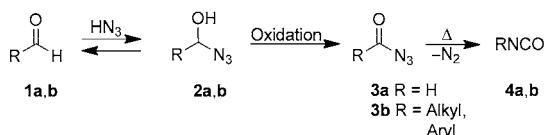


Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Synthesen, spektroskopischen Daten und Reaktionen des Formylazids**

Klaus Banert,* Christian Berndt, Manfred Hagedorn, Hailiang Liu, Tony Anacker, Joachim Friedrich* und Guntram Rauhut*

Professor Adalbert Maercker zum 80. Geburtstag gewidmet

Seit mehr als hundert Jahren sind Acylazide **3b** und deren Curtius-Umlagerung zur Erzeugung von Isocyanaten **4b** wohlbekannt (Schema 1).^[1] Diesen Aziden kommt auch in



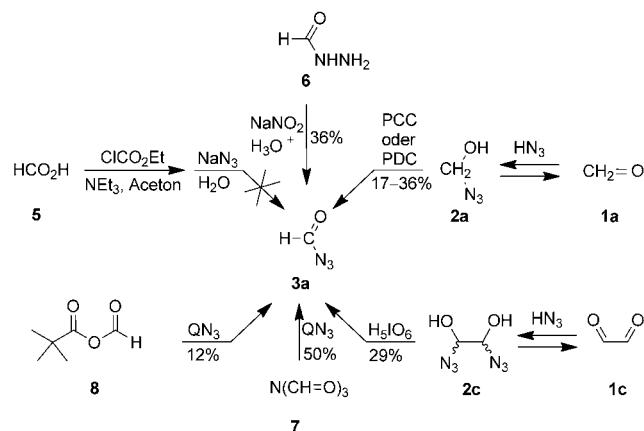
Schema 1. Curtius-Umlagerung von Acylaziden **3**, die aus Aldehyden **1** über α -Azidoalkohole **2** hergestellt werden können.

der modernen organischen Synthese große Bedeutung zu.^[2] Die Stammverbindung **3a** wurde in etwa einem Dutzend theoretischer Arbeiten hinsichtlich ihrer Struktur und spektroskopischen Daten sowie verschiedener Reaktionen untersucht.^[3] Allerdings fehlen unseres Wissens bisher spektroskopische Belege und jegliche andere Hinweise für die Existenz des Formylazids (**3a**). Möglicherweise sind zwei Gründe dafür verantwortlich, dass Experimentatoren bei der Erzeugung von **3a** Zurückhaltung zeigten: Quantenchemische Rechnungen sagen für die Aktivierungsenthalpie des Prozesses **3a**→**4a** signifikant kleinere Werte voraus als für die Curtius-Umlagerung von Acetyl- oder Benzoylazid (Differenzen von

3.4–4.9 bzw. 6.5–10.5 kcal mol⁻¹).^[3e–j] Folglich sollte **3a** bereits deutlich unterhalb Raumtemperatur sehr instabil sein. Außerdem kann Formylchlorid nicht als günstige Vorstufe für **3a** eingesetzt werden, weil dieses Acylchlorid eine kurzlebige Spezies ist, was eine einfache Synthese und leichte Handhabung ausschließt.^[4]

Kürzlich entdeckten wir, dass fast alle Typen der Aldehyde **1** im Gleichgewicht mit den α -Azidoalkoholen **2** stehen, wenn sie mit Stickstoffwasserstoffsaure behandelt werden. Die Produkte **2b** eignen sich für Oxidationsreaktionen, um unter sehr milden Bedingungen zu den Acylaziden **3b** zu gelangen.^[5] Wir berichten hier, dass die Titelverbindung **3a** über die Oxidation des Azidomethanols (**2a**) und durch einige andere Methoden erstmals hergestellt werden konnte. Mit Unterstützung durch hochgenaue quantenchemische Rechnungen wurden zudem die spektroskopischen Daten und einige Reaktionen von **3a** untersucht.

Unsere Versuche, **3a** aus Ameisensäure (**5**) über die Weinstock-Route^[6] zu erzeugen, waren nicht erfolgreich (Schema 2). Möglicherweise versagt diese klassische Metho-



Schema 2. Synthesen für Formylazid (**3a**).

de, weil das intermediäre Anhydrid^[7] eine ungenügende Stabilität oder ungeeignete Reaktivität aufweist. Eine mögliche Ursache ist auch die Gegenwart von wässriger Lösung, was tiefere Temperaturen ausschließt. Allerdings führte die Nitrosierung von Formylhydrazin (**6**) bei -10°C in moderater Ausbeute (36 %) zum Formylazid (**3a**). Die Oxidation von Azidomethanol (**2a**),^[5] das aus **1a** und Stickstoffwasserstoffsaure hergestellt worden war, wurde bei -35°C mithilfe von

[*] Prof. Dr. K. Banert, C. Berndt, Dr. M. Hagedorn, H. Liu
Technische Universität Chemnitz, Organische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
E-Mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de
Homepage: <http://www.tu-chemnitz.de/chemie/org>

T. Anacker, Prof. Dr. J. Friedrich
Technische Universität Chemnitz, Theoretische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

Prof. Dr. G. Rauhut
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (BA 903/12-1) finanziell gefördert.
Wir danken Dr. O. Jaurich (Mettler Toledo) für Hilfe bei der Messung von In-situ-Tieftemperatur-IR-Spektren und Dr. A. Ihle für Unterstützung bei der Manuskriptgestaltung. Außerdem sind wir dankbar für CPU-Zeit am Chemnitzer Hochleistungs-Linux-Cluster CHiC. Reaktionen ungesättigter Azide, Teil 29; Teil 28 siehe: K. Banert, F. Köhler, A. Melzer, I. Scharf, G. Rheinwald, T. Rüffer, H. Lang, R. Herges, K. Heß, N. Ghavtadze, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10071–10080.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200029> zu finden.

Pyridiniumchlorochromat (PCC) oder Pyridiniumdichromat (PDC) durchgeführt und lieferte **3a** in 36 bzw. 17% Ausbeute.^[8] Außerdem ergab die Spaltung des aus Glyoxal (**1c**) und Stickstoffwasserstoffsäure zugänglichen Diols **2c**^[5] durch Umsetzung mit Periodsäure bei -35°C **3a** in 29% Ausbeute.^[8] Die Formylierung von Azidsalzen kann ebenfalls zu **3a** führen, wenn gut lösliche Azidquellen wie QN_3 ^[9] (Hexade-cyltributylphosphoniumazid) bei tiefen Temperaturen (-30 bis -15°C) eingesetzt werden. Das Reagens **7** war besser geeignet als **8**,^[10] um **3a** in guten Ausbeuten herzustellen. Wenn derartige Reaktionsmischungen bei -50 bis -15°C und 10^{-6} bar umkondensiert worden waren, erhielt man in bequemer Weise Lösungen von reinem **3a** in 50% Ausbeute.^[11] Mithilfe von Q^{15}N_3 ^[9,12] und **7** wurde auch ^{15}N -markiertes Formylazid ($[\text{N}^{15}\text{N}_3]\text{-3a}$) synthetisiert.

Wir charakterisierten **3a** über seine UV-, IR- (Abbildung 1, Tabelle 2), $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen im $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum wiesen das N_γ -Signal von $[\text{N}^{15}\text{N}_3]\text{-3a}$ bei tieferem Feld aus als das Signal von N_β . Dies ist ausschließlich für elektronenarme Azide typisch.^[13] Außerdem beobachteten wir sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - als auch im $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum eine bemerkenswert große Kopplungskonstante mit einem Wert von $^2J(\text{N}^{15}, \text{H}) = 30.7 \text{ Hz}$.^[14]

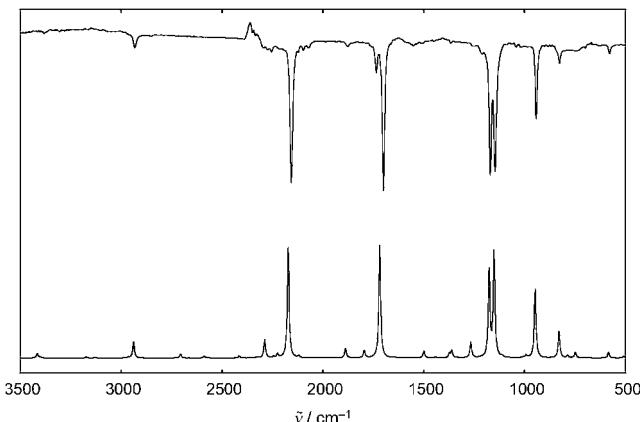


Abbildung 1. Oben: IR-Spektrum von **3a** in CCl_4 ; unten: berechnetes Spektrum.

Tabelle 1: Ausgewählte spektroskopische Daten von Formylazid (**3a**) und $[\text{N}^{15}\text{N}_3]\text{-3a}$.^[a]

3a	>UV	$\lambda_{\max} = 233 \text{ nm}$
	(MeCN):	
	$^1\text{H-NMR}$:	$\delta = 8.10$ (br. s)
	$^{13}\text{C-NMR}$:	$\delta = 167.34$ (d, $^1J_{\text{CH}} = 223 \text{ Hz}$)
$[\text{N}^{15}\text{N}_3]\text{-3a}$	$^1\text{H-NMR}$:	$\delta = 8.10$ (br. dd, $^2J_{\text{HN}} = 30.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HN}} = 7.3 \text{ Hz}$)
	$^{13}\text{C-NMR}$:	$\delta = 167.34$ (dd, $^1J_{\text{CN}} = 11.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CN}} = 7.3 \text{ Hz}$)
	$^{15}\text{N-NMR}$:	$\delta = -241.8$ (ddd, $^2J_{\text{NH}} = 30.7 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{N}_{\alpha}\text{N}_{\beta}} = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{NH}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{N}_{\beta}\text{N}_{\gamma}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{N}_{\alpha}\text{N}_{\gamma}} = 17.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{NN}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{NH}} = 1.6 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{N}_{\gamma}\text{N}_{\beta}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{NN}} \approx ^4J_{\text{NH}} = 1.6 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{N}_{\gamma}\text{N}_{\alpha}} = 6.0 \text{ Hz}$)

[a] ^1H -, ^{13}C - und $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektren wurden in CDCl_3 bei -20°C und 400, 100.6 bzw. 40.5 MHz gemessen. Das UV-Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen.

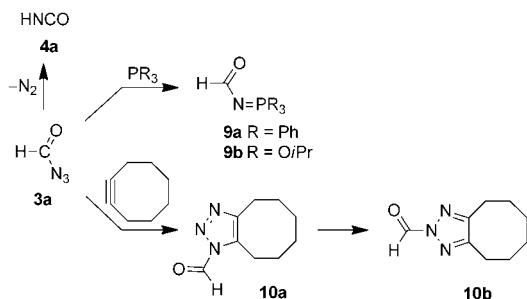
Tabelle 2: Experimentelle und berechnete Fundamentalspektren (cm^{-1}) von **3a** auf dem CCSD(T)-F12a- und auf dem B3LYP-Niveau.^[a]

Basis-mode	Symmetrie	exp. Spektrum in CCl_4 bei RT	CCSD(T)-F12a cc-pVTZ-F12	B3LYP/ 6-311 + + G** Potentialfläche	B3LYP/ skaliert harm. (0.989)
ν_{12}	A'	2932 (w)	2938	3023	
ν_{11}	A'	2156 (s, N_3)	2172	2252	
ν_{10}	A'	1699 (s)	1717	1744	
ν_9	A'	—	1361	1386	
$2\nu_4$	A'	1169 (s)	1175	—	
ν_8	A'	1146 (s)	1151	1241	
ν_7	A''	—	993	1008	
ν_6	A'	942 (m)	947	945	
ν_5	A'	827 (w)	829	826	
ν_4	A''	—	584	583	
ν_3	A'	—	491	497	
ν_2	A''	—	252	256	
ν_1	A'	—	171	173	

[a] Die harmonischen B3LYP-Frequenzen wurden aus Lit. [3d] übernommen.

Im experimentellen IR-Spektrum des Formylazids (**3a**) (oberes Spektrum in Abbildung 1) erschien zwei starke Banden bei 1146 und 1169 cm^{-1} . Dieses Merkmal kann nicht auf der Basis harmonischer Frequenzen, wie sie aus den B3LYP/6-311 + + G**-Rechnungen von Badawi^[3d] (Tabelle 2) zugänglich sind, erklärt werden. Unsere hochwertigen CCSD(T)-F12a-Untersuchungen^[15-17] konnten die nahezu entarteten Banden ebenfalls nicht verständlich machen. In den beiden berechneten Spektren findet man nur die Fundamentalspektren von ν_8 in der Nähe von 1146 oder 1169 cm^{-1} . Weil alle anderen Fundamentalspektren zu weit entfernt von diesen beiden Signalen sind, muss eine starke Kopplung zwischen zwei oder mehreren Moden vorliegen. Deshalb berechneten wir die Hyperfläche der potentiellen Energie auf dem CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12-Niveau, wobei eine Multimoden-Entwicklung bis zur dritten Ordnung genutzt wurde.^[17] Danach wurden Schwingungswechselwirkungs-Rechnungen (VCI) durchgeführt, um eine Vielzahl von Schwingungsoberbönen und Kombinationsbanden zu erhalten. Als Ergebnis fanden wir eine starke Kopplung von ν_8 mit dem ersten Oberton von ν_4 . Durch diese Fermi-Resonanz fallen die Intensitäten der beiden Banden – in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum – recht ähnlich aus. Bei dem Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Werten wurden durchschnittliche absolute Abweichungen von 55 cm^{-1} für die skalierten harmonischen B3LYP-Frequenzen und 8 cm^{-1} für die anharmonischen CCSD(T)-F12a-Ergebnisse ermittelt. Die verbleibenden Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Daten resultieren höchstwahrscheinlich aus Näherungen innerhalb der Rechnungen, aber auch aus der Tatsache, dass das experimentelle Spektrum in Lösung statt in der Gasphase gemessen wurde. Wir kommen deshalb zu dem Schluss, dass unsere neuen Rechnungen alle qualitativen Aspekte des Schwingungsspektrums von **3a** in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum erklären (Abbildung 1).

Selbst bei 0°C setzten Lösungen von **3a** molekularen Stickstoff frei, wobei Isocyanäure (**4a**)^[18] durch Curtius-Umlagerung entstand (Schema 3). Wir untersuchten die Kinetik dieses Prozesses mithilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie, wobei Lösungen von **3a** in CDCl₃ im Bereich von 0 bis 25°C



Schema 3. Reaktionen von **3a**.

verwendet wurden. Dabei erhielten wir: $E_a = (20.3 \pm 1.1)$ kcal mol⁻¹, $\ln A = 27.0 \pm 2.0$, $\Delta H^\ddagger = (19.7 \pm 1.1)$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = (-6.86 \pm 2.96)$ cal mol⁻¹ K⁻¹, und $\Delta G^\ddagger_{285.5} = (21.7 \pm 1.4)$ kcal mol⁻¹.^[19] Wenn der Zerfall von **3a** bei 21°C in dem Lösungsmittel CD₃CN statt im weniger polaren CDCl₃ analysiert wurde, stieg der *k*-Wert nur leicht mit einem Faktor von 1.07 an, während die gleiche Reaktion im unpolaren Lösungsmittel [D₁₂]Cyclohexan einen signifikant kleineren (Faktor 0.55) *k*-Wert ergab. Andererseits verläuft die Curtius-Umlagerung von **3a** in CDCl₃ bei 25°C bei weitem schneller (Faktor 106) als die analoge Reaktion des Acetylazids^[20,21] unter den gleichen Bedingungen. Unsere experimentellen Resultate harmonieren gut mit hochwertigen quantenchemischen Rechnungen (siehe unten).

Die Geometrien der *syn*- und *anti*-Konformere von **3a** sowie die entsprechenden Übergangszustände wurden auf DFT-Niveau optimiert, wobei das B3LYP-Funktional^[22–24] und der def2-QZVPP-Basisatz inklusive der Dispersionskorrektur von Grimme^[25] verwendet wurden (Abbildung 2). Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivierungsenergie wurde mithilfe des COSMO-Modells^[26] mit $\varepsilon = 4.81$ abgeschätzt. Die Berechnung der elektronischen Energie erfolgte mit der CCSD(F12)(T)-Methode^[24] unter Berücksichtigung

der B3LYP-Geometrie^[22] und unter Verwendung des cc-pVTZ-F12-Basisatzes. Der so ermittelte Wert von 21.7 kcal mol⁻¹ für $\Delta G^\ddagger_{285.5}$ passt sehr gut zu den experimentellen Daten. Eine Vergrößerung des ε -Wertes von 4.81 auf ∞ ergab – in vollständiger Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen – eine Verringerung von ΔG^\ddagger . Bei Berücksichtigung der berechneten Enthalpie $\Delta H^\ddagger = 22.8$ kcal mol⁻¹ und Entropie $\Delta S^\ddagger = 3.8$ cal mol⁻¹ K⁻¹ erkennt man, dass die Werte möglicherweise wegen der B3LYP-Geometrie leicht von den experimentellen Daten abweichen. Der Fehler der Einzelpunktnäherung wurde für **3a** zu -0.35 kcal mol⁻¹ bestimmt. Dies zeigt, dass die perfekte Übereinstimmung von ΔG^\ddagger auf einer günstigen Fehlerkompensation beruht. Die Qualität der Rechnung ist jedoch völlig ausreichend, um die Curtius-Umlagerung als einstufige Reaktion über TS1 und nicht über einen zweistufigen Mechanismus mit einer Nitrenzwischenstufe zu interpretieren, weil die Energie von TS3 um 6.5 kcal mol⁻¹ höher als die von TS1 einzuordnen ist (Abbildung 2). Dieses Ergebnis bleibt auch bei Berücksichtigung der oben erwähnten Fehlerquellen unverändert.

Intermolekulare Reaktionen des Formylazids (**3a**) können nur dann erfolgreich sein, wenn sie in der Lage sind, mit der schnellen Curtius-Umlagerung zu konkurrieren. Die Staudinger-Reaktion von **3a** mit Triphenylphosphin oder Triisopropylphosphit führt quantitativ zur Bildung der Phosphazene **9a** bzw. **9b**. Möglicherweise sind diese Produkte nützlich für Aza-Wittig-Reaktionen.^[27] Die Umsetzung von **3a** mit Cyclooctin^[28] ergab zunächst das Cycloaddukt **10a**. Bei Raumtemperatur lagerte sich dieses 1*H*-1,2,3-Triazol jedoch langsam zum 2*H*-Triazol **10b** um (40 % Ausbeute bezogen auf die Vorstufe **7**).

Weil die Produkte **10a** und **10b** deutlich größer als die Spezies der Curtius-Umlagerung sind, optimierten wir die Geometrien auf dem RI-BP86/TZVP-Niveau^[29] und führten die Einzelpunktrechnungen mit B3LYP-d/def2-QZVPP und einer COSMO-Lösungsmittelsimulation ($\varepsilon = 4.81$) durch. Die 1,3-dipolare Cycloaddition von **3a** und Cyclooctin kann über einen *syn*- (8.2 kcal mol⁻¹) oder einen *anti*-Weg (6.0 kcal mol⁻¹) ablaufen. Beide Barrieren sind signifikant kleiner als die der Curtius-Umlagerung, und die Cycloaddition ist somit möglich. Die niedrigste Barriere für die Umwandlung von **10a** in **10b** ist mit 34.7 kcal mol⁻¹ relativ hoch, was die recht langsame Umlagerung erklärt (Abbildung 3). Weitere mögliche Übergangszustände haben ähnliche Energie.^[19] Ausgehend von der *syn*- oder *anti*-Form von **10a** betragen die Reaktionsenergien -8.5 bzw. -3.2 kcal mol⁻¹.

Zusammenfassend haben wir vier verschiedene Methoden zur Herstellung des Formylazids (**3a**) vorgestellt. In zwei Verfahren werden die ungewöhnlichen Ausgangsverbindungen **2a** und **2c** eingesetzt, eine weitere Route geht vom speziellen Salz QN₃ und den Formylierungsreagentien **7** oder **8** aus, während die letzte Synthesemethode über die Nitrosierung eines Hydrazids abläuft, wobei der älteste Zugang zu Acylaziden genutzt wird.^[1a] Weiterhin konnten wir alle starken IR-Signale von **3a** mithilfe hochwertiger quantenchemischer Rechnungen zuordnen. Obwohl **3a** über einen konzentrierten Mechanismus eine schnelle Curtius-Umlagerung ein geht, ließ es sich dennoch auch für andere Reaktionen einsetzen. Gegenwärtig untersuchen wir, ob die Bestrahlung von

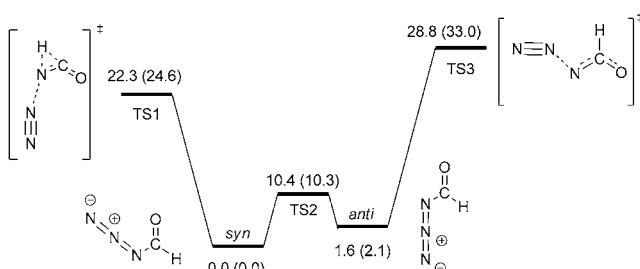


Abbildung 2. Relative CCSD(F12)(T)-Energien [kcal mol⁻¹] unter Einbeziehung einer Korrektur für Lösungsmitteleinflüsse und Nullpunktsenergie der Konformere von **3a** sowie deren Übergangszustände für die gegenseitige Umwandlung und die Curtius-Umlagerung. Werte in Klammern entsprechen B3LYP/def2-QZVPP.

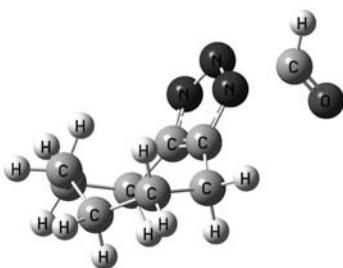


Abbildung 3. Energieärmerster Übergangszustand für die Umlagerung von **10a** zu **10b**.

3a zum Formylnitren führen kann. Diese kurzlebige Spezies ist bereits intensiv mithilfe theoretischer Methoden studiert worden.^[30]

Eingegangen am 2. Januar 2012
Online veröffentlicht am 29. März 2012

Stichwörter: Acylazide · Formylierungen · Oxidationen · Quantenchemie · Umlagerungen

- [1] a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023–3033; b) T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1894**, *50*, 275–294.
- [2] a) P. A. S. Smith, *Org. React.* **1946**, *3*, 337–449; b) W. Lwowski in *The chemistry of the azido group* (Hrsg.: S. Patai), Wiley Interscience, London, **1971**, S. 503–554; c) W. Lwowski in *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 205–246; d) *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**.
- [3] a) S. A. Glover, A. Rauk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1740–1746; b) R. H. Abu-Eittah, H. Moustafa, A. M. Al-Omar, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 276–288; c) C. J. Nielsen, C. E. Sjögren, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1987**, *150*, 361–379; d) H. M. Badawi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *583*, 89–97; e) R. Kakkar, S. Zaidi, R. Grover, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 1058–1069; f) R. H. Abu-Eittah, A. A. Mohamed, A. M. Al-Omar, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 863–875; g) M. V. Zabalon, R. P. Tiger, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 2270–2280; h) X. Wenyuan, L. Gousheng, P. Yiyuan, H. Sanguo, *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. Chim. Sinica)* **1998**, *14*, 669–672; i) A. Rauk, P. F. Alewood, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1498–1510; j) V. I. Faustov, Ea. G. Baskir, A. A. Biryukov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, *52*, 2328–2333; k) P. Pérez, L. R. Domingo, M. J. Aurell, R. Contreras, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3117–3125; l) C. Wentrup, H. Bornemann, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4521–4524; m) G. O. Jones, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1333–1342.
- [4] a) P. Dowideit, R. Mertens, C. von Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11288–11292; b) J. Tyrrell, W. Lewis-Bevan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1691–1696; c) R. W. Davis, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **1983**, *97*, 117–138; d) H. G. Libuda, F. Zabel, E. H. Fink, K. H. Becker, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5860–5865; e) H. Takeo, C. Matsumura, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4536–4540.
- [5] K. Banert, C. Berndt, S. Firdous, M. Hagedorn, Y.-H. Joo, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10404–10407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10206–10209.
- [6] J. Weinstock, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3511.
- [7] T. Parasaran, D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3422–3423.
- [8] Die Ausbeuten für das aus **2a** oder **2c** erzeugte **3a** basieren auf (substöchiometrischen) Mengen an HN_3 , die mit einem Überschuss an gasförmigen **1a** bzw. **1c** behandelt wurden.
- [9] K. Banert, *Synthesis* **2007**, 3431–3446.
- [10] E. J. Vlietstra, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 460–462.
- [11] Vorsicht! Wir vermuten, dass **3a** eine sehr flüchtige und explosive Verbindung ist, obwohl wir nie einen Zwischenfall beobachteten. Zu den Risiken im Umgang mit Stickstoffwasserstoffsaure und organischen Aziden siehe: T. Keicher, S. Löbbelbecke in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**, S. 3–27.
- [12] K. Banert, J. Lehmann, H. Quast, G. Meichsner, D. Regnat, B. Seiferling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 126–134.
- [13] D. M. Kanjia, J. Mason, I. A. Stenhouse, R. E. Banks, N. D. Venayak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 975–979.
- [14] Wir fanden keine ähnlichen Werte für $^2J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$, z. B. in dem folgenden Buch: S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, *¹⁵N-NMR-Spektroskopie*, Bd. 2, Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [15] MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, et al.
- [16] a) T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106; b) K. A. Peterson, T. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084102.
- [17] a) G. Rauhut, A. El Azhary, F. Eckert, U. Schumann, H.-J. Werner, *Spectrochim. Acta* **1999**, *55*, 647–658; b) G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9313–9322; c) T. Hrenar, H.-J. Werner, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134108; d) G. Rauhut, T. Hrenar, *Chem. Phys.* **2008**, *346*, 160–166; e) M. Neff, G. Rauhut, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 124129; f) T. Hrenar, G. Rauhut, H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2060–2064.
- [18] Alternative Erzeugung von **4a**: G. Fischer, J. Geith, T. M. Klapötke, B. Krumm, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 19–24.
- [19] Details siehe Hintergrundinformationen.
- [20] Die Kinetik der Curtius-Umlagerung des Acetylazids wurde bereits untersucht (siehe Lit. [21]). Die Liste der k -Werte ist jedoch nicht mit den aufgeführten Aktivierungsparametern vereinbar.
- [21] V. A. Zlobin, A. K. Tarasov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1985**, *59*, 140–141.
- [22] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [23] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [24] a) TURBOMOLE V6.3 2011, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, **1989–2007**, TURBOMOLE GmbH seit **2007**, erhältlich über <http://www.turbomole.com>; b) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; d) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518; e) D. P. Tew, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074101; f) W. Klopper, C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6397–6410.
- [25] a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473; b) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [26] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [27] Übersicht zu Aza-Wittig-Reaktionen: F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de Los Santos in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**, S. 439–467.
- [28] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-Chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 40.
- [29] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [30] a) E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, A. Maltsev, T. Bally, T. Autrey, Y. Liu, Y. Wang, J. P. Toscano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1010–1018; b) S. A. Stoffregen, R. D. McCulla, R. Wilson, S.

Cercone, J. Miller, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8235–8242; c) D. A. Pantazis, A. C. Tsipis, C. A. Tsipis, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1425–1440; d) N. P. Gritsan, E. A. Pritchina, *Mendeleev Commun.* **2001**, *11*, 94–95; e) A. M. Mebel, A. Luna, M. C. Lin, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6439–6454; f) G. Frenking, J. Schmidt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2123–2132; g) A. Mavridis, J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*,

7651–7655; h) D. Poppinger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3674–3685; i) D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7806–7816; j) J. F. Harrison, G. Shalhoub, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4172–4176; k) P. F. Alewood, P. M. Kazmaier, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5466–5475; l) E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, T. Bally, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, *54*, 525–532.
