

ROLF HUISGEN und HEINZ BLASCHKE

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XX¹⁾

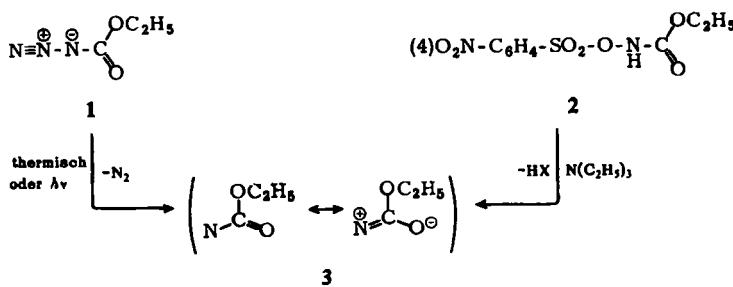
2-Äthoxy-oxazole aus Äthoxycarbonyl-azeten und Alkinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. März 1965)

Bei der Thermolyse des Azidoameisensäure-äthylesters in Diphenylacetylen, Phenylpropionsäure-äthylester, Phenylacetylen, Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester oder Propiolsäure-methylester wurden 2-Äthoxy-oxazole 4 als 1.3-Addukte des Äthoxycarbonyl-azens erhalten. Daneben traten 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(1)-ester 5 als Cycloaddukte des Azids auf; deren Stabilität bei 130° zeigte, daß es sich nicht um Zwischenstufen der Oxazolbildung handeln kann. — Das 2-Äthoxy-4.5-diphenyl-oxazol vereinigte sich mit einem zweiten Äquiv. Äthoxycarbonyl-azeten zum 1.2-Bis-äthoxycarbonylimino-1.2-diphenyl-äthan (12).

Die im Vergleich zu den Carbenen noch „unterentwickelte“ Chemie der Azene, d. s. die einbindigen neutralen Stickstoff-Abkömmlinge R—N, findet steigendes Interesse²⁾. Im Gegensatz zu den Alkyl- und Aryl-azenen ließen sich mit dem Äthoxycarbonyl-azeten (3) Cycloadditionen an Mehrfachbindungen ausführen. Die kurzlebige Zwischenstufe 3, die aus der Photolyse des Äthyl-azidoformats (1) oder aus der Behandlung des N-[4-Nitro-benzolsulfonyloxy]-urethans (2) mit Triäthylamin hervorgeht, tritt mit Cyclohexen zum Aziridin-Derivat und, untergeordnet, zum N-[Δ³-Cyclohexenyl]-urethan zusammen^{3,4)}.



Wie schon kurz berichtet⁵⁾, vermag das Äthoxycarbonyl-azeten (3) auch als 1.3-Dipol zu reagieren, wobei sich Acetylene als geeignete Dipolarophile erwiesen.

A. ABFANGEN DES ÄTHOXYSARBONYL-AZENS MIT ALKINEN

Azidoameisensäure-äthylester (1) zerfiel beim Erhitzen mit 5 Äquivv. *Diphenylacetylen* auf 130° mit einer Halbreaktionszeit von 20 Minuten; insgesamt traten 88% Stickstoff aus. Nach Hochvak.-Destillation und Adsorption an basischem Alumi-

1) XIX. Mitteil.: R. Huisgen und H. Blaschke, Liebigs Ann. Chem. **686**, 145 (1965).

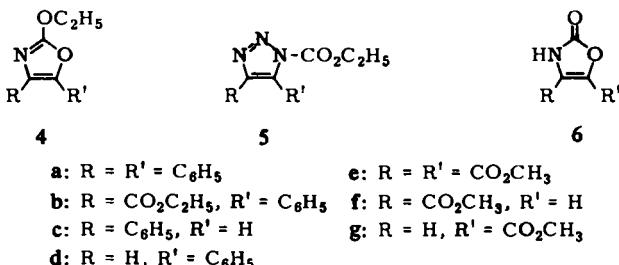
2) Übersichten: L. Horner und A. Christmann, Angew. Chem. **75**, 707 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 599 (1963); R. A. Abramovitch und B. A. Davis, Chem. Reviews **64**, 149 (1964).

3) W. Lwowski und T. W. Mattingly, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 277.

4) W. Lwowski, T. J. Maricich und T. W. Mattingly, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1200 (1963).

5) R. Huisgen und H. Blaschke, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1409.

niumoxid gelangte man zu 33% einer kristallinen Verbindung $C_{17}H_{15}NO_2$, die sich als 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol (**4a**) erwies; **4a** wurde von *Gompper* und *Effenberger*⁶⁾ aus dem zugehörigen Oxazolon-(2) mit Phosphoroxychlorid und anschließende Natriumäthylat-Behandlung erhalten. Die salzaure Hydrolyse führte leicht zu **6a** zurück.



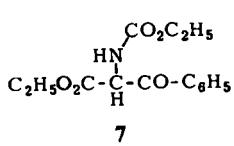
Tab. 1. Thermische Umsetzungen des Äthyl-azidoformiats mit Alkinen

Alkin	Formel	2-Äthoxy-oxazol			Triazol-carbonester		
		% Ausb.	Schmp.		Formel	% Ausb.	Schmp.
Diphenylacetylen	4a	33	66–67°			0	
Phenylpropioleinsäure-äthylester	4b	32	63–64°			0	
Phenylacetylen	4c oder d	16	<0°	5c oder d	16	52–55°	
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	4e	3	61.5–62°	5e	23	78°	
Propioleinsäure-methylester	4f (?)	3	<0°	5f } 5g }	50	90–92° 64–66°	

Entsprechend wurden die Reaktionen von **1** mit den anderen Alkinen der Tab. 1 bei 130° — lediglich beim Versuch mit Propioleinsäure-methylester war die Temperatur niedriger — ausgeführt. Das Äthyl-azidoformiat wurde in das überschüssige, erhitzte Acetylen-Derivat eingerührt; der Abschluß der Stickstoffentbindung zeigte das Reaktionsende an. Die Aufarbeitung entsprach der oben für **4a** skizzierten.

Die substituierten 2-Äthoxy-oxazole **4** der Tab. 1 weisen eine starke bis mittelstarke IR-Bande bei 1580–1614/cm auf, die wohl der CN-Bindung des Ringes zuzuschreiben ist. Diese Bande ist bei den phenylsubstituierten Vertretern meist mit der kleineren 1600/cm-Aromatenschwingung verschmolzen. Mit Ausnahme von **4e** ließen sich alle 2-Äthoxy-oxazole der Tab. mit Salzsäure/Äthanol in die zugehörigen, wohlkristallisierten Oxazolone-(2) **6** überführen.

Für die Reaktion des Äthoxycarbonyl-azens mit *Phenylpropioleinsäure-äthylester* stehen zwei Additionsrichtungen offen. In dem zu 32% isolierten Addukt lag der



2-Äthoxy-5-phenyl-oxazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**4b**) vor, wie die unabhängige Synthese von **6b** lehrte. Dazu wurde der α -Amino-benzoylessigsäure-äthylester mit Chlorameisensäure-äthylester in **7** übergeführt; bei 170° vollzog sich der Ringschluß zu **6b**.

Das ölige Addukt des *Phenylacetylen*s wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektrum und Hydrolyse zum Phenyl-oxazolon-(2) charakterisiert. Ob der Phenylrest die Stel-

⁶⁾ *R. Gompper und F. Effenberger*, Chem. Ber. **92**, 1928 (1959).

lung 4 oder 5 einnimmt (4c oder d), wurde nicht ermittelt. Das stellungsmäßig definierte Oxazolon 6b konnte zwar mit Alkali in die freie Carbonsäure übergeführt werden; leider gelang deren Decarboxylierung zu 6c oder 6d nicht. Neben dem 2-Äthoxy-4(5)-phenyl-oxazol wurde in gleicher Ausbeute (16%) das Cycloaddukt des Azidoesters 1 an die CC-Dreifachbindung isoliert; auch hier steht der Nachweis, ob es sich um den 1.2.3-Triazol-Abkömmling 5c oder 5d handelt, noch aus. Dieses Triazol ist bei 130° völlig stabil, kann also nicht Zwischenstufe auf dem Wege zu 4 sein.

Der hohen dipolarophilen Aktivität des *Acetylendicarbonsäure-dimethylesters* entsprechend, trat hier die zu 5e führende Cycloaddition von 1 stärker in den Vordergrund; die Stickstoff-Freisetzung aus 1 ging auf 54% zurück. Auch hier kann die Bildung von 4e nicht über 5e erfolgen, wie die Stabilität des letzteren in siedendem Tetrachloräthylen (121°) erwies. Die Geschwindigkeitskonstante der Thermolyse von 1 läßt eine höhere Temperaturabhängigkeit erwarten als die der Addition des Azids 1 an Acetylendicarbonester; bekanntlich zeichnen sich 1.3-Dipolare Cycloadditionen durch hohe negative Aktivierungsentropien bei nur mäßigem Enthalpiebedarf aus⁷⁾. Ein bei 160° ausgeführter Thermolyseversuch lieferte denn auch 73% Stickstoff; die Ausbeuten an 2-Äthoxy-oxazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (4e) und an Triazol 5e waren mit 5% bzw. 9% recht niedrig, bewegten sich aber in der erwarteten Richtung.

Für die nur 3-proz. Ausbeute an 2-Äthoxy-oxazol-carbonsäure-(4)-methylester (4f) aus 1 und siedendem *Methylpropiolat* (Sdp. 100°) ist wohl die niedrigere Reaktions temperatur mitverantwortlich; die langsame 1-Thermolyse (nur 9% Stickstoff) ließ die Bildung der Triazol-dicarbonester 5f und 5g (zus. 50%) stärker zum Zug kommen. Die Formel 4g für das Äthoxycarbonyl-aznen-Addukt ist ebenfalls möglich, jedoch sprachen spektrale Argumente für die Verankerung des Methoxycarbonyls in 4-Stellung.

Es bedarf der Erwähnung, daß die *Photolyse* von 1 in der Cyclohexanlösung der Acetylen-Derivate in keinem Fall die 2-Äthoxy-oxazole 4 ergab. Daraus dürfen keine mechanistischen Konsequenzen gezogen werden, da sich die 2-Äthoxy-oxazole als notorisch photolabil erwiesen. Wir beobachteten, daß die relativ rasche Photolyse des Azidoformiats 1 in Cyclohexan, die 78% *N*-Cyclohexyl-urethan erbrachte, durch Zusatz von Diphenylacetylen oder Phenylpropionsäure-äthylester stark verlangsamt wurde; die Ausbeuten an *N*-Cyclohexyl-urethan sanken dabei auf 19% bzw. 16%.

Es sei daran erinnert, daß 1.3.4-Oxadiazole sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Photolyse von 1 in Nitrilen isoliert wurden¹⁾; die 5-substituierten 2-Äthoxy-1.3.4-oxadiazole erwiesen sich als leidlich photostabil.

B. KINETISCHE BEFUNDE UND MECHANISTISCHE BETRACHTUNG

Schon oben wurde betont, daß die 1.2.3-Triazol-carbonsäure-(1)-äthylester 5 nicht Zwischenstufen auf dem Wege zu den 2-Äthoxy-oxazolen 4 sein können, da sie unter den Bedingungen der 1-Thermolyse (130°) stabil sind. Zwar wurde früher in unserem Arbeitskreis die Bildung von 30% 2.4.5-Triphenyl-oxazol aus 1-Benzoyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol beobachtet⁸⁾; jedoch erforderte die Stickstoffabspaltung 260°.

⁷⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742 (1963), dort S. 746; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633 (1963), dort S. 637.

⁸⁾ R. Huisgen und M. Seidel, Chem. Ber. 94, 2509 (1961).

In einem Beispiel, dem des Phenylpropiolsäure-äthylesters, bedienten wir uns auch des *N*-[4-Nitro-benzolsulfonyloxy]-urethans (**2**) als Quelle für **3**. Das Addukt **4b** wurde zu 4 % erhalten, verglichen mit 33 % **4b** beim Arbeiten mit Äthyl-azidoformiat. Auch bei der Reaktion mit Cyclohexen erwies sich die Umsetzung von **2** mit Triäthylamin⁴⁾ der 1-Photolyse unterlegen.

Daß die zu **4** führende Wechselwirkung des Azido-ameisensäureesters mit Alkinen erst *nach der Stickstoff-Abspaltung* beginnt, lehren kinetische Befunde. Wir verfolgten die Stickstoff-Freisetzung aus Azidoameisensäure-propylester — aus Gründen niedrigeren Dampfdrucks ist die Propylverbindung geeigneter — in verschiedenen Lösungsmitteln bei 130° und fanden die Zerfallskonstante nur wenig vom Lösungsmittel abhängig (Tab. 2). Reagiert das Solvens mit dem Azidoester schon vor dessen Zerfall, dann sollte die Stickstoffentwicklung rascher sein, wenn die Zwischenstufe schneller thermolysiert als der Azidoester selbst; ist die Zwischenstufe dagegen thermostabiler als der Azidoester, ist eine Verlangsamung des Stickstoffaustritts zu erwarten. Daß in Benzonitril, Diphenyl- und Phenylacetylen die Zerfallskonstante von gleicher Größenordnung ist wie in den Solventien, die zur direkten Addition des organischen Azids nicht befähigt sind, spricht für einen gemeinsamen Primärakt, die unimolekulare Thermolyse des Azidoesters. Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit des Zerfalls des *n*-Octadecyl-azidoformats wurde kürzlich auch von anderer Seite beschrieben⁹⁾.

Tab. 2. Thermolysen-Konstanten des Propyl-azidoformats bei 130.0° in verschiedenen Lösungsmitteln

Solvans	$10^4 k_1$ (exp.) sec ⁻¹	% N ₂	$10^4 k_1$ (korrig.) sec ⁻¹
Anethol	10.3	96	9.9
Äthylundecylenat	8.7	97	8.4
Benzonitril	6.9	100	6.9
Diphenylacetylen	6.9	87	6.0
Diphenyläther	6.3	95	6.0
Phenylacetylen	8.2	56	4.6
Mesitylen	3.7	91	3.4
Paraffin (Schmp. 65—70°)	2.9	82	2.4

Das Stickstoff-Endvolumen bei der kinetischen Messung bleibt nicht selten erheblich hinter der Erwartung zurück. Die Stickstoff-Fehlbeträge gehen wohl auf Kosten von Azid-Anlagerungen zu bei 130° stabilen Addukten; auch Azid-Austauschreaktionen scheinen möglich. Für den höchsten Fehlbetrag, nämlich 44 % in Phenylacetylen, ist vermutlich die Bildung des Triazols **5c** bzw. **d** verantwortlich; bei den früher studierten Additionen organischer Azide an Phenylacetylen wurden beide Additionsrichtungen genutzt. Erstaunlich ist die nur 82-proz. Stickstoff-Ausbeute in geschmolzenem Paraffin; vermutlich enthielt es eine azid-addierende Verunreinigung.

Eine parallel ablaufende Azid-Addition löst eine scheinbare Beschleunigung der Stickstoff-Freigabe aus. Die Formalkinetik der Parallelreaktionen¹⁰⁾ lehrt, daß die experimentellen Konstanten mit $V(\text{gefunden})/V(\text{berechnet})$ zu multiplizieren sind; die so korrigierten k_1 -

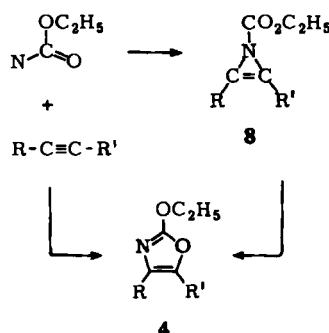
9) T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, C. A. Genge und D. S. Breslow, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2483.

10) R. Huisgen in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 142, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Werte finden sich in der letzten Spalte der Tab. 2. Bei Anethol und Äthylundecylenat wurden Anfangs- k_1 -Werte angegeben; bei höherem Umsatz traten Störungen der ersten Reaktionsordnung auf.

Die korrigierten k_1 -Werte unterscheiden sich maximal um den Faktor 4. Eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstante oder zu anderen einfachen Lösungsmittelleigenschaften ist nicht erkennbar.

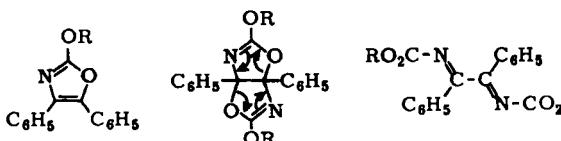
Wie vollzieht sich die Bildung der 2-Äthoxy-oxazole aus dem Äthoxycarbonylaznen und der CC-Dreifachbindung? Neben der „orthodoxen“ 1.3-Cycloaddition muß man auch mit der Möglichkeit einer primären 1.1-Cycloaddition zum 1*H*-Azirin-carbonsäure-(1)-äthylester (**8**) rechnen, gefolgt von einer Ringerweiterung unter Einbeziehung der Carbonylgruppe. Diese Hypothese läßt sich erst prüfen, wenn Verbindungen des Typs **8** zugänglich sind.



C. BISADDUKTE AUS ALKOXYCARBONYL-AZEN UND DIPHENYLACETYLEN

Überließ man Äthyl-azidoformiat in Gegenwart einer molaren Menge Diphenylacetylen dem Zerfall in siedendem Tetrachloräthylen, so isolierte man neben wenig **4a** zu 18% ein Äthoxycarbonyl-aznen-Bisaddukt. Die gleiche Verbindung C₂₀H₂₀N₂O₄ wurde in 44-proz. Ausbeute erhalten, als man den Zerfall des Äthyl-azidoformats in Gegenwart eines Äquiv. 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol (**4a**) vornahm. Das Monoaddukt **4a** ist somit Zwischenstufe auf dem Weg zum Bisaddukt.

Das NMR-Spektrum des Bisaddukts zeigte nur *ein* Quadruplett und Tripplett, was gleichartige Bindung der beiden Äthylreste beweist. In die gleiche Richtung deutete die Bildung ein und derselben Verbindung C₂₁H₂₂N₂O₄ bei der Thermolyse des Propyl-azidoformats in Gegenwart des 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazols und derjenigen



9: R = n-C₃H₇

10: R = CH₃

11

12: R = R' = C₂H₅

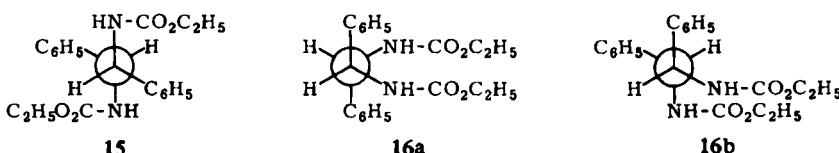
13: R = C₂H₅, R' = n-C₃H₇

14: R = CH₃, R' = C₂H₅

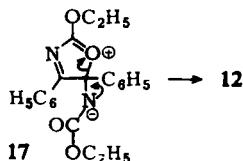
des Äthyl-azidoformiats in Gegenwart von 2-*Propyloxy*-4,5-diphenyl-oxazol (9). Auch die beiden korrespondierenden Komponentenpaare mit Methyl- und Äthylrest ergaben die gleiche Verbindung C₁₉H₁₈N₂O₄.

Die Formel 11 wird zwar den Symmetrieeigenschaften der Alkoxy carbonyl-azene Bisaddukte gerecht, nicht aber den IR-Spektren¹¹⁾. Die Diäthylverbindung zeigt kräftige Banden bei 1612 und 1724/cm, die wohl auf CN-Doppelbindung und Ester-carbonyl zurückgehen. Wir bevorzugen die Formulierung als Bis-imin gemäß 12, obwohl das Maximum der UV-Absorption (Äthan) bei 263 m μ , also recht kurzwellig, liegt. Die glatte saure Hydrolyse zu Benzil trägt nicht zur Konstitutionsfrage bei, da von 11 und 12 aus zu erwarten.

Im Einklang mit 12 stand die Aufnahme von 2 Moläquivv. Wasserstoff in Gegenwart von Platin, die die beiden diastereomeren 1,2-Bis-äthoxycarbonylamino-1,2-diphenyl-äthane 15 und 16 erbrachte. NMR-Spektren und Schmelzpunkte bieten gewisse Anhaltspunkte, die höherschmelzende als *meso*-Verbindung 15 anzusprechen; alle beschriebenen Derivate des *meso*-1,2-Diamino-1,2-diphenyl-äthans schmelzen höher als die der *rac*-Form. Das höherschmelzende Bis-urethan 15 wurde auch aus einem an *meso*-Form angereicherten Diamin mit Chlorameisensäure-äthylester unabhängig erhalten und identifiziert.



Wie entsteht der offenkettige Benzil-Abkömmling 12 aus dem 2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol (4a) und Äthoxycarbonyl-azene? Möglicherweise kommt es zu einer erneuten 1,3-Addition an die aromatische CC-Bindung; die Öffnung der beiden Ringe – im Formelbild 11 deuten die Pfeile die Elektronenverschiebungen an – führt dann zu 12.



Wahrscheinlicher ist wohl die zwitterionische Zwischenstufe 17, die aus einem elektrophilen Angriff des Agens 3 auf 4a hervorgeht. Auf den elektrophilen Charakter von 3 darf man z. B. aus den Thermolyseversuchen von 1 in aromatischen Aminen schließen¹²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herr H. Schulz und Frau M. Schwarz führten dankenswerterweise die Mikroanalysen aus.

¹¹⁾ Diese wurden zu wenig beachtet, als wir l. c.⁵⁾ die Bis-Addukte vorläufig als 3a,6a-Dihydro-3a,6a-diphenyl-oxazolo[5,4-*d*]oxazole formulierten.

¹²⁾ K. Hafner, D. Zinser und K. L. Moritz, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1733.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diphenylacetylen

2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol (4a): 96.4 g Diphenylacetylen (540 mMol) wurden im Dreihalskolben in einem 130°-Ölbad erhitzt. Unter Röhren ließen wir 12.5 g Äthyl-azidoformiat¹³⁾ (1, 109 mMol) innerhalb von 150 Min. einfließen. Nach einer weiteren Stde. waren 2130 ccm Stickstoff (88 %) freigesetzt. In Vorversuchen hatte sich ergeben, daß sich das überschüssige Diphenylacetylen durch Destillation nicht scharf von 4a trennen ließ. Daher wurde das Destillat bis 155°/3 Torr gemeinsam aufgefangen; 11.1 g dunkles Harz verblieben im Rückstand. Das erstarrte Destillat wurde in 200 ccm Petroläther (30–40°) gelöst und an 1000 g Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Den Rückstand aus 4 / Petroläther-Eluat kristallisierten wir aus Äthanol um; 61 g Diphenylacetylen mit Schmp. 59–61°. Bei der anschließenden Elution mit 1500 ccm Benzol, Entfernung des Solvens und Kristallisation aus Äthanol gelangten wir zu 7.810 g 4a mit Schmp. 60–61°. Schließlich wurden mit 1400 ccm Benzol/Äthanol noch 1.6 g gelbes Öl eluiert, aus denen durch erneute Chromatographie 0.37 g farblose Kristalle mit Schmp. 64–65° (Äthanol) isoliert wurden; die ungeklärte Verbindung ist N-frei, enthält 79.13 % C und 6.39 % H. Die äthanolische Mutterlauge der Tolan-Kristallisation wurde eingeengt, der Rückstand erneut an 300 g basischem Aluminiumoxid chromatographiert. Aus dem Benzol-Eluat gewann man weitere 1.785 g 4a, so daß sich die Gesamtausb. auf 33 % belief. Die aus Äthanol umgelösten farblosen Prismen des Äthoxy-oxazols 4a schmolzen bei 66–67° und zeigten in der Mischung mit einem authent. Präparat (Lit.⁶): Schmp. 64–65°) keine Depression; auch die IR-Spektren stimmten überein. IR (KBr): Starke C=N-Bande bzw. Ringschwingung des Oxazols bei 1601/cm überlagert die Phenylbande und wird von kleinen, scharfen Banden bei 1578 und 1631/cm flankiert; Absorptionen im aromat. CH-Wagging-Gebiet bei 686, 699, 726, 762, 775/cm.

Versuche, bei denen 1 in Gegenwart von Kupferschliff oder von Silberoxyd thermolysiert wurde, ergaben nur 11 bzw. 12 % 4a.

4,5-Diphenyl-oxazolon-(2) (6a): 4a wurde im Gemisch gleicher Vol.-Teile konz. Salzsäure und Äthanol gelöst und 15 Min. bei 20° aufbewahrt. Anreiben führte zur Abscheidung von farblosem 6a, das bei 206° schmolz und mit einer authent. Probe (Lit.¹⁴: 211°) laut Misch-Schmp. und IR-Vergleich identisch war. IR (KBr): C=O 1748 (s); Benzolkern 1602 (m); NH 3170 und 3415/cm. Auch bei der Adsorption an neutralem Aluminiumoxid beobachteten wir eine teilweise Umwandlung von 4a in 6a.

Photolyse von 1: Die Lösung von 1.15 g 1 (10.0 mMol) und 1.78 g Diphenylacetylen in 200 ccm Cyclohexan entwickelte bei 15 stdg. Bestrahlung mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 700 im Gerät UVM (Quarzlampen-Ges. Hanau) 148 ccm Stickstoff (66%). Die Destillation bei 125°/0.01 Torr lieferte 1.16 g, die an 100 g basischem Aluminiumoxid chromatographiert wurden. Mit Petroläther wurde Tolan eluiert; mit Benzol und Benzol/Äthanol folgten 324 mg (19%) *N-Cyclohexyl-urethan* in farblosen, bei 54–55° schmelzenden Kristallen (Lit.³): 56.6–57.2°. IR (CCl₄): NH (frei) 3445, NH (assoz.) 3350/cm; in 0.005 m Lösung tritt nur noch erstere Bande auf.

C₉H₁₇NO₂ (171.2) Ber. C 63.13 H 10.00 N 8.18 Gef. C 63.36 H 10.00 N 7.79

Phenylpropiolsäure-äthylester

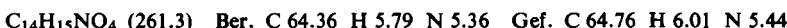
2-Äthoxy-5-phenyl-oxazol-carbonsäure-(4)-äthylester (4b)

a) Wie oben für Diphenylacetylen beschrieben, wurden 11.90 g 1 (103 mMol) in 90.0 g Phenylpropiolsäure-äthylester (516 mMol) bei 130° thermolysiert, wobei während 4 Stdn.

¹³⁾ M. O. Forster und H. E. Fierz, J. chem. Soc. [London] 93, 72 (1908).

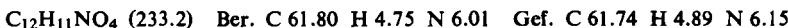
¹⁴⁾ R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1748 (1956).

1820 ccm Stickstoff (79 %) entwickelt wurden. Über eine kleine Kolonne destillierte man 58.2 g des überschüssigen Dipolarophils ab. Gegen 160°/0.01 Torr gingen 13.2 g blaßgelbes Öl über; 14.1 g Rückstand. Das ölige Destillat kristallisierte beim Anreiben mit Äthanol: 6.974 g **4b** mit Schmp. 59°. Der Rückstand der Mutterlauge wurde aus Petroläther an 150 g Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert; auf 0.97 g Phenylpropioolsäureester folgten bei der Elution 1.763 g **4b**. Das in 32-proz. Ausb. erhaltene **4b** wurde aus Äthanol umgelöst zu farblosen, bei 63–64° schmelzenden Blöckchen. IR (KBr): C=O 1720; C=N 1614; C—O 1195, 1318/cm.



b) 2.43 g (8.4 mMol) *N*-[4-Nitro-benzolsulfonyloxy]-urethan (**2**) wurden in 16.35 g frisch dest. Phenylpropioolsäure-äthylester (93 mMol) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.14 g Triäthylamin (11.3 mMol) behandelt. Nach 4 stdg. Röhren wurden 2.13 g *Triäthylammonium-[4-nitro-benzolsulfonat]* (83 %) abgesaugt. Auf den überschüssigen Phenylpropiool-ester folgten bei der Destillation bis 155°/0.005 Torr 0.43 g rotes Öl, aus dem sich mit Äthanol 53 mg blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 90–91° (Cyclohexan) abschieden, die 6.62 % N enthielten; die Konstitution der S-haltigen Verbindung ist unbekannt. Aus der eingegangten Mutterlauge kristallisierten 82 mg mit Schmp. 64° (Äthanol), in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit **4b** identisch. Ausb. 3.7 %.

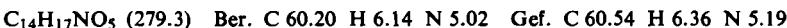
5-Phenyl-oxazolon-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester (**6b**): 1.0 g **4b** ergab in je 5 ccm konz. Salzsäure und Äthanol beim kurzen Erwärmen 0.80 g (90 %). Die aus Benzol umgelösten, farblosen verfilzten Nadeln schmolzen bei 171–172°. IR (KBr): Estercarbonyl 1721, Ringcarbonyl 1769, C=C 1635, NH 3180 und 3430/cm.



Alkalische Hydrolyse: 0.50 g **6b** wurden in 15 ccm 2n NaOH durch kurzes Aufkochen gelöst und 3 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Ansäuern erbrachte 0.395 g *5-Phenyl-oxazolon-(2)-carbonsäure-(4)* (89 %). Zers.-P. 254° (Acetonitril). Decarboxylierungsversuche durch Erhitzen auf 260° unter Normaldruck oder i. Hochvak. sowie in Gegenwart von Bariumhydroxyd oder in siedendem Chinolin führten nicht zu einem reinen Produkt.



Synthese von 6b: 1.00 g *α-Amino-benzoylessigsäure-äthylester-hydrochlorid*¹⁵⁾ wurde in 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.49 g *Chlorameisensäure-äthylester* versetzt. Unter Röhren ließen wir 2n NaOH einfließen, bis die Lösung alkalisch reagierte. Nach weiteren 40 Min. Röhren wurde die voluminöse Fällung in Äther aufgenommen und daraus isoliert: 0.215 g (19 %) *α-Äthoxycarbonylamino-benzoylessigsäure-äthylester* (**7**) in farblosen Spießen, die nach Umlösen aus Äthanol bei 78° schmolzen.



Die Cyclisierung von **7** unter Äthanol-Abspaltung vollzog sich beim 24 stdg. Erhitzen auf 170°. Das aus Benzol umgelöste **6b** schmolz bei 171° und war in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem aus **4b** erhaltenen Präparat identisch.

Phenylacetylen

2-Äthoxy-4(5)-phenyl-oxazol (**4c** oder **d**): 23.0 g **1** (200 mMol) wurden innerhalb von 5 Stdn. in 102 g auf 130° erhitztes Phenylacetylen (1.00 Mol) unter Röhren eingetragen; nach 7 Stdn.

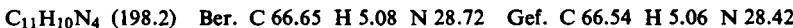
¹⁵⁾ C. Gränacher, Helv. chim. Acta **8**, 865 (1925).

betrug die Stickstoffausb. 69 %. Aus der dunklen Lösung wurde überschüss. Phenylacetylen über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Bei 110–130°/0.01 Torr gingen 12.7 g gelbes Öl (Frakt. A) über; bei 150–180°/0.01 Torr folgten 7.5 g der Frakt. B.

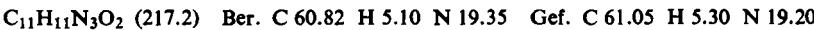
10.1 g A lieferten beim Anreiben mit wenig Äthanol 115 mg farblose Kristalle mit Zers.-P. 285° (Acetonitril), deren Konstitution ungeklärt ist (gef. C 71.78, H 7.06, N 8.09). Der Mutterlaugenrückstand wurde an 500 g Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Elution mit 300 ccm Petroläther (40–70°) erbrachte 2.7 g Phenylacetylen. Mit 1.8 l Petroläther/Benzol (1:1) und 500 ccm Benzol wurden 4.9 g (16 %) des *Oxazols 4c* (oder **4d**) erhalten; das blaßgelbe Öl war nach Destillation aus dem Mikrokölbchen bei 80°/0.001 Torr farblos, erstarrte unterhalb von 0° kristallin und wurde analysiert. IR (Film): C=N 1604 (s), aromat. CH-Wagging bei 688, 726, 757 und 813/cm.



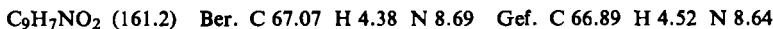
Mit 500 ccm Benzol/Äthanol (3:1) wurden 0.59 g farblose Blättchen aus der Al_2O_3 -Säule eluiert, die bei 146–147° schmolzen (Acetonitril). Die ungeklärte Verbindung zeigt im IR eine NH-Bande. UV-Maximum in Äthanol: 247 μm mit $\epsilon = 20900$.



Die Frakt. B kristallisierte aus Äthanol zu 7.00 g (16 %) des *Triazol-carbonesters 5c* (oder **5d**) in bei 52–55° schmelzenden Spießen. IR (KBr): C=O 1778/cm; weitere starke Banden bei 956, 1191, 1302, 1315, 1408/cm. Beim 4 stdg. Rückflußkochen in Tetrachloräthylen wurde keine Gasentwicklung beobachtet; das Triazol wurde vollständig zurückgewonnen.



4(5)-Phenyl-oxazolon-(2) (6c oder d): Die saure Hydrolyse des flüssigen *Oxazols 4c* (oder **d**) ergab farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 216–217° (Äthanol). IR (KBr): Eine doppelte Carbonylbande bei 1716 und 1744/cm lässt die Möglichkeit eines konstant schmelzenden Isomerengemischs offen.



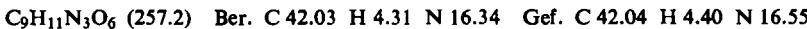
Acetylendicarbonsäure-dimethylester

2-Äthoxy-oxazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (4e): 17.25 g 1 (150 mMol) wurden in 85 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* (0.60 Mol) bei 130° langsam eingerührt; innerhalb von 5 Stdn. traten 1810 ccm Stickstoff (54 %) aus. Die Destillation der dunklen Lösung ergab 45 g Acetylendicarbonester zurück; bei 90–150°/0.01 Torr folgten 12.55 g blaßgelbes Öl (Frakt. A), bei 150–180°/0.005 Torr 17.4 g der gelbbraunen Frakt. B; 16.3 g schwarzer Rückstand.

Die Frakt. A wurde in wenig Petroläther/Benzol an 375 g Aluminiumoxid (basisch, Akt.-Stufe III) aufgezogen. Mit 500 ccm Petroläther (60–70°) wurde noch etwas Acetylendicarbonester eluiert. Aus 1500 ccm Petroläther/Benzol-(8:2)-Eluat isolierte man 0.973 g farblose Spieße, die nach Umlösen aus Äther oder Methanol bei 61.5–62° schmolzen. Ausb. an **4e** 2.8 %. IR (KBr): C=O 1718 und 1746, C=N 1599/cm (s).



Die dickflüssige Frakt. B kristallisierte beim Anreiben mit wenig Methanol durch: 10.02 g (23 %) **1-Äthoxycarbonyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dimethylester (5e)** mit Schmp. 72–74°; aus Äthanol farblose, bei 76–79° schmelzende derbe Prismen. Das Triazol spaltet beim mehrstdg. Erhitzen auf 130° keinen Stickstoff ab. IR (KBr): C=O 1728, 1747, 1796/cm.



Propiolsäure-methylester

Der rückflußsiedenden Mischung aus 65.0 g *Methyl-propiolat* (755 mMol) und 300 ccm Tetrachloräthylen ließen wir innerhalb von 4 Std. 19.2 g **1** (167 mMol) zutropfen. Nach weiterem 20stdg. Kochen waren 326 ccm Stickstoff (9%) freigesetzt. Schon beim Einengen schieden sich 12.9 g (39%) *1-Äthoxycarbonyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester* (**5f**) ab; die blaßgelben Nadelchen waren nach Umlösen aus Essigester farblos und schmolzen bei 90–92°. IR (KBr): C=O 1732 und 1773/cm. Keine Stickstoffabspaltung bei 130°.

C₇H₉N₃O₄ (199.2) Ber. C 42.21 H 4.55 N 21.10 Gef. C 42.31 H 4.56 N 20.94

Die vom Solvens und überschüss. Propiolester befreite Mutterlauge erbrachte beim Digerieren 2.20 g **5g** (6.6%). Aus dessen Mutterlaugenrückstand gingen bei 100–170°/0.01 Torr 6.39 g gelbes Öl über, das beim Aufbewahren mit etwas Methanol im Kühlschrank weitere 1.44 g Triazol-Gemisch mit Schmp. 66–78° abschied. Die Gesamtausb. an **5f** + **5g** betrug 50%.

Tieftemperaturkristallisation aus Äther und Umlösen aus Methanol erbrachte *1-Äthoxycarbonyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)-methylester* (**5g**) in farblosen, bei 64–66° schmelzenden Prismen. IR (KBr): C=O 1730 und 1798/cm; im Fingerprint-Gebiet sind die beiden Isomeren deutlich verschieden.

C₇H₉N₃O₄ (199.2) Ber. C 42.21 H 4.55 N 21.10 Gef. C 42.36 H 4.81 N 21.10

Die versuchsweise vorgenommene Konstitutionszuordnung von **5f** und **5g** gründet sich auf die Carbonylschwingungen. Der Vergleich mit **5c** (oder d) lehrt, daß erwartungsgemäß die Schwingung mit der höheren Wellenzahl der *N*-Carbonestergruppe zuzuweisen ist. Die Frequenzen der 4- bzw. 5-ständigen Estergruppe in **5f** bzw. **5g** sind fast gleich. Die 1773/cm-Schwingung von **5f** wird unter dem Einfluß des *o*-ständigen Methoxycarbonyls in **5g** nach 1798/cm verschoben, was möglicherweise auf sterische Mesomeriehinderung des 1-Äthoxycarbonyls zurückgeht. Bei **5e** findet sich die betreffende Bande bei 1796/cm.

Der Rückstand der Triazol-Mutterlauge wurde an 300 g basischem Aluminiumoxid aufgezogen und mit Petroläther/Benzol eluiert. Man gelangte nach Destillation bei 40°/0.005 Torr zu 0.78 g farblosem Öl mit n_D^{25} 1.4757, das unterhalb von 0° kristallin erstarrte; dies entsprach 2.7% *2-Äthoxy-oxazol-carbonsäure-(4)-methylester* (**4f**). IR (Film): C=O 1722, Ring-CN 1580/cm (s).

C₇H₉NO₄ (171.2) Ber. C 49.12 H 5.30 N 8.18 Gef. C 49.14 H 5.32 N 8.08

Auch Formel **4g** mit 5-ständigem Methoxycarbonyl ist möglich. Den Vorzug für **4f** leiten wir von der CO-Bande bei 1722/cm ab, die derjenigen von **4b** (1720/cm) entspricht. Die zweite, nämlich vermutlich 5-ständige Carbonestergruppe in **5e** führt zur Bande bei 1746/cm; die 4-ständige in **5e** findet sich bei 1718/cm.

Oxazolon-(2)-carbonsäure-(4)-methylester (**6f**): Die saure Hydrolyse von **4f** erbrachte farblose, glänzende Blättchen mit Schmp. 199–202° (Methanol). IR (KBr): C=O 1722, C=C 1626 (scharf, mittelstark), NH 3140 (s) und 3430/cm (w).

C₅H₅NO₄ (143.1) Ber. C 41.96 H 3.52 N 9.79 Gef. C 42.48 H 3.86 N 9.52

Alkoxy carbonyl-aznen-Bisaddukte des Diphenylacetylen

1.2-Bis-äthoxycarbonylimino-1.2-diphenyl-äthan (**12**)

a) Beim 4 stdg. Rückflußkochen von 5.75 g **1** (50.0 mMol) und 8.91 g *Diphenylacetylen* (50.0 mMol) in 100 ccm Tetrachloräthylen wurden 1114 ccm Stickstoff (99%) entwickelt. Im Wasserstrahlvak. wurde vom Solvens befreit, der Rückstand mit 5 ccm Äthanol angereichert: 4.1 g Kristalle, die beim Digerieren mit warmem Petroläther (40–60°) 1.56 g **12** (18%) ungelöst

ließen. Aus absol. Äthanol farblose, derbe Spieße mit Schmp. 128–131°. IR (KBr): C=O 1724 mit Schulter bei 1715; C=N 1612 (s); neben 1599 die konjugierte Aromatenbande bei 1582/cm. Im NMR-Spektrum (60 MHz, Deuterochloroform, Tetramethylsilan als innerer Standard) tritt das Methylen-Quadruplett bei 5.86 τ, das Methyl-Triplett bei 8.87 τ auf; die ausgeprägte Feinstruktur der Phenylprotonen bei 2.12–2.66 τ beweist die Nachbarschaft des ungesättigten mesomeriefähigen Substituenten.

$C_{20}H_{20}N_2O_4$ (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95

Gef. C 68.68 H 5.89 N 7.70 Mol.-Gew. 356 (osmometr. in Benzol)

Aus der Petrolätherlösung wurden 2.3 g Tolan isoliert. Die primäre äthanolische Mutterlauge lieferte nach der Abtrennung von weiterem Tolan bei 140°/0.005 Torr 0.98 g blaßgelbes Destillat, das in 3 ccm Äther an 50 g Aluminiumoxid aufgezogen wurde. Mit Petroläther wurde etwas Tolan eluiert; anschließend ließen sich mit Benzol 0.320 g (2.4%) 2-Äthoxy-4.5-diphenyl-oxazol (4a) mit Schmp. 61° auswaschen.

b) 0.575 g 1 (5.0 mMol) wurden in der Lösung von 1.32 g 4a (5.0 mMol) in 25 ccm Tetrachloräthylen durch 3 stdg. Kochen unter Freisetzung von 127 ccm (113%) Gas thermolysiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt; Anreiben mit wenig Äthanol ergab 780 mg 12 (44%) mit Schmp. 129–132° (Äthanol).

Saure Hydrolyse: 200 mg 12 wurden in der Mischung aus 3 ccm konz. Salzsäure und 3 ccm Äthanol gelöst und 45 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt: 88 mg Benzil (74%) mit Schmp. 96°, ohne Depression in der Mischung mit einer authent. Probe.

Katalytische Hydrierung: 740 mg (2.10 mMol) 12 wurden in 20 ccm Essigester in Gegenwart von Platin aus 20 mg PtO₂ mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 40 Min. saugten wir ab und befreiten vom Solvens: 735 mg mit Schmp. 130–145°. Zweimaliges Umlösen aus Äthanol ergab das vermutlich *meso*-konfigurierte 1.2-Bis-äthoxycarbonylamino-1.2-diphenyl-äthan (15) in farblosen, zu Büscheln vereinigten Tafeln mit Schmp. 172–173.5°. IR (KBr): Amid-I 1682, Amid-II 1532 (relativ breit), NH assoz. 3290/cm mit Schulter nach höheren Schwingungszahlen, auf NH nichtassoz. hinweisend. Die CCl₄-Lösung zeigt neben freiem NH bei 3420 die breitere Bande von assoz. NH bei 3285/cm; in der auf 0.0026 m verdünnten Lösung ist letztere völlig verschwunden.

$C_{20}H_{24}N_2O_4$ (356.4) Ber. C 67.39 H 6.79 N 7.86

Gef. C 67.28 H 6.71 N 7.56 Mol.-Gew. 354 (osmometr. in Benzol)

Die Mutterlauge wurde zur Trockne gebracht, mit Äther durchgerieben und mehrfach aus Äthanol umgelöst. Das *rac*-1.2-Bis-äthoxycarbonylamino-1.2-diphenyl-äthan (16) schmolz bei 145–147°. IR (KBr): Amid-I 1712 mit Schulter bei 1695; das NH-Gebiet zeigt nur die Schwingung des assoz. NH bei 3280/cm. In CCl₄ tritt auch in 0.0025 m-Lösung die Bande des verbrückten NH bei 3310 noch neben der des freien NH bei 3418/cm auf; die intermolekulare Assoziation ist also stärker als bei 15. Erst bei 0.00033 m verschwindet die Bande, die also auf eine intermolekulare, nicht intramolekulare, Assoziation zurückgehen muß.

$C_{20}H_{24}N_2O_4$ (356.4) Ber. C 67.39 H 6.79 N 7.86 Gef. C 67.74 H 6.10 N 8.26

NMR-Spektren (60 MHz, Deuterochloroform, Tetramethylsilan als innerer Standard): Nur für die *meso*-Form 15 gibt es eine eindeutige Vorzugskonformation, nämlich die, bei der sich identische Reste jeweils *anti-periplanar* befinden. Die Folge davon ist eine Feinstruktur der Phenylprotonen im höherschmelzenden Isomeren zwischen 2.4 und 3.0 τ. Die beiden tert. Protonen erscheinen in 15 als Singulett bei 3.85 τ, das Methylen-Quadruplett bei 6.04 τ und das Methyl-Triplett bei 9.00 τ; die beiden Estergruppen sind also identisch. Die Konformationen

des *rac*-Isomeren leiden entweder unter der *syn-klinalen* Stellung der dicken Phenylreste (**16b**) oder unter einer durchgehend *syn-klinalen* Substituentenanordnung (**16a**). Ein relativ scharfes Phenyl-Singulett bei 2.86τ ist die Folge der raschen Umwandlung mehrerer Konformationen. Daß die tert. Protonen hier bei 3.36τ , also bei tieferer Feldstärke erscheinen, findet in der Modellbetrachtung keine eindeutige Antwort, wenngleich der Zusammenhang mit der Abschirmwirkung des Phenyls am Nachbarkohlenstoff klar ist. Bei **16** Methylen-Quadruplett bei 5.94τ und Methyl-Triplett bei 8.88τ .

Synthese von 15: Die Reduktion des *2-Mercapto-4,5-diphenyl-3,4-dihydro-imidazols* mit Natrium und Amylalkohol ergibt nach *Biltz* und *Krebs*¹⁶⁾ das *meso-1,2-Diamino-1,2-diphenyläthan*. Wenngleich das in geringer Ausb. erhaltene Diamin uns nicht ganz einheitlich erschien, versetzten wir 110 mg Diamin (0.52 mMol) in 25 ccm reinem Chloroform mit 0.105 g Triäthylamin und rührten tropfenweise unter Kühlung 0.123 g *Chlorameisensäure-äthylester* (1.14 mMol) ein. Nach Waschen mit Wasser wurde das Solvens entfernt: 114 mg *Bis-urethan* **15**, die nach Umlösen aus Äthanol bei $169-170.5^\circ$ schmolzen und im Misch-Schmp. mit obigem Hydrierungsprodukt keine Depression gaben. Analog erbrachten 270 mg *meso-Diamin-dihydrobromid*, nach *Biltz* aus *4,5-Diphenyl-imidazolidon-(2)* mit HBr/Eisessig beteitet¹⁷⁾, mit überschüss. Triäthylamin und *Chlorameisensäureester* 245 mg mit Schmp. $163-164^\circ$. Das IR-Spektrum der aus Äthanol umgelösten, bei $165.5-166.5^\circ$ schmelzenden Probe stimmte mit dem von **15** überein.

I-Äthoxycarbonylimino-2-propyloxycarbonylimino-1,2-diphenyl-äthan (13)

a) Beim 3stdg. Kochen von 0.65 g *Azidoameisensäure-propylester* (5.0 mMol) und 1.32 g (5.0 mMol) *2-Äthoxy-4,5-diphenyl-oxazol* (**4a**) in 25 ccm Tetrachloräthylen wurden 1.05 Moläquivv. Stickstoff entbunden. Aus wenig Äthanol kristallisierten 0.75 g (41%) **13** in farblosen, bei $91-92^\circ$ schmelzenden Nadeln. IR (KBr): C=O 1712; C=N 1612 und 1637/cm.

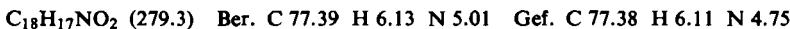


b) Analog wurden 5.2 mMol *Äthyl-azidoformiat* (**1**) mit 2.3 mMol *2-Propyloxy-4,5-diphenyl-oxazol* (**9**) in 25 ccm Tetrachloräthylen umgesetzt. Das erhaltene **13** (103 mg, 12%) stimmte in Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem nach a) bereiteten Präparat überein.

c) *Azidoameisensäure-propylester*: In die Lösung von 71.5 g *Natriumazid* (1.10 Mol) in 180 ccm Wasser wurden 111 g *Chlorameisensäure-propylester* (1.02 Mol) unter Kühlung so eingerührt, daß die Temperatur 40° nicht überschritt. Nach weiterem 4stdg. Röhren wurde die obere Phase abgehoben, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne i. Wasserstrahlvak. destilliert. Bei $35^\circ/14$ Torr gingen 87.8 g (67%) farblos über.



d) *2-Propyloxy-4,5-diphenyl-oxazol* (**9**): Analog **4a**⁶⁾ aus 5.10 g *2-Chlor-4,5-diphenyl-oxazol*⁶⁾ mit der Lösung von 2 g *Natrium* in 200 ccm *Propanol*. Nach 10 Min. Kochen wurde vom Natriumchlorid abgesaugt und i. Vak. eingeeengt. Aus 50-proz. Äthanol kamen 3.59 g (64%) farblose, glänzende Blättchen mit Schmp. 90° .



I-Methoxycarbonylimino-2-äthoxycarbonylimino-1,2-diphenyl-äthan (14)

a) Aus 1.13 g (4.5 mMol) *2-Methoxy-4,5-diphenyl-oxazol* (**10**)⁶⁾ und 0.52 g *Äthyl-azidoformiat* (4.5 mMol) in 50 ccm Tetrachloräthylen erhielten wir nach 3stdg. Kochen, Einengen

¹⁶⁾ *H. Biltz und P. Krebs*, Liebigs Ann. Chem. **391**, 191 (1912).

¹⁷⁾ *H. Biltz*, Liebigs Ann. Chem. **391**, 169 (1912).

i. Vak. und Anreiben mit Äthanol 401 mg **14** (26%), die nach Umlösen aus Äthanol bei 134–135° schmolzen.

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338.4) Ber. C 67.44 H 5.36 N 8.28 Gef. C 67.46 H 5.46 N 8.27

b) Der niedrigere Siedepunkt machte die Thermolyse von *Methyl-azidoformiat* in Gegenwart von **4a** in Tetrachloräthylen weniger ergiebig. Die farblosen Prismen von **14** mit Schmp. 134° waren mit obigem Präparat identisch.

Kinetische Messungen

Die Apparatur zur volumetrischen Stickstoffbestimmung in der hochtourig gerührten Zersetzungslösung wurde früher beschrieben¹⁸⁾. Nachdem 25 ccm Lösungsmittel bei 130.0° thermostatisiert waren, brachten wir durch einen seitlichen Ansatz des Gefäßes 0.400 ccm (0.432 g) *Propyl-azidoformiat* durch eine Agla-Präzisionspipette ein. Der Auswertung wurde jeweils das exp. Endvolumen zugrundegelegt. Die RG-Konstanten erster Ordnung wurden graphisch ermittelt.

¹⁸⁾ R. Huisgen, G. Binsch und H. König, Chem. Ber. **97**, 2868 (1964).

[130/65]