH). - MS:  $m/z$  257 ( $M^+$ )
- 7c:** 0.41 g (75%),  $F_p = 182^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Dichlormethan). - IR:  $\tilde{\nu} = 2200$  (CN), 1640 (C=O), 1585  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.71$  und 3.90 (je s, je 3H; 2OCH<sub>3</sub>), 7.34 (m, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 14.28 (s, br, 1H; NH). - MS:  $m/z$  273 ( $M^+$ )
- 10:** 0.32 g (74%),  $F_p = 230^\circ\text{C}$  (Zers.; aus Acetonitril). - IR:  $\tilde{\nu} = 2185$  (CN), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.13$  (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 6.72 (m, 1H; =CH), 11.73 (s, br, 2H; 2NH). - <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 9.69$  (CH<sub>3</sub>), 48.33 (=C), 49.96 (OCH<sub>3</sub>), 111.13 (=CH), 120.51 (CN), 124.34 (=CCH<sub>3</sub>), 147.41 (=C), 167.92 (C=O). - MS:  $m/z$  179 ( $M^+$ )

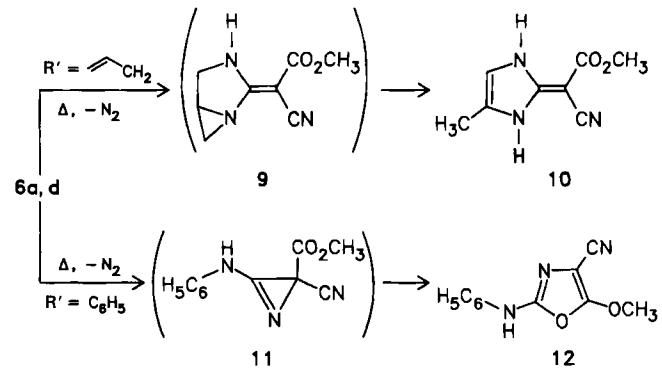
[a] <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JNM-PMX-60 und C-60 (beide 60 MHz, TMS int.) (Jeol). - <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: JNM-PS-100 sowie JNM-GX-400-FT (25.15 bzw. 100.5 MHz, TMS int.) (Jeol). - <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum: WM-400-Gerät [40.55 MHz, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> ext. (380.23 ppm bezogen auf NH<sub>3</sub>(H)) (Bruker)]. - Lösungsmittel für alle NMR-Spektren: CDCl<sub>3</sub>, wenn nicht anders angegeben. Positives Vorzeichen der  $\delta$ -Werte bedeutet in allen Fällen Tieffeldverschiebung. Massenspektren: Varian-MAT-CH-4B, Direkteinlaß, 70 eV. IR-Spektren in KBr.

Tabelle 2. Strukturdaten des 1,4-Dihydro-tetrazol-Gerüsts von **7a**.

Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]
N5'-N1	137.87 ± 14
N1-N2	126.59 ± 16
N2-N3	134.65 ± 14
N3-C4	135.60 ± 15
C4-N5'	135.47 ± 15
N1-N5'-C4	110.1
N2-N1-N5'	107.8
N3-N2-N1	108.3
C4-N3-N2	111.4
N5'-C4-N3	102.3

halb wurde von **7a** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tabelle 2)<sup>[10]</sup>.

**6d** konnte bisher unter Basenkatalyse nicht zu **7d** isomerisiert werden. Bei thermischer Belastung (siedendes Toluol) spaltet **6d** Stickstoff ab. Das dabei gebildete Nitren reagiert wahrscheinlich zunächst zum bicyclischen Aziridin **9**, das unter den Reaktionsbedingungen spontan zu (*E*)-2-(2,3-Dihydro-4-methyl-1*H*-imidazolyliden)-2-cyanessigsäure-methylester **10** isomerisiert (Tabelle 1)<sup>[11, 12]</sup>.



Dagegen erhält man bei der Thermolyse von **6a**, vermutlich über das Azirin **11**, das 2-Anilino-5-methoxyoxazol-4-carbonitril **12** (Ausbeute 78%,  $F_p = 139^\circ\text{C}$  (aus Ethanol))<sup>[8b, 13]</sup>.

#### Allgemeine Arbeitsvorschriften

**6a-d:** Zu einer Lösung von 0.5 g (2.6 mmol) **4** [1, 14] in 40 mL Dichlormethan (unter Stickstoff,  $-25^\circ\text{C}$ ) tropft man 2.5 mmol des Amins **5** in 20 mL Dichlormethan, röhrt 14 h bei  $-25^\circ\text{C}$ , filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum.

**7a-c:** Man röhrt 2.0 mmol Vinylazid **6** in 50 mL Dichlormethan zusammen mit einer katalytischen Menge des Arylamins **5** (5-10 min bei  $40^\circ\text{C}$ ; 4 h bei  $20^\circ\text{C}$ ) und entfernt dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum.

Eingegangen am 1. Juli 1987 [Z 2323]

- [1] R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, *Chem. Ber.* **120** (1987), im Druck.
- [2] Übersichten: a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947; b) M. Tisler, *Synthesis* **1973**, 123; c) R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21** (1977) 323.
- [3] E. Lieber, R. L. Minnis, Jr., C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* **65** (1965) 377.
- [4] A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **20** (1976) 145; E. Lieber, C. N. Pillai, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1054; E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 101.
- [5] W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 383; W. E. Hull, M. Küstlinger, E. Breitmaier, *ibid.* **92** (1980) 957 bzw. **19** (1980) 924; R. Neidlein, E. Henkelbach, *ibid.* **78** (1966) 548 bzw. **5** (1966) 520; R. Huisgen, *ibid.* **72** (1960) 359.
- [6] Wird anstelle der Bezeichnung „Azido/Tetrazolo-Isomerisierung“ [2b] verwendet.
- [7] M. Henriet, M. Hontekie, B. Techy, R. Touillaux, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 223; C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 941.
- [8] a) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 505; H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; H. Bock, R. Dammel, Z. *Naturforsch. B* **42** (1987) 301; *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427; a) A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3176; T. Yamabe, M. Kaminoyma, T. Minato, K. Hori, K. Isomura, H. Taniguchi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2095; L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3668; b) G. L'abé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775.
- [9] Vgl. dazu R. N. Butler in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Part 4A, Pergamon, Oxford 1984, S. 791; H. Quast, B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4681; H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 469; H. Quast, L. Bieber, *Angew. Chem.* **87** (1975) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 428; H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **120** (1987) 225; H. Quast, G. Meichsner, *ibid.* **120** (1987) 1049.
- [10] H. Zimmermann, U. Wirth, M. Fischer, R. W. Saalfrank, unveröffentlicht.
- [11] Vgl. dazu W. Lwowski in W. Lwowski (Hrsg.): *Nitrenes*, Wiley-Interscience, New York 1970, Kap. 6, S. 185 ff; K. Hafner, W. Kaiser, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2185.
- [12] Die Vinylazide **6a-d** und das 1,3-Dihydro-imidazol **10** liegen wahrscheinlich als *E*-Isomere vor.
- [13] A. Hassner in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, New York 1984, Kap. 2, S. 35ff.
- [14] Warnung: Auf eine Kofler-Bank aufgetragene Kristalle von **4** zersetzen sich ab etwa  $70^\circ\text{C}$  explosionsartig. Aus Sicherheitsgründen haben wir daher von dieser Substanz pro Ansatz nie mehr als 0.5 g hergestellt.