

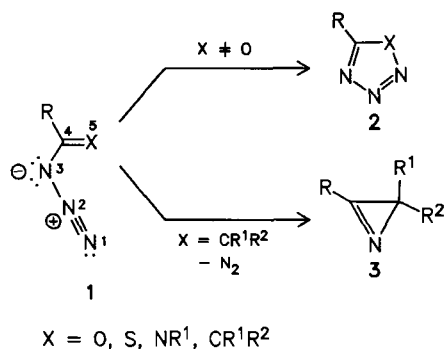
- [10] Vorläufige Differenzelektronendichte-Karten des wasserfreien Kristalls zeigen kleine diffuse Restdichtepicks (0.05 bis $0.10 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) in der Nähe der Positionen, die für H-Atome in der alternativen ekliptischen Methylkonformation des all-*trans*-Moleküls zu erwarten sind. 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. Ungemach, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7898; H. Uneyama, K. Morokuma, *ibid.* **99** (1977) 1316; P. Ruelle, G. Leroy, G. Loutherman-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^{-1} . Die Aufnahme kooperativer Effekte höherer Ordnung (beispielsweise im Modellkomplex $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3 \cdots \text{O}(\text{H})\text{H} \cdots \text{NH}_3$) 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. Saalfank*, 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



[*] Prof. Dr. R. W. Saalfank, 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 Vinylidiazide, 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 ^{15}N -NMR-Spektrum, Prof. Dr. R. Carrié und Dr. D. Danion, Universität Rennes, für anregende Diskussionen. - 4. Mitteilung: [1].

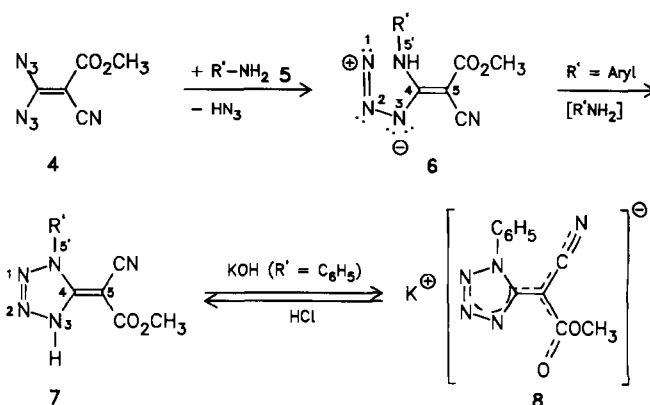
[***] Die (unsystematische) Numerierung der Verbindungen 1, 6 und 7 dient der Diskussion von Substituenteneinflüssen sowie der Zuordnung spektroskopischer Daten.

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

In der 4-Position donorsubstituierte Vinylazide 1 ($\text{R} = \text{NR}^3\text{R}^4$, $X = \text{CCN}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$) 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, $\text{R} = \text{NR}^3\text{R}^4$, $X = \text{CCN}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, stabile 1,2,3-Triazole oder unter Eliminierung von Stickstoff 2H-Azirine 3, $\text{R} = \text{NR}^3\text{R}^4$, $\text{R}^1 = \text{CN}$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ^[1]. Bei der thermischen Umwandlung von Vinylaziden 1, $X = \text{CR}^1\text{R}^2$, mit $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$, 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^[2a,8].

Ein eingehendes Studium der Vinylazide 6^[***] [= 1 mit $\text{R} = \text{NHR}'$, $X = \text{CCN}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 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-tetrazolyldicyanessigsäure-methylester 7a-c liefert (Tabelle 1)^[9,12].



5-7	a	b	c	d
R'	C_6H_5	$4\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$4\text{-H}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4$	CH_2

7a löst sich in wäßriger Kalilauge als Salz 8 (Ausbeute 74%, $\text{Fp} = 263^\circ\text{C}$ (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%), Fp = 84°C (Zers.; aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2205 (CN), 2140 (N₃), 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 3.83 (s, 3 H; OCH₃), 7.36 (s, 5 H; C₆H₅), 11.40 (s, br, 1 H; NH). – ¹³C-NMR: δ = 52.02 (OCH₃), 66.59 (C=), 119.94 (CN), 124.10, 127.10, 129.17 und 134.96 (C₆H₅), 158.38 (=C), 168.42 (C=O). – ¹⁵N-NMR: δ = 98.4 (N-3), 118.6 (NH), 227.5 (N-1), 242.4 (N-2), 269.8 (CN). – MS: m/z 243 (M^{\oplus})

6b: 0.48 g (75%), Fp = 71°C (Zers.; aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2198 (CN), 2136 (N₃), 1672 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.39 (s, 3 H; CH₃), 3.83 (s, 3 H; OCH₃), 7.19 (s, 4 H; C₆H₄), 11.23 (s, br, 1 H; NH). – ¹³C-NMR: δ = 21.02 (CH₃), 52.18 (OCH₃), 66.43 (=C), 115.30 (CN), 124.38, 129.96, 132.51 und 137.56 (C₆H₄), 158.72 (=C), 168.72 (C=O). – MS: m/z 257 (M^{\oplus})

6c: 0.41 g (60%), Fp = 76°C (Zers.; aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2200 (CN), 2130 (N₃), 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 3.83 (s, 6 H; zwei zufällig zusammenfallende OCH₃), 7.08 (m, 4 H; C₆H₄), 11.18 (s, br, 1 H; NH). – ¹³C-NMR: δ = 52.15 und 55.51 (OCH₃), 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^{\oplus})

6d: 0.48 g (93%), Fp = 65°C (Zers.; aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2200 (CN), 2140 (N₃), 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 3.78 (s, 3 H; OCH₃), 4.00 (m, 2 H; NCH₂), 5.27 (m, 2 H; =CH₂), 5.90 (m, 1 H; =CH), 9.58 (s, br, 1 H; NH). – ¹³C-NMR: δ = 44.80 (NCH₂), 51.63 (OCH₃), 64.43 (=C), 115.21 (CN), 117.37 (=CH₂), 131.81 (=CH), 160.10 (=C), 168.51 (C=O). – MS: m/z 207 (M^{\oplus})

7a: 0.41 g (84%), Fp = 176°C (aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2200 (CN), 1643 (C=O), 1572 cm⁻¹ (N=N). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.73 (s, 3 H; OCH₃), 7.67 (s, 5 H; C₆H₅), 15.66 (s, br, 1 H; NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 48.49 (=C), 51.08 (OCH₃), 115.91 (CN), 127.60, 129.22, 131.26 und 132.76 (C₆H₅), 148.84 (=C), 166.69 (C=O). – UV (Acetonitril): λ_{\max} = 270 nm (ϵ = 14580). – MS: m/z 243 (M^{\oplus})

7b: 0.42 g (82%), Fp = 193°C (Zers.; aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2200 (CN), 1650 (C=O), 1568 cm⁻¹ (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): δ = 2.48 (s, 3 H; CH₃), 3.98 (s, 3 H; OCH₃), 7.42 (s, br, 4 H; C₆H₄), 13.70 (s, br, 1 H; NH). – MS: m/z 257 (M^{\oplus})

7c: 0.41 g (75%), Fp = 182°C (Zers.; aus Dichlormethan). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2200 (CN), 1640 (C=O), 1588 cm⁻¹ (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): δ = 3.71 und 3.90 (je s, je 3 H; 2 OCH₃), 7.34 (m, 4 H; C₆H₄), 14.28 (s, br, 1 H; NH). – MS: m/z 273 (M^{\oplus})

10: 0.32 g (74%), Fp = 230°C (Zers.; aus Acetonitril). – IR: $\tilde{\nu}$ = 2185 (CN), 1640 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.13 (s, 3 H; CH₃), 3.65 (s, 3 H; OCH₃), 6.72 (m, 1 H; =CH), 11.73 (s, br, 2 H; 2 NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 9.69 (CH₃), 48.33 (=C), 49.96 (OCH₃), 111.13 (=CH), 120.51 (CN), 124.34 (=CCH₃), 147.41 (=C), 167.92 (C=O). – MS: m/z 179 (M^{\oplus})

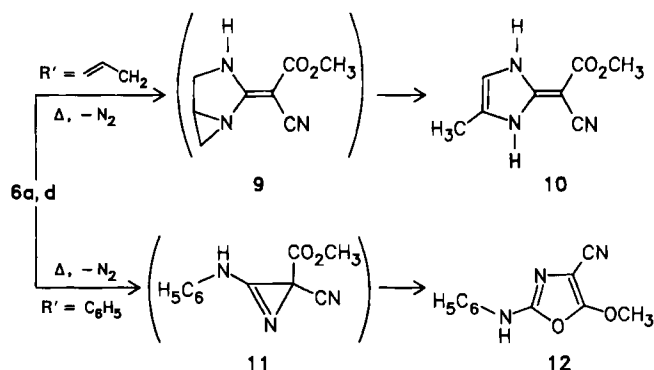
[a] ¹H-NMR-Spektren: JNM-PMX-60 und C-60 (beide 60 MHz, TMS int.) (Jeol). – ¹³C-NMR-Spektren: JNM-PS-100 sowie JNM-GX-400-FT (25.15 bzw. 100.5 MHz, TMS int.) (Jeol). – ¹⁵N-NMR-Spektrum: WM-400-Gerät [40.55 MHz, CH₃NO₂ ext. (380.23 ppm bezogen auf NH₃(l)) (Bruker). – Lösungsmittel für alle NMR-Spektren: CDCl₃, wenn nicht anders angegeben. Positives Vorzeichen der δ -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-N5'-C4	110.1
N1-N2	126.59 ± 16	N2-N1-N5'	107.8
N2-N3	134.65 ± 14	N3-N2-N1	108.3
N3-C4	135.60 ± 15	C4-N3-N2	111.4
C4-N5'	135.47 ± 15	N5'-C4-N3	102.3

halb wurde von 7a eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tabelle 2)^[10].

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-1H-imidazolylden)-2-cyansigsäure-methylester 10 isomerisiert (Tabelle 1)^[11, 12].



Dagegen erhält man bei der Thermolyse von 6a, vermutlich über das Aziridin 11, das 2-Anilino-5-methoxyoxazol-4-carbonitril 12 (Ausbeute 78%, Fp = 139°C (aus Ethanol))^[8b, 13].

Allgemeine Arbeitsvorschriften

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

7a-c: Man rührt 2.0 mmol Vinylazid 6 in 50 mL Dichlormethan zusammen mit einer katalytischen Menge des Arylamins 5 (5-10 min bei 40°C; 4 h bei 20°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. Ramchandran, *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. Henriët, 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. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3176; T. Yamabe, M. Kaminoyama, 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'abbé, *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. 185ff; 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°C explosionsartig. Aus Sicherheitsgründen haben wir daher von dieser Substanz pro Ansatz nie mehr als 0.5 g hergestellt.