

ROLF HUISGEN, LEANDER MÖBIUS<sup>1)</sup>, GERHART MÜLLER<sup>2)</sup>,  
HEINZ STANGL<sup>3)</sup>, GÜNTHER SZEIMIES<sup>4)</sup> und JOHN M. VERNON<sup>5)</sup>

### 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXII<sup>6)</sup>

## Zur Anlagerung organischer Azide an winkelgespannte Doppelbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juni 1965)

Organische Azide lagern sich in *exo*-Stellung an Norbornen an, wie die NMR-Spektren der Addukte beweisen. Während die Thermolyse dieser Addukte ( $\Delta^2$ -Triazoline) nebeneinander Aziridine und Azomethine ergibt, führt die Photolyse ausschließlich zu ersteren. — Norbornadien vermag ein oder zwei Moleküle Phenylazid zu addieren; das Monoaddukt erleidet beim Erhitzen eine Retro-Diels-Alder-Spaltung. — Das  $\Delta^2$ -Triazolin aus Benzazid und Norbornen verliert schon bei 40° Stickstoff unter Bildung eines *N*-Acyl-aziridins, das beim Erhitzen oder unter Säurekatalyse in ein ringerweitertes *exo*-Oxazolin übergeht. — Die Additionsgeschwindigkeit der Arylazide an die winkelgespannte Doppelbindung weist nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit auf. Kinetische Daten zeigen den Vorzug der gespannten vor der normalen olefinischen Doppelbindung bei der Azidaddition, die mit einem einstufigen Mechanismus interpretiert wird.

Es ist das Verdienst von *Alder* und *Stein*<sup>7)</sup>, die gesteigerte Additionsbereitschaft der Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]hepten-Systems beobachtet zu haben. In der Folge diente eine rasche Bildung von  $\Delta^2$ -Triazolinen mit Phenylazid geradezu als Diagnostikum für winkelgespannte Doppelbindungen. Mehrere Kurzmitteilungen amerikanischer Autoren veranlassen uns, teilweise schon Jahre zurückliegende Resultate bekanntzugeben.

Es sei vorweggenommen, daß sich die Cycloaddition des Phenylazids an Norbornen (1) bei 25° 5600mal rascher vollzieht als die an Cyclohexen. Die Winkelspannung von 1 äußert sich in einer Hydrierungswärme, die diejenige des Cyclohexens deutlich übersteigt<sup>8)</sup>.

1) Versuche München 1961/62.

2) Aus der Dissertat. *G. Müller*, Univ. München 1962.

3) Versuche München 1959.

4) Aus der Dissertat. *G. Szeimies*, Univ. München 1964.

5) Fellow der CIBA-Foundation (London), 1962—1964.

6) XXI. Mitteil.: *R. Huisgen* und *J. P. Anselme*, Chem. Ber. **98**, 2998 (1965).

7) *K. Alder* und *G. Stein*,<sup>7a)</sup> Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 (1931); <sup>7b)</sup> **501**, 1 (1933); <sup>7c)</sup> **515**, 165 (1935).

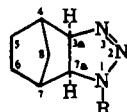
8) *R. B. Turner*, *W. R. Meador* und *R. E. Winkler*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4116 (1957).

## A. STERISCHER ABLAUF DER AZID-ADDITION AN NORBORNEN

Fast alle bekannten Additionen an die Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]hepten-Systems erfolgen in *exo*-Stellung. *Alder, Stein und Schneider*<sup>9)</sup> bewiesen dies für die Phenylazid-Anlagerung auf indirektem Wege. Massive Behinderung des *endo*-Angriffs durch Substituenten beeinflußt die Azid-Addition nicht. Dagegen bringen zur Doppelbindung *syn*-ständige Substituenten in der Einkohlenstoff-Brücke, beispielsweise im Bornylen, die Fähigkeit zur Azid-Aufnahme zum Erlöschen.



1

2: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>5: R = (4)Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>3: R = (4)CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>6: R = (4)NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>4: R = (3)Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>7: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>

Eine direkte Bestätigung bot das NMR-Spektrum des Norbornen-Phenylazid-Addukts 2. Es ist hinlänglich bekannt, daß nur *exo*-Protonen des Bicycloheptan-Systems (Stellungen 3a und 7a in 2), nicht aber *endo*-Protonen mit dem Brückenkopf-Wasserstoff (Positionen 4 und 7 in 2) koppeln<sup>10)</sup>. Die Ursache liegt in unterschiedlichen diedrischen Winkeln und deren wohlbekanntem Einfluß auf die Kopplungskonstante<sup>11,12)</sup>. Die Bindung C—H (*endo*) bildet mit der C—H des Brückenkopfes einen Diederwinkel von 82°<sup>13)</sup>, was praktisch dem Nullwert koppelnder Wechselwirkung entspricht<sup>12)</sup>. Der analoge Winkel beträgt 42° für CH (*exo*) und CH (Brückenkopf).

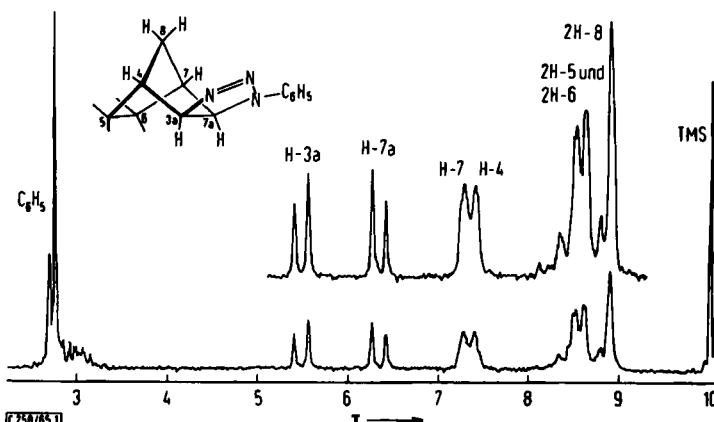


Abbildung 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum des Norbornen-Phenylazid-Addukts 2 in Deuterochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

<sup>9)</sup> K. Alder, G. Stein und S. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **515**, 185 (1935).

<sup>10)</sup> F. A. L. Anet, Canad. J. Chem. **39**, 789 (1961); J. I. Musher, Molecular Physics **6**, 93 (1963).

<sup>11)</sup> M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959); M. Karplus und D. H. Anderson, ebenda **30**, 6 (1959).

<sup>12)</sup> H. Conroy, Advances in Organic Chemistry, Interscience Publ., New York, **2**, 308 (1960).

<sup>13)</sup> Strukturparameter nach J. F. Wilcox, J. Amer. chem. Soc. **82**, 414 (1960).

Die Signale der 3a- und 7a-ständigen Protonen von 2 erscheinen als symmetrische Dubletts mit  $J = 9.3$  Hz (Abbildung 1). Das Fehlen weiterer Aufspaltung ist nur mit der *endo*-Stellung des 3a.7a-Wasserstoffs, also mit einer *exo*-Addition des Phenylazids vereinbar.

Die Norbornen-Addukte 3–7 substituierter Phenylazide und des Benzylazids zeigen ganz entsprechende Dubletts für die 3a- und 7a-ständigen *endo*-Wasserstoffatome (Tab. 1). Die jeweilige Zuordnung zur 3a- und 7a-Stellung gründet sich auf den Vergleich von 2 mit 7. Das bei höherem Feld erscheinende Dublett ist im Benzylazid-Addukt 7 um  $+0.57 \tau$  verschoben, das zweite Dublett dagegen nur um  $+0.17 \tau$ ; letzteres muß daher dem vom Substituenten R entfernteren Proton in 3a-Stellung zugehören. Der doppelt gebundene Stickstoff entfaltet also in 3a-Stellung eine geringere Abschirmung als der substituierte Stickstoff in 7a-Position.

Lediglich das 4-Nitrophenylazid-Addukt 6 weist in den Dubletts der *endo*-Wasserstoffe die Andeutung einer zusätzlichen Aufspaltung mit  $J < 1$  Hz auf; möglicherweise handelt es sich um eine „Long range-Koppelung“. Die benzylständigen Protonen in 7 zeigen ein AB-Spektrum.

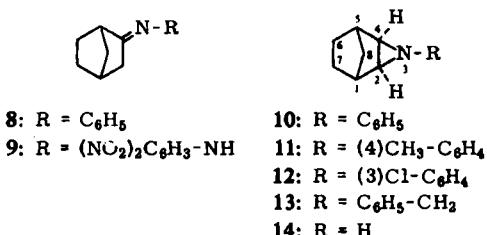
Tab. 1. Chemische Verschiebungen (in  $\tau$ ) der Norbornen-Azid-Addukte 2–7 und 30 in Deuterochloroform (30 in  $\text{CCl}_4$ ) bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

For- mel	H-3a Dublett	H-7a Dublett	$J_{3a7a}$	H-7 breite Singulett	H-4 Singulett	2 H-8 Singulett	Weitere Signale
2	5.49	6.35	9.3	7.27	7.39	8.89	
3	5.48	6.32	9.5	7.26	7.39	8.88	$\text{CH}_3$ 7.70 (s)
4	5.43	6.36	9.3	7.22	7.40	8.89	
5	5.42	6.34	9.3	7.22	7.40	8.87	
6	5.23	6.22	9.2	7.13	7.32	8.82	
7	5.66	6.92	9.6	7.87	7.36	8.87	$\text{CH}_2$ 2 Dubletts bei 5.13 u. 5.37, $J = 15.2$
30	5.64	6.20	8.6	—	—	—	

## B. THERMOLYSE UND PHOTOLYSE DER NORBORNEN-AZID-ADDUKTE

Die Arylazid-Addukte des Norbornens enthalten den thermolabilen  $\Delta^2$ -Triazolin-Kern, jedoch ist die Temperaturbeständigkeit wesentlich größer als die der Arylazid-Addukte der gewöhnlichen Cycloolefine. Am Beispiel des Dihydrodicyclopentadien-Phenylazid-Addukts klärten Alder und Stein<sup>7)</sup> die Produkte der bei 150° vorgenommenen Stickstoff-Abspaltung; Aziridin und Anil entstehen im 4:1-Verhältnis.

Beim Addukt 2 verlief die *Thermolyse* bei 160° prinzipiell gleichartig. Das hochvakuum-destillierte Produkt enthielt drei Isomere  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ , wie das Gaschromatogramm zeigte. Nach Hydrolyse mit 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ließen sich 27% Norcampher als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (9) fassen; dies dürfte dem Gehalt des Thermolyseprodukts an Anil 8 entsprechen. Ein zu 55% isolierter Anilinoalkohol  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$  ist wohl das Ergebnis einer Hydrolyse des Aziridins 10. Die Konstitution wurde nicht ermittelt; eine Wagner-Meerwein-Umlagerung ist wahrscheinlich.



Einen eindeutigeren Verlauf nahm die *Photolyse* der Triazoline; darauf wies auch jüngst Scheiner<sup>14)</sup> hin. Die Bestrahlung von 2 in Cyclohexan mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner führte zur Entbindung von 1.0 Moläquiv. Stickstoff. Das zu 95% isolierte hochvakuum-destillierte Öl erwies sich gaschromatographisch als einheitlich und war identisch mit dem zu 60% anfallenden Hauptprodukt der Thermolyse. Es handelt sich um das 3-Phenyl-3-aza-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4-exo</sup>]octan (10). Die Photolyse von 2 in Schwefelkohlenstoff oder Methylselenöl führte zum gleichen Produkt 10; die Schließung des Aziridin-Ringes vollzieht sich also nicht über eine abfangbare Zwischenstufe. Die analoge Photolyse von 3, 4 und 7 in Cyclohexan erbrachte die reinen Aziridine 11–13.

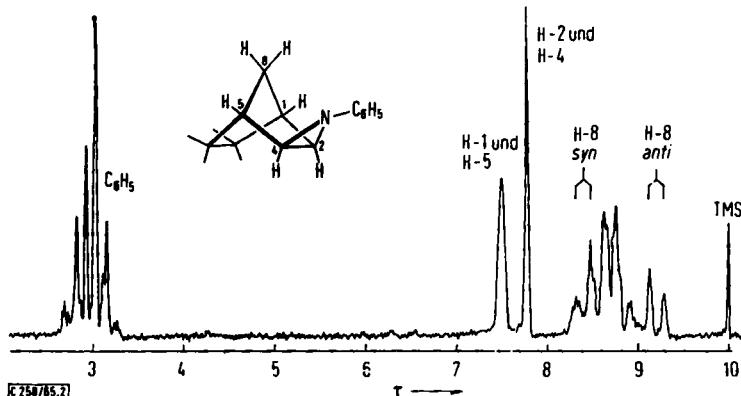


Abbildung 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum des Aziridins 10 in Deuterochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Über den Strukturbeweis hinaus bieten NMR-Spektren der Aziridine (Abbildung 2, Tab. 2) interessante Phänomene. Die 2,4-*endo*-Protonen erscheinen als scharfes Singulett bei 7.78–7.80 τ für die N-Aryl-aziridine 10–12, bei 8.43 τ für den N-Benzyl-Abkömmling 13. Auch die Brückenkopf-Wasserstoffatome treten jeweils als Singulett auf, was die Symmetrie der Aziridine 10–13 unterstreicht. Die Anisotropie der Abschirmwirkung des 3gliedrigen Ringes (Ringstrom) hat zur Folge, daß die τ-Werte des 2,4-*endo*-Wasserstoffs größer sind als die des Brückenkopf-Wasserstoffs.

<sup>14)</sup> P. Scheiner, J. org. Chemistry 30, 7 (1965).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (in  $\tau$ ) der Aziridine 10–13, 21, 22 und 31 sowie des Epoxids 15 in Deuterochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Formel	H-2, H-4 Singulett	H-1, H-5 Singulett	<i>syn</i> H-8 Dublett	<i>anti</i> H-8 Dublett	$J_{88}$
10	7.79	7.51	8.42	9.22	9.8
11	7.80	7.48	8.40	9.20	9.5
12	7.80	7.51	8.45	9.21	9.7
13	8.43	7.61	8.43	9.35	9.7
15	6.96	7.57	8.53	9.33	10.0
21	7.24	7.40	8.48	9.12	10.2
22	7.14	7.33	8.41	9.04	10.4
31	7.05	7.54	8.51	9.26	10.2

Bei 8.42 und 9.22  $\tau$  erscheinen im Spektrum von 10 zwei Dubletts mit  $J = 9.8$  Hz, deren jedes einem Proton entspricht. Es liegt nahe, die Signale den Wasserstoffatomen der Einkohlenstoff-Brücke (Position 8) zuzuweisen und für den Unterschied der chemischen Verschiebungen des *syn*- und *anti*-ständigen Protons — in den Triazolinen 2–6 bilden diese ein Singulett um 8.85  $\tau$  — den diamagnetischen Abschirmeffekt des Aziridinringes verantwortlich zu machen. Die Signale der Dubletts sind relativ breit; das bei tieferem Feld läßt bei 10 und einigen anderen Aziridinen der Tab. 2 eine Aufspaltung zum Triplette erkennen; vermutlich handelt es sich um eine zusätzliche Koppelung mit den Brückenkopf-Protonen ( $J_{81} = 1\text{--}2$  Hz). In der Zuordnung der Signale zur 8-*syn*- und *anti*-Stellung folgen wir *Tori* und Mitarbb.<sup>15)</sup>, die jüngst das Spektrum von 14 analysierten. Daß sich die Anisotropie des vom 3gliedrigen Ring ausgehenden Abschirmeffekts beim weiter entfernten *anti* H-8 stärker bemerkbar macht als beim *syn*-ständigen, interpretieren die japanischen Autoren einleuchtend mit einer Kompensation beim letzteren. Die vom Aziridin-Ringstrom verursachte Verschiebung nach höherem Feld wird für das *syn* H-8 von dem Einfluß ausgeglichen, den der eng benachbarte Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar ausübt. Erstaunlich ist allerdings, daß sich die Änderung des N-gebundenen Restes R in der chemischen Verschiebung (Tab. 2) des *anti*-ständigen H-8 ( $\Delta\tau = 0.31$ ) stärker auswirkt als in der des *syn*-ständigen ( $\Delta\tau = 0.11$ ).

Recht überzeugend ist auch die Ähnlichkeit mit dem NMR-Spektrum des strukturell gesicherten<sup>16)</sup> Epoxids 15 (Tab. 2). Die Dubletts der *syn*- und *anti*-ständigen Protonen sind in chemischer Verschiebung und Koppelungskonstante fast gleich. Das scharfe Singulett der *endo*-Protonen findet sich, verglichen mit 10, erwartungsgemäß nach tiefem Feld verschoben. Das NMR-Spektrum von 15 wurde schon von anderer Seite<sup>17, 18)</sup> in gleicher Weise gedeutet.

<sup>15)</sup> *K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji*, Tetrahedron Letters [London] 1965, 869.

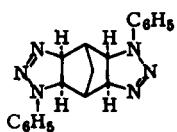
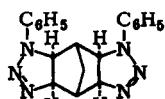
<sup>16)</sup> *H. M. Walborsky und D. F. Loncrini*, J. Amer. chem. Soc. 76, 5396 (1954).

<sup>17)</sup> *K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji*, Tetrahedron Letters [London] 1964, 559.

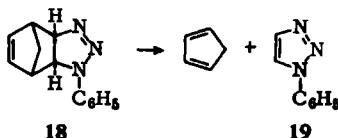
<sup>18)</sup> *J. E. Franz, C. Osuch und M. W. Dietrich*, J. org. Chemistry 29, 2922 (1964).

## C. NORBORNADIEN UND ARYL AZIDE

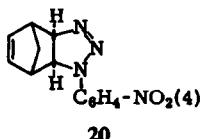
Die Vereinigung des Bicyclo[2.2.1]heptadiens-(2.5) mit überschüssigem Phenylazid bei Raumtemperatur erbrachte 96% des reinen Bisaddukts. Die Schwerlöslichkeit verhinderte die Aufnahme eines NMR-Spektrums. Wir vermuten, daß es sich um das *exo.exo*-Bisaddukt **16** handelt, können aber das Stellungsisomere **17** nicht ausschließen. Ließ man die Komponenten im 1:1-Verhältnis in Benzol reagieren, so erhielt man 31% des gleichen Bisaddukts.

**16****17**

Wurden dagegen Norbornadien und Phenylazid im 6:1-Verhältnis eingesetzt, ließ sich neben 4% des Bisaddukts ein öliges Monoaddukt isolieren. Schon bei 90–100° erlitt dieses eine Spaltung in 69% 1-Phenyl-1,2,3-triazol (**19**) und Cyclopentadien, das als Maleinsäureanhydrid-Addukt gefaßt wurde. Diese Eliminierung vom Retro-Diels-Alder-Typ beweist die Konstitution **18** für das Monoaddukt. Ein analoger Zerfall eines Azid-Adduks wurde von *Alder* und *Trimborn*<sup>19)</sup> beschrieben. Auch an die Thermolyse des Diphenylnitrilimin-Adduks des Norbornadiens<sup>20)</sup> sei hier erinnert.

**18****19**

Dagegen führte die Umsetzung des *4-Nitro-phenylazids* mit Norbornadien in Benzol zu 96% des Monoaddukts **20**; das NMR-Spektrum belegt eindeutig die Struktur des *exo*-Adduks (S. 4008). Wahrscheinlich verhindert das Auskristallisieren von **20** in diesem Falle die Zweitaddition.

**20**

Bisaddukte des Norbornadiens wurden zur Charakterisierung flüssiger Alkylazide geeignet gefunden<sup>21)</sup>. Aus dieser leichten Bildung der Norbornadien-Bisaddukte zu schließen, daß die Zweitaddition des Azids rascher ist als die erste, ist aber nicht erlaubt. Wir fanden die Geschwindigkeitskonstante der Erstanlagerung des Phenylazids an Norbornadien in Tetrachlorkohlenstoff bei 25° 2.4 mal größer als die der Addition an das Monoaddukt **18**.

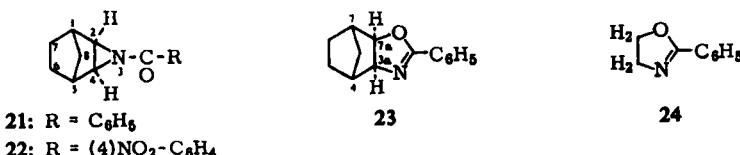
<sup>19)</sup> K. Alder und W. Trimborn, Liebigs Ann. Chem. **566**, 58 (1950).

<sup>20)</sup> R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] **17**, 3 (1962).

<sup>21)</sup> P. A. S. Smith, J. M. Clegg und J. Lakritz, J. org. Chemistry **23**, 1595 (1958).

## D. DIE ANLAGERUNG DES BENZAZIDS AN NORBORNEN

Die relativ träge Umsetzung des Benzazids mit überschüssigem *Norbornen* bei 40° war von Stickstoffentbindung begleitet. Man erhielt 92% eines hochvak.-destillierten ölichen Produkts C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO. Das NMR-Spektrum bezeugte die Einheitlichkeit und ließ an Formel 21 keinen Zweifel. Das zwei Protonen entsprechende Singulett bei 7.24 τ geht auf die 2- und 4ständigen, nichtkoppelnden *endo*-Protonen, das etwas breitere Singulett bei 7.40 τ auf die Brückenkopfwasserstoffe in 1- und 5-Position zurück. Auch die beiden Dubletts der 8ständigen Protonen bei hohem Feld ( $J =$



10.0 Hz) schließen sich so eng an die betreffenden Signale der Aziridine 10–13 an, daß die chemischen Verschiebungen von 21 und dem analogen Produkt 22 aus Norbornen und 4-Nitro-benzazid in die Tab. 2 aufgenommen wurden.

Im UV-Spektrum (Äthanol) weist 21 ein Maximum bei 237.5 mμ (ε = 11500) auf, das demjenigen des 1-Benzoyl-äthylenimins bei 239.5 mμ (ε = 11800) entspricht. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Amid I-Bande bei 1668/cm; im *N*-Benzoyl-äthylenimin findet sich diese bei 1678/cm.

Eine direkte Bestätigung für 21 bot die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, die zu 73% des *N*-Benzyl-aziridins 13 führte.

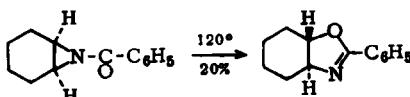
Bei der Destillation unter Normaldruck (320–330°) isomerisierte sich 21 quantitativ zum 2-Phenyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-benzoxazol (23). Die UV-Absorption in Äthanol zeigt zwei eng benachbarte Maxima bei 230 und 242 mμ (ε = 8800 bzw. 9690); das 2-Phenyl-Δ<sup>2</sup>-oxazolin (24) als Modell absorbiert bei 230 und 243.5 mμ (ε = 9800 bzw. 9630). Die starke infrarote C=N-Bande bei 1647/cm findet ihr Gegenstück in der Absorption von 24 bei 1650/cm.

Das NMR-Spektrum des Oxazolins 23 hat weitgehende Ähnlichkeit mit denen der Azidaddukte 2–7. Die beiden tertiären Protonen (3a- und 7a-Stellung) bilden ein AB-Spektrum mit Dubletts bei 5.52 und 5.91 τ sowie  $J = 7.1$  Hz (Deuteriochloroform). Das Fehlen weiterer Koppelung lehrt, daß der Oxazolinring in 23 *exo*-ständig an das Norbornan-Gerüst angegliedert sein muß.

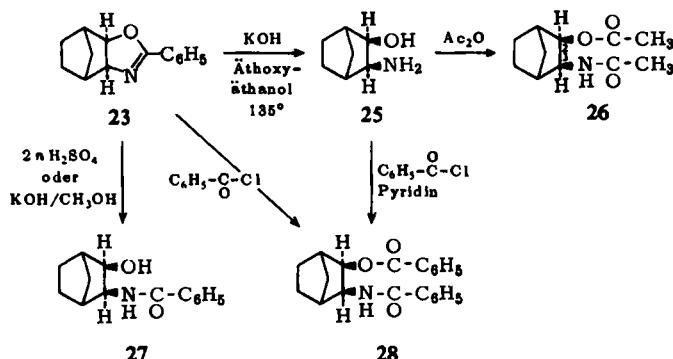
Die thermische Isomerisierung von *N*-Acyl-aziridinen zu Δ<sup>2</sup>-Oxazolinen vollzieht sich normalerweise weniger glatt, da die Bildung von *N*-Acyl-allylaminen häufig in den Vordergrund tritt<sup>22)</sup>. Diese Eliminierung zum Olefin ist im Brückensystem 21 nicht möglich. Die Thermolyse des *N*-Benzoyl-cyclohexenimins<sup>23)</sup> unterscheidet sich nicht nur durch geringere Ergiebigkeit, sondern auch im sterischen Ablauf von der 21-Isomerisierung.

22) Übersicht: H. W. Heine, Angew. Chem. 74, 772 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 528 (1962).

23) F. Winternitz, M. Mousseron und R. Dennilauler, Bull. Soc. chim. France 1956, 382.



Behandelte man das Aziridin **21** mit Chlorwasserstoff in Äther, so schieden sich 20% **23**-Hydrochlorid ab. Mit Pikrinsäure in Äthanol wurden je nach Konzentration 24–38% **23**-Pikrat erhalten; der Rest des Materials unterlag irreversiblen Veränderungen<sup>24)</sup>.



Das vorstehende Formelschema faßt einige Umwandlungen des Oxazolinringes von **23** zusammen, bei denen das *exo*-Norbornan-Skelett nicht angetastet wurde. Sowohl **23** als auch der Aminoalkohol **25**, das Produkt energischer alkalischer Hydrolyse, ließen sich in das gleiche Dibenzoyl-Derivat **28** überführen. Im NMR-Spektrum von **26** und **28** (Deuterochloroform) findet sich das 2ständige *endo*-Proton als Dublett mit  $J = 6.5$  Hz bei  $5.22$  bzw.  $4.84 \tau$ . Die Kopplungskonstante des NH mit dem 3ständigen Proton scheint den gleichen Wert zu haben; das 2-Proton tritt nämlich als Triplet bei  $6.01 \tau$  in **26** und  $5.71 \tau$  in **28** in Erscheinung.

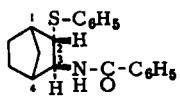
Die  $S_N2$ -Öffnung des Aziridinringes in **21** mit Kalium-thiophenolat erbrachte **29**, dessen IR-Spektrum die sek. Carbonamidgruppe aufweist<sup>25)</sup>. Das Splitting des *exo*-ständigen 2-Protons ist erwartungsgemäß komplizierter als bei **26** und **28**.

Der konstitutionelle Anschluß unseres Aziridins **21** an **13** und **32** wurde jüngst von *Zalkow, Oehlschlager, Cabat* und *Hale*<sup>26)</sup> hergestellt. Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid zu **21** (inverse Methode) war mit Acylablösung zu **14** verbunden; das sek. Amin **14** wurde mit Benzylchlorid bzw. Benzolsulfochlorid umgesetzt.

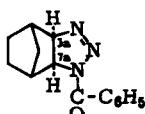
<sup>24)</sup> Die Übereinstimmung der Ausbeuten — 20% **23**-Hydrochlorid und 25% **23**-Pikrat bei den ersten Versuchen<sup>2)</sup> — veranlaßte uns ursprünglich, **23** neben **21** im Rohprodukt aus Benzazid und Norbornen zu vermuten; vgl. die kurze Erwähnung bei *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604, und zwar 617 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 578 (1963). Das aus dem  $130^\circ$ -Bad hochvak.-destillierte **21** ist jedoch frei von **23**. Die Isomerisierung zu **23** ist langsamer als bei *N*-Benzoyl-äthylenimin oder -cyclohexenimin.

<sup>25)</sup> Versuche von Dr. *W. L. Mosby*, München 1964/65.

<sup>26)</sup> *L. H. Zalkow, A. C. Oehlschlager, G. A. Cabat und R. L. Hale*, Chem. and Ind. **1964**, 1556.



29



30

Wie hat man sich den Bildungsweg des *N*-Benzoyl-aziridins **21** vorzustellen? Die Stickstoffentwicklung aus Benzazid und Norbornen war bei 40° in 5 Tagen abgeschlossen. Sie setzte erst nach mehreren Stunden ein, zeigte somit eine ausgeprägte Induktionsperiode. Der zeitliche Verlauf des Stickstoffaustritts war der für ein Folgesystem zu erwartende. Die Stickstoff-Freisetzung verlief übrigens rund 10 mal rascher als die Curtius-Umlagerung in Xylol bei gleicher Temperatur. Der Stickstoff geht also nicht aus dem Benzazid selbst, sondern vermutlich aus einem Benzazid-Norbornen-Addukt hervor.

Die NMR-spektroskopische Verfolgung bewies das Passieren des Benzazid-*exo*-Addukts **30** als Zwischenstufe, dessen typisches AB-Spektrum bei 5.64 und 6.20 τ (*endo*-Protonen in 3a und 7a; Tab. 1) von keiner anderen Verbindung gestört wurde. In einer CCl<sub>4</sub>-Lösung, die 1.24m an Benzazid und 5.32m an Norbornen war, wurde die maximale Konzentration des Zwischenstoffs **30** bei 40° nach 25 Stunden mit 0.37m erreicht. Bei 25° trat das Maximum an **30** mit 0.48m (39 % des eingesetzten Azids) nach 115 Stdn. auf, um dann wieder abzusinken.

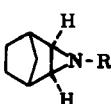
Warum spaltet das Benzazid-Addukt **30** schon bei Raumtemperatur langsam Stickstoff ab, während das Phenylazid-Addukt **2** erst oberhalb 130° zerfällt? Δ<sup>2</sup>-Triazoline pflegen umso leichter Stickstoff abzugeben, je stärker die stabilisierende Triazen-Mesomerie



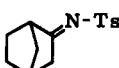
unterdrückt wird. Die Säureamid-Mesomerie bietet in **30** der Triazen-Mesomerie eine wirkungsvolle Konkurrenz. Der raschere Zerfall von **30** ist somit erwartet.

#### E. NORBORNE UND TOSYLAZID

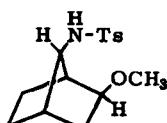
*p*-Toluolsulfonylazid reagierte rascher als Benzazid mit überschüssigem Norbornen, evtl. mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt; nach mehreren Stdn. bei Raumtemperatur war die Entwicklung eines Moläquiv. Stickstoff abgeschlossen. Das zu 97 % anfallende kristalline Rohprodukt enthielt 85–90 % **31** und 10–15 % **33**. Das Tosylimin **33** verriet sich im Gemisch durch seine kräftige infrarote C=N-Bande bei 1637/cm und wurde mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in das Derivat **9** des Norcamphers übergeführt.



31: R = Ts  
32: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SO<sub>2</sub>



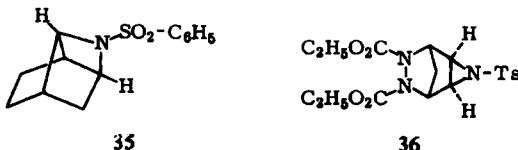
33



34

Das Hauptprodukt 31 ließ sich durch häufiges Umkristallisieren reinigen; auch die Entfernung von 33 aus dem Rohprodukt mit methanol. Kalilauge war geeignet. Das NMR-Spektrum von 31 (Tab. 2) zeigt die Symmetrieebene an und ist den oben besprochenen Spektren der Aziridine so ähnlich, daß kein Zweifel an der *exo*-Angliederung des *N*-Tosyl-aziridin-Ringes gemäß 31 wach wird.

Die säurekatalysierte Methanolysen von 31 erbrachte 78% eines Methyläther-tosylamids, in welchem wir 34 vermuten.

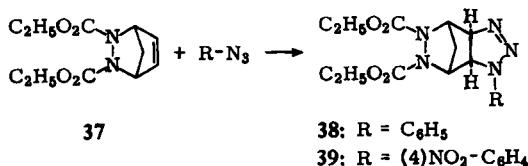


Seit unseren ersten Versuchen<sup>2)</sup> wurde die Konstitution des analogen Produkts aus Benzolsulfonylazid und Norbornen zum Gegenstand einer Kontroverse. Franz und Osuch<sup>27)</sup> gründeten die Formel 32 auf die NMR-Ähnlichkeit mit dem Epoxid 15. Der mehrstufige Abbau zu 7-Benzolsulfonamido-norbornan veranlaßte Zalkow und Oehlschlager<sup>28)</sup>, Struktur 35 zu postulieren. Offenbar war im Zuge des Abbaus eine Wagner-Meerwein-Umlagerung eingetreten. Der erstgenannten Arbeitsgruppe<sup>18)</sup> gelang nämlich die Überführung von 32 in 2-Benzolsulfonamido-norbornan. Auch die Benzolsulfonylierung von 14, von Zalkow und Mitarbb.<sup>26)</sup> ausgeführt, bestätigte 32.

Die gespannte Doppelbindung des 2.3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylesters (37) trat ebenfalls glatt mit Tosylazid zusammen. In dem zu 74% isolierten Produkt der  $N_2$ -Abgabe liegt vermutlich 36 vor.

#### F. LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT DER ADDITIONSGESCHWINDIGKEIT<sup>29)</sup>

Die Additionen des Phenyl- und 4-Nitro-phenylazids an 37 vollzogen sich mit mehr als 90-proz. Ausbeute, waren also für die kinetische Untersuchung geeignet. Wir verfolgten die Anlagerung durch Analyse des unverbrauchten Azids; das letztere wurde in entnommenen Proben mit alkalischem Arsenit reduziert<sup>30)</sup>, der Stickstoff volumetrisch bestimmt.



Die Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 3 zeigen nur geringe Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Wenngleich eine Tendenz zu steigenden Werten mit sinkender Solvenspolarität (Ausnahme: Pyridin) erkennbar ist, tritt eine lineare Korrelation des log k<sub>2</sub>

27) J. E. Franz und C. Osuch, Tetrahedron Letters [London] 1963, 837.

28) L. H. Zalkow und A. C. Oehlschlager, J. org. Chemistry 28, 3303 (1963).

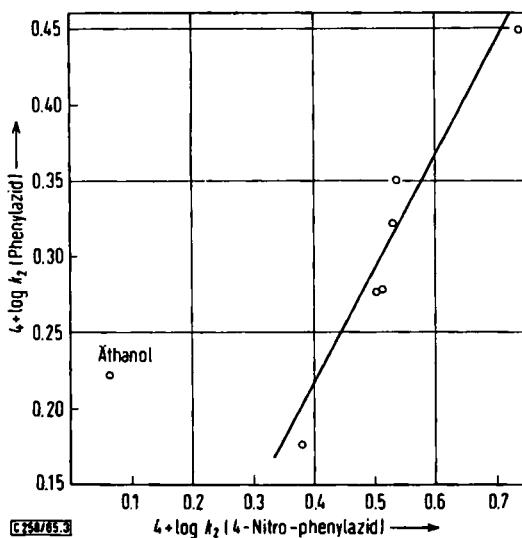
29) Vorveröffentlicht von R. Huisgen, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 357.

30) I. Ugi, H. Perlinger und L. Behringer, Chem. Ber. 91, 2330 (1958).

mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , mit  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)^{31}$  oder mit dem empirischen Solvensparameter  $E_{T26}^{32}$  nicht auf. Sieht man von den Daten für Äthanol ab, ergibt sich in Abbild. 3 eine leidlich lineare Beziehung, wenn die  $\log k_2$ -Werte des Phenyl- und Nitro-phenylazids gegeneinander aufgetragen werden.

Tab. 3. RG-Konstanten für die Addition des Phenyl- und 4-Nitro-phenylazids ( $0.143\text{ m}$ ) an 2.3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester ( $37, 0.286\text{ m}$ ) in verschiedenen Lösungsmitteln bei  $60.0^\circ$

Solvans	$10^4 k_2$ (l/Mol·sec) Phenylazid	$10^4 k_2$ (l/Mol·sec) Nitrophenylazid	$\epsilon$	$E_{T26}$
Acetonitril	1.50	2.38	37.5	41.4
Äthanol	1.67	1.16	24.3	46.9
Methoxyäthanol	1.89	3.20	17.2	45.0
Benzol	1.90	3.26	2.2	33.2
Dioxan	2.10	3.38	2.2	34.2
Pyridin	2.24	3.43	12.3	37.2
Cyclohexan	2.75	5.50	1.96	—



Abbild. 3. Additionskonstanten des Phenyl- und 4-Nitro-phenylazids an 37

Reaktionen zweier Dipolmoleküle A und B zeigen folgende Solvensabhängigkeit ihrer Geschwindigkeitskonstante<sup>31)</sup>:

$$\log k = \log k_0 - \frac{1}{kT} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_+^2}{r_+^3} \right)$$

31) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes, S. 419, McGraw-Hill Book Comp., New York 1941.

32) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).

Kein Lösungsmitteleinfluß ist zu erwarten, wenn gilt

$$\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} = \frac{\mu_+^2}{r_+^3}$$

Da die Wirkungsradien  $r$  bzw. die Molvolumina für die Aktivierungskonfiguration naturgemäß nicht zugänglich sind, haben wir vereinfachend die  $r^3$ -Werte mit den Molekulargewichten gleichgesetzt und unter Einsetzen der Dipolmomente der Komponenten  $\mu_A$  und  $\mu_B$  (Tab. 4) dasjenige des Übergangszustandes  $\mu_+$  berechnet.

Tab. 4. Dipolmomente  $\mu$  in Dioxan bei 25°.  $P_{2\infty}$  = Molpolarisation bei unendl. Verdünnung;  $\Delta\epsilon/\gamma_2$  = Steigung der Dielektrizitätskonstanten-Molenbruch-Funktion;  $\Delta d/\gamma_2$  = Steigung der Dichte-Molenbruch-Funktion;  $R_D$  = Molrefraktion bei der D-Linie, aus Inkrementen berechnet

Verbindung	$P_{2\infty}$	$\Delta\epsilon/\gamma_2$	$\Delta d/\gamma_2$	$R_D$	$\mu$
Ester 37	255	13.5	0.349	63	3.06 D
Phenylazid	85.0	3.68	0.075	35	1.56
4-Nitro-phenylazid	223	13.3	0.631	40	2.99
Addukt 38	313	16.0	0.815	96	3.26
Addukt 39	711	42.7	0.907	101	5.47

Unsere Dipolmomente des Phenylazids und 4-Nitro-phenylazids in Dioxan (Tab. 4) stimmen mit den in Benzol gemessenen Werten 1.55 bzw. 2.96 D<sup>33)</sup> sehr gut überein.

Die Bildung der Addukte 38 und 39 wäre demnach in der RG-Konstante solvens-unabhängig, wenn für die Dipolmomente der Übergangszustände gelten würde:

	$\mu_+$	$\mu$ (Addukt)
38	4.62	3.26
39	6.15	5.47

Aus der schwach inversen Abhängigkeit der RG-Konstante von der Solvenspolarität muß man schließen, daß die realen  $\mu_+$ -Werte hinter den oben berechneten etwas zurückbleiben. Es ergibt sich somit die wichtige Konsequenz, daß die Dipolmomente der Übergangszustände der Addition größtenteils mit denjenigen der Addukte übereinstimmen.

#### G. KINETIK UND MECHANISMUS

Schon eingangs wurde der große geschwindigkeitsmäßige Vorsprung der Phenylazid-Addition an die winkelgespannte Doppelbindung, verglichen mit der Addition an gewöhnliche Cycloolefine, erwähnt. Bei der Ermittlung der Daten der Tab. 5 diente die Extinktionssenkung der infraroten Azidbande der kinetischen Verfolgung. Die Hydrierungswärme des Norbornens ist um 6.0 kcal, die des Bicyclo[2.2.2]octens nur um 1.1 kcal größer<sup>8)</sup> als die des Cyclohexens. Der geringeren Winkelspannung des Bicyclo[2.2.2]octens entspricht ein Absinken der RG-Konstante der Phenylazid-Anlagerung auf 1/210 des Norbornen-Wertes.

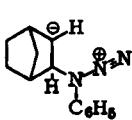
<sup>33)</sup> E. Bergmann und W. Schütz, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 389 (1932).

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Phenylazid-Addition an cyclische Olefine in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°

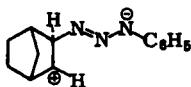
Dipolarophil	$10^7 k_2$ (l/Mol·sec)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Grad·Mol)
Cyclohexen	0.033	—	—
Bicyclo[2.2.2]octen	0.897	—	—
Cyclopenten	1.86	—	—
Addukt 18	80.9	—	—
Norbornen	188	15.2	-29 <sup>34)</sup>
Norbornadien	194	—	—

Es leuchtet ein, daß eine *Mehrzentrenaddition* des organischen Azids an Norbornen in der Geschwindigkeit mehr von der Spannungslösung profitiert als eine *zweistufige Addition*. Bei der Mehrzentrenaddition werden *beide* olefinischen Kohlenstoffatome gleichzeitig in  $sp^3$ -hybridisierte übergeführt, während der geschwindigkeitsbestimmende Primärschritt der Zweistufenreaktion nur von der Umwandlung *eines*  $sp^2$ - in ein  $sp^3$ -Zentrum profitiert<sup>35)</sup>.

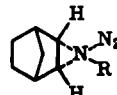
Aryl- und Alkylazide sind weder stark nucleophil noch stark elektrophil. Aus dem RG-determinierenden Primärakt hervorgehende Zwitterionen vom Typ 40 oder 41 sind daher a priori nicht sonderlich wahrscheinlich, wenngleich es an gelegentlichen Befürwortern<sup>36)</sup> nicht fehlte. Die Ladungskompensation der beiden Oktett-Grenzformeln der Azide hat niedrige Dipolmomente (Tab. 4) zur Folge. In den Zwitterionen 40 und 41 sind die Ladungszentren jeweils durch ein tetraedrisches Kohlenstoffatom getrennt und isoliert. Die Bildung von 40 oder 41 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Addition müßte daher von Polaritätszuwachs begleitet sein und sollte von der Solvenspolarität stark positiv beeinflußt werden. Das Gegenteil ist der Fall. Die Daten der Tab. 3 und die Dipolmomente der Übergangszustände befinden sich dagegen mit einem Mehrzentren-Mechanismus der 1.3-Dipolaren Cycloaddition im Einklang.



40



41



42

Bei der Cycloaddition wird also die Mehrung der Ladungstrennung vermieden. Der Mehrzentrenprozeß erfordert andererseits eine strenge Orientierung der Komponenten und muß mit einer ungünstigen Entropiebilanz erkauft werden. Tatsächlich beobachteten wir für die Anlagerung des Phenylazids an Norbornen eine große negative Aktivierungsentropie bei nur mäßigem Enthalpiebedarf (Tab. 5).

<sup>34)</sup> Vgl. die jüngst publizierten Eyring-Parameter in Essigester als Solvens: P. Scheiner, J. H. Schomaker, S. Deming, W. J. Libbey und G. P. Nowack, J. Amer. chem. Soc. 87, 306 (1965).

<sup>35)</sup> Allgemeine Diskussion der mechanistischen Alternative bei Cycloadditionen: R. Huisgen, Angew. Chem. 73, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633 (1963).

<sup>36)</sup> 40 wurde z. B. vorgeschlagen von G. Wittig und L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 (1956).

Bei der Reaktion der *Arylsulfonylazide* mit Norbornen und seinen Derivaten tritt als zusätzliche Frage auf: Erfolgt auch die Bildung der Aziridine 31 und 32 über das Azid-Addukt, also das  $\Delta^2$ -Triazolin? Die Möglichkeit einer primären Stickstoffabgabe des Acylazids zum Acyl-azien, dem Abkömmling des einbindigen Stickstoffs, und dessen Cycloaddition an die Doppelbindung<sup>27,37)</sup>, ist leicht auszuschließen. Die durch Norbornen induzierte Stickstoffentwicklung ist viel rascher als die beim Eigenzerrfall der Acylazide beobachtete; die N<sub>2</sub>-Abgabe muß also mit der Reaktion mit Norbornen gekoppelt sein.

Der für die Benzolsulfonylazid-Umsetzung von Franz, Osuch und Dietrich<sup>18)</sup> vorgeschlagene Übergangszustand 42 bietet eine interessante Parallele zum Mechanismus der Epoxydation mit Persäuren. Dem wurde schon entgegengehalten<sup>38)</sup>, daß sich die Epoxydation des Norbornadiens mit geringerer Stereospezifität (13% *endo*-Oxid)<sup>39)</sup> vollzieht als die der Azide.

Es scheint uns dieser abweichenden Mechanismen gar nicht zu bedürfen. Schon S. 4000 wurde der Zusammenhang von  $\Delta^2$ -Triazolin-Stabilität und der Natur des N-Substituenten klargelegt. Daß *N*-Benzolsulfonyl- $\Delta^2$ -triazoline noch rascher Stickstoff abgeben als die mit NMR nachgewiesene *N*-Benzoyl-Verbindung 30, kann nicht wundernehmen. Wie erwartet, sind übrigens die Cycloaddukte des Tosylazids an CC-Dreifachbindungen stabil<sup>40)</sup>. Es spricht demnach nichts gegen einen einheitlichen Mechanismus aller oben besprochenen Cycloadditionen organischer Azide.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung des Arbeitsprogrammes. Herrn Prof. C. A. Grob, Basel, sei auch hier für die freundliche Überlassung von Bicycloocten, dem Central Research Department der Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), für die von Norbornen aufrichtig gedankt. Herrn H. Huber gilt unser Dank für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Ausführung der Mikroanalysen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Norbornen und Arylazide*

**Phenylazid-Addukt 2:** Ein bei 85–93° schmelzendes Rohprodukt wurde mit 99% Ausbeute nach mehrtg. Aufbewahren von 22 mMol *Phenylazid* und 63 mMol *Norbornen* in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur erhalten. Ein Versuch mit je 20.0 mMol der Komponenten in 10 ccm Benzol erbrachte nach 48 Stdn. bei 20° und Umlösen aus Äther 3.81 g **2** (89%) mit Schmp. 97–98°. Aus Petroläther farblose, bei 100–101° schmelzende Nadeln (Lit.-Schmp.<sup>41)</sup>: 101–102°).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (213.3) Ber. C 73.21 H 7.09 N 19.70 Gef. C 73.20 H 7.02 N 19.42

**4-Tolylazid-Addukt 3:** Farblose Tafeln aus Cyclohexan mit Schmp. 76–76.5° (Lit.-Schmp.<sup>34)</sup>: 79–80°).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (227.3) Ber. C 73.97 H 7.54 N 18.49 Gef. C 74.22 H 7.69 N 18.05

<sup>37)</sup> L. H. Zalkow und C. D. Kennedy, J. org. Chemistry **28**, 3309 (1963).

<sup>38)</sup> A. C. Oehlschlager und L. H. Zalkow, Chem. Commun. [London] **1965**, 70.

<sup>39)</sup> J. T. Lumb und G. H. Witham, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1189.

<sup>40)</sup> R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 4014 (1965), nachstehend.

<sup>41)</sup> G. Komppa und S. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **512**, 172 (1934).

**3-Chlor-phenylazid-Addukt 4:** Aus der Lösung von je 20.0 mMol der Komponenten in 5 ccm Cyclohexan kristallisierten in 5 Tagen 2.70 g farblose Prismen (55%) aus, die nach Umlösen aus Cyclohexan bei 93–94° schmolzen.



**4-Chlor-phenylazid-Addukt 5:** Analog 65% Nadeln aus Cyclohexan mit Schmp. 95.5–96.5°.



**4-Nitro-phenylazid-Addukt 6<sup>42)</sup>:** Schmp. 169° (Zers.) (Lit.-Schmp.<sup>34)</sup>: 164–165°.

**Benzylazid-Addukt 7:** Aus Cyclohexan seidige Nadeln mit Schmp. 74–75°. Ausb. 73%.



### Thermolyse und Photolyse der Norbornen-Azid-Addukte

**Thermolyse von 2:** 2.15 g 2 (10.1 mMol) entwickelten bei 3 stdg. Erhitzen ohne Solvens im 160–170°-Bad 260 ccm (103%) Stickstoff. Bei 85–93°(Bad)/0.003 Torr gingen 1.65 g (89%) farbloses Öl über. Das IR-Spektrum zeigte die C=N-Bande von 8 bei 1680/cm an. Das Gaschromatogramm (Apiezon L auf Kieselgur bei 210°) wies auf 3 Komponenten im Verhältnis 5:2:1.

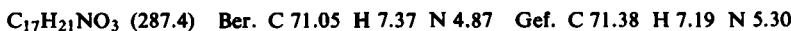


1.27 g Destillat wurden mit 10 ccm 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt und nach Erkalten mit Äther ausgezogen. Der Extrakt ergab beim Schütteln mit 1.0 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in alkoholisch-wässriger Schwefelsäure 535 mg (27%) *Norcampher-[2,4-dinitro-phenylhydrazone] (9)*: Aus Äthanol orangefarbene, bei 128–129° schmelzende Nadeln (Lit.-Schmp.<sup>43)</sup>: 129.5–130.5°), identisch mit authent. Präparat.

Die obige 2n schwefelsaure Lösung wurde mit Ammoniak/Äther aufgearbeitet. Der Ätherrückstand gab bei 125–130°(Bad)/0.003 Torr 0.77 g (55%) Öl, das glasig erstarrte. Vermutlich handelt es sich um das aus 10 hervorgegangene 7-Anilino-2-hydroxy-norbornan.



Das daraus mit Acetanhydrid erhaltene *Diacetyl-Derivat* schmolz nach Umlösen aus Äther/Petroläther bei 93–94°. IR (KBr): Amid I 1660, Ester-CO 1732/cm.



**Photolyse von 2:** 1.06 g 2 (4.97 mMol) wurden in 180 ccm Cyclohexan im wassergekühlten Quarzgefäß mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) bestrahlt, wobei in 1 Stde. 125 ccm, in 3 Stdn. 129 ccm N<sub>2</sub> (100%) austraten. Die Rückstände dreier Versuche wurden gemeinsam destilliert und erbrachten 2.61 g (95%) 3-Phenyl-3-azatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan (10) als farbloses Öl mit Sdp.0.006 90°. Dieses erstarrte nach längerem Aufbewahren und zeigte Schmp. 23–24°. Das Signal des Gaschromatogramms (Bedingungen wie oben), von einer langsamer wandernden, <1% betragenden Verunreinigung begleitet, stimmte mit dem des Hauptprodukts der Thermolyse überein. Das IR-Spektrum (Film) ist frei im NH- und C=N-Gebiet; Aromatenbanden bei 1599 und 1492/cm stark; Phenyl-CH-Wagging 691 und 760/cm.



**Photolyse von 3:** Die wie oben vorgenommene Bestrahlung von 5.00 mMol bei 20° ergab 100% N<sub>2</sub> und 915 mg farbloses, bei 95–102° (Bad)/0.002 Torr übergehendes Öl, das kristallin

<sup>42)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, J. M. Vernon und R. Kunz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>43)</sup> H. Kwart und L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4072 (1954).

erstarre; Ausb. 92%. Das *N-(p-Tolyl)-aziridin* 11 kam aus Petroläther in Tafeln mit Schmp. 55–56°.

**NMR** (Tab. 2): Aromat. Protonen als symm. Quadruplett bei 3.04 τ, CH<sub>3</sub> bei 7.77 τ.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N (199.3) Ber. C 84.37 H 8.60 N 7.03 Gef. C 84.54 H 8.65 N 7.17

**Photolyse von 4:** 1.24 g (5.01 mMol) in 150 ccm Cyclohexan entwickelten in 3.5 Stdn. 98% N<sub>2</sub> und lieferten 1.01 g (92%) *N-(3-Chlor-phenyl)-aziridin* 12 als farbloses Öl mit Sdp.<sub>0.001</sub> 93–98° (Bad) und n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5813. Erstarre beim Aufbewahren zu Kristallen mit Schmp. 39–40°.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ClN (219.7) Ber. C 71.07 H 6.42 N 6.38 Gef. C 70.91 H 6.30 N 6.33

**Versuch der Photolyse von 6:** Die Nitroverbindung 6, da zu wenig löslich in Cyclohexan, wurde in Benzol bestrahlt. Die Lösung färbte sich rasch dunkel; nach 12 Stdn. kam die Stickstoffentwicklung mit 13% zum Erliegen.

**Thermolyse von 7:** Nach 5 Stdn. bei 170–180° war die Stickstoffabgabe abgeschlossen. Die Destillation bei 80–120°(Bad)/0.001 Torr brachte 81% farbloses Öl mit C=N-Bande bei 1670/cm. Das Gaschromatogramm (Apiezon L auf Kieselgur, 210°) verriet mindestens 4 Komponenten.

**Photolyse von 7:** Nach 6stdg. Bestrahlung von 3.00 g 7 (13.2 mMol) in 160 ccm Cyclohexan erhielt man bei 120°/0.005 Torr 2.30 g (88%) farbloses, öliges *N-Benzyl-aziridin* 13. Die Gaschromatographie (Bedingungen wie oben) zeigte nur Spurenverunreinigungen an. Während die benzylständigen Protonen von 7 ein AB-Spektrum aufweisen, tritt im NMR-Spektrum von 13 (Tab. 2) ein 2 Protonen entsprechendes Singulett bei 6.65 τ auf.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N (199.3) Ber. C 84.37 H 8.60 N 7.03 Gef. C 84.59 H 8.83 N 7.06

### Norbornadien und Arylazide

**Phenylazid-Bisaddukt 16:** Die Umsetzung von 0.92 g (10 mMol) *Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)* und 10.0 ccm *Phenylazid* (92 mMol) in 5 ccm Methanol vollzog sich bei Raumtemperatur in 16 Stdn. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und aus Dimethylformamid umgelöst: 3.16 g (96%) *1,5-Diphenyl-4,8-methano-3a,4,4a,7a,8,8a-hexahydro-benzo[1,2-d:4,5-d']bistriazol* (16) mit Schmp. 236–238° (Zers.).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub> (330.4) Ber. C 69.07 H 5.49 N 25.44 Gef. C 68.56 H 5.59 N 25.13

Die Lösung von 65 mMol *Bicycloheptadien* und 59 mMol *Phenylazid* in 30 ccm Benzol schied bei einer 30° nicht überschreitenden Temp. in 5 Tagen 2.99 g 16 (31%) ab.

**1-Phenyl-4,7-methano-3a,4,4,7,7a-tetrahydro-benzotriazol (18):** 2.16 g *Phenylazid* (18.1 mMol) und 11.0 ccm *Norbornadien* (108 mMol) erbrachten in 3 Tagen bei Raumtemperatur 110 mg (3.7%) 16 mit Zers.-P. 220–230°. Das Hauptprodukt 18 blieb nach Abziehen überschüss. Norbornadiens ölig. Bei der Hochvak.-Dest. aus dem 90–100°-Bad vollzog sich die Spaltung. Das erstarrende Destillat lieferte aus Äther/Petroläther 1.82 g (69%) *1-Phenyl-1,2,3-triazol* (19) in farblosen, bei 53–55° schmelzenden Nadeln, ohne Depression im Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (145.2) Ber. N 28.95 Gef. N 28.56 Mol.-Gew. 144 (kryoskop. in Benzol)

In der Kühlzelle (–80°) zwischen Pumpe und Dest.-Apparatur hatte sich das *Cyclopentadien* gesammelt. Dieses wurde mit 1.6 g frisch destilliertem *Maleinsäureanhydrid* in 10 ccm Benzol 12 Stdn. bei 20° zur Reaktion gebracht. Nach Abziehen von Solvens und Dienophil bis 90° (Bad)/0.4 Torr blieben 1.89 g (58%) mit Schmp. 161–164° zurück; nach Umlösen aus Benzol/Petroläther schmolzen die farblosen Nadeln des *Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-endo-dicarbonsäure-*

(5.6)-anhydrids bei 164–165° (Lit.-Schmp.<sup>44)</sup>: 164–165°); IR-Spektrum und Misch-Schmp. bewiesen die Identität.

*1-[4-Nitro-phenyl]-4.7-methano-3a.4.7.7a-tetrahydro-benzotriazol* (**20**)<sup>45)</sup>: Versetzte man die Lösung von 9.60 g *4-Nitro-phenylazid* (58.5 mMol) in 45 ccm Benzol mit 6.00 g *Norbornadien* (65.0 mMol), so begann nach kurzer Zeit die Kristallabscheidung. Nach 5 Tagen isolierte man 14.49 g (97%) mit Zers.-P. 145–146°. Aus Dimethylformamid oder viel Essigester blaßgelbe Nadeln, die sich bei 145–146° unter Rotfärbung zersetzen.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (256.3) Ber. C 60.93 H 4.72 N 21.87 Gef. C 60.86 H 4.99 N 21.35

**NMR-Spektrum von 20** (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen in Dubletts (mit Feinstruktur) bei 1.75 und 2.64 τ mit J = 9.6 Hz. Die beiden Vinylprotonen treten als schlecht aufgelöstes Triplet bei 3.72 τ mit J = 2.6 Hz auf. Die Dubletts der *endo*-Protonen in 3a- und 7a-Position bei 4.96 und 5.95 τ mit 9.0 Hz sind, mit denen von **6** verglichen, um 0.3 τ nach tieferem Feld verschoben; Brückenkopf-Singulets bei 6.48 und 6.66 τ. Die Dubletts (mit angedeuteter Feinaufspaltung) des AB-Spektrums der Methylengruppe in 8-Stellung finden sich bei 8.36 und 8.79 τ mit J = 9.5 Hz.

### Norbornen und Benzazid

*3-Benzoyl-3-aza-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4-exo</sup>]octan* (**21**): 5.50 g *Benzazid* und 9.42 g (100 mMol) *Norbornen* wurden im 40°-Bad erwärmt. Die mit dem Nitrometer verfolgte N<sub>2</sub>-Entwicklung begann nach 3 Stdn. und zog sich über mehrere Tage hin; auch nach Abschneiden der Induktionsperiode folgte sie nicht dem Gesetz der 1. Ordnung. Nach 4 Tagen wurden weitere 5.50 g *Benzazid* (zus. 74.8 mMol) zugesetzt. Nach 9 Tagen erreichte die N<sub>2</sub>-Freisetzung mit 1.0 Äquiv. den Abschluß. Nach Entfernung von überschüss. Norbornen und etwas *Phenylisocyanat* gingen 14.7 g **21** (92%) bei 110–125°/0.001 Torr als farbloses, viskoses Öl mit n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.5718 über. Das erneut destillierte **21** wurde analysiert.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO (213.3) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 78.48 H 7.18 N 6.79

IR (Film) von **21**: C=O 1668 (st), Aromatenbanden 1602 und 1494 schwach; aromat. CH-Wagging 708 und 745/cm.

*Nachweis des 1-Benzoyl-4.7-methano-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-benzotriazols* (**30**) als Zwischenstufe: 1.821 g *Benzazid* (12.4 mMol) und 53.9 mg *Anisol* wurden in 5.00 g *Norbornen* (53.2 mMol) gelöst und mit CCl<sub>4</sub> auf 10.0 ccm aufgefüllt. Je eine Probe davon wurde im NMR-Proberöhrchen bei 25 bzw. 40.3° aufbewahrt. In periodischen Abständen wurde das NMR-Spektrum bei 5.5–6.5 τ gemessen. Der Flächenvergleich des Dubletts bei 5.64 τ (*endo*-Proton 3a) mit dem Singulett des Anisols bei 6.38 τ (3 Protonen) gestattete die Berechnung der Konzentration von **30**. Das Passieren eines Maximums (S. 4000) entsprach der Erwartung für einen Zwischenstoff in einem System von Folgereaktionen. Im IR-Spektrum gehörte eine Bande bei 948/cm dem Zwischenstoff **30** an.

Zur Prüfung, ob die N<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Triazolin **30** über eine abfangbare Zwischenstufe abläuft, brachten wir 2.94 g *Benzazid* (20 mMol) mit 40 mMol *Norbornen* in 12 g *Phenylisocyanat* **6** Tage bei 40° zur Reaktion. Nach Abdestillieren des überschüss. Olefins und Isocyanats gingen bei 115°(Bad)/0.001 Torr 3.35 g (79 %) mit n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.5723 über; das IR-Spektrum war mit dem von **21** identisch. Im Rückstand fand sich *Triphenyl-isocyanurat*, das nach Um-

<sup>44)</sup> O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928).

<sup>45)</sup> Versuche von Dr. R. Fleischmann, München 1958.

lösen aus Äthanol bei 279° schmolz und durch Misch-Schmp. sowie Elementaranalyse identifiziert wurde.

*3-[4-Nitro-benzoyl]-3-aza-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4-exo</sup>]octan* (22): 3.86 g *4-Nitro-benzazid* (20.1 mMol) und 40.0 mMol *Norbornen* wurden in 10 ccm Benzol 120 Stdn. auf 40° erwärmt. Abziehen flüchtigen Materials bis 50°/0.01 Torr und Digerieren mit Äther hinterließen 3.75 g (72%) mit Schmp. 115–118°. Die aus Cyclohexan und aus Methanol umgelösten blaßgelben Tafeln schmolzen bei 123–125°. Die Hydrolyse mit methanol. KOH ergab 94% *4-Nitrobenzoësäure*.

IR (KBr) von 22: C=O 1665/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (258.3) Ber. C 65.10 H 5.46 N 10.85 Gef. C 65.13 H 5.57 N 10.84

*Reduktion von 21 zu 13:* 2.13 g *N-Benzoyl-aziridin* 21 (10.0 mMol) wurden mit 1.15 g LiAlH<sub>4</sub> (ca. 30 mMol) in 30 ccm absol. Äther 4 Stdn. gekocht; Aufarbeitung durch Zutropfen gesätt. währ. Ammoniumchloridlösung. Der Rückstand der Ätherphase ging bei 90–100°(Bad)/0.002 Torr über: 1.45 g (73%) *N-Benzyl-aziridin* 13. Das IR-Spektrum bestätigte die Identität mit dem Photolyseprodukt von S. 4007. Das Gaschromatogramm zeigte eine etwa 1% betragende Verunreinigung an.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N (199.3) Ber. N 7.03 Gef. N 7.15

### 2-*Phenyl*-4,7-methano-3a,4,5,6,7a-hexahydro-benzoxazol (23)

a) Das *N-Benzoyl-aziridin* 21 lagerte sich bei der Destillation bei 320–330° um. Das quantitativ erhaltene, blaßgelbe Öl war nach Rektifikation bei 110–115°(Bad)/0.001 Torr farblos und zeigte  $n_D^{25}$  1.5717.

IR (Film): Scharfe starke C=N-Bande bei 1647; schwache Aromatenbanden bei 1498, 1583 und 1604; starke Banden, z T. wohl C–N und C–O, bei 982, 1024, 1065, 1326, 1354 und 1432; aromat. CH-Wagging 693 und 757/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>; vgl. S. 3998): Stark gegliedertes Phenylspektrum mit 2 Protonen um 2.1 und 3 Protonen um 2.6 τ; Brückenkopf-H als verbreitetes Singulett bei 7.58 τ.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO (213.3) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 79.05 H 7.29 N 6.50

b) Behandelte man 21 mit äther. HCl bei 20°, so schied sich ein farbloses, wasserlösliches Salz aus: 20% *23-Hydrochlorid*. Die mit NaOH/Äther freigesetzte Base erwies sich nach Hochvak.-Dest. mit obigem Präparat identisch.

c) Die äthanol. Lösung von 21 ergab mit 30 Mol-% *Pikrinsäure* 24%, mit 110 Mol-% Pikrinsäure 38% des gelben, bei 179–181° schmelzenden *23-Pikrats*; in Benzol mit 110 Mol-% Pikrinsäure 28% des gleichen Pikrats. Die Zerlegung mit Ammoniak/Chloroform führte zum *Oxazolin* 23.

*3exo-Amino-2exo-hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan* (25): 2.0 g 23 wurden mit 5 g KOH in 20 ccm Äthoxyäthanol 6 Stdn. rückfließend gekocht, wobei sich *Kaliumbenzoat* abschied. Zusammen mit dem Solvens wurde das flüchtige Amin abdestilliert; mit zusätzlichen 2 mal 10 ccm Äthoxyäthanol wurde der Rest übergetrieben. Die mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisierten Destillate wurden i. Hochvak. zur Trockne gebracht. Die Hälfte der mit NaOH/Äther freigesetzten Base 25 wurde mit *Acetanhydrid*, die zweite Hälfte mit *Benzoylchlorid/Pyridin* umgesetzt.

Die *Diacetyl-Verbindung* 26 kristallisierte nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol/Essigester in farblosen, verfilzten Nadeln mit Schmp. 175–176°.

IR (KBr): NH assoz. 3300, Amid I 1648, Amid II 1549, Estercarbonyl 1733, C—O 1241/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, vgl. S. 3999): Brückenkopf-Wasserstoffe als breites Singulett bei 7.80 τ; Methylen signale bei 7.93 und 8.03 τ, CH<sub>2</sub>-7 bei 8.71 τ.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (211.3) Ber. C 62.54 H 8.11 N 6.63 Gef. C 62.88 H 8.13 N 6.82

Das *Dibenzoyl-Derivat* 28 kam aus Essigester als bei 178—179° schmelzender Nadelfilz.

IR (KBr): NH assoz. 3295, Estercarbonyl 1716, Amid I 1642, Amid II 1553/cm.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (335.4) Ber. C 75.20 H 6.31 N 4.18 Gef. C 75.11 H 6.35 N 4.03

Die gleiche Verbindung 28 wurde auch unmittelbar aus dem *Oxazolin* 23 und *Benzoylchlorid/Pyridin* bei 20° mit Hydrolyse nach 1 Stde. erhalten.

*3 exo-Benzamino-2 exo-hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan* (27): 1.0 g 23 wurde mit 1 g KOH in 8 ccm *Methanol* und 2 ccm *Wasser* 10 Stdn. gekocht. Die übliche Aufarbeitung und Umlösen aus Essigester erbrachte farblose, bei 114.5° schmelzende Kristalle.

IR (KBr): Der breiten Bande des assoz. NH bei 3270 sitzt die OH-Bande als Schulter bei 3370 auf; Amid I 1637, Amid II 1520/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06 Gef. C 73.02 H 7.39 N 6.12

*3 exo-Benzamino-2 endo-phenylmercapto-bicyclo[2.2.1]heptan* (29)<sup>25)</sup>: Die Lösung von 0.1 g Kalium in 20 ccm wasserfreiem tert.-Butylalkohol wurde mit 15 mMol *Thiophenol* und 2.13 g 21 (10.0 mMol) 24 Stdn. gekocht und mit Wasser/Äther aufgearbeitet. Digerieren des Öls mit Ligroin gab 1.00 g farblose Blättchen (31%), die nach Umkristallisation aus *Methanol* (—30°) bei 152—153.5° schmolzen.

IR (KBr): NH 3240, C=O 1640/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): NH 3.46 τ (Dublett); *exo-H* in 2-Position als breites Triplet bei 6.17 τ; 3-*endo-H* 6.64 τ (Triplet); Brückenkopf-H in 1- und 4-Stellung als breites Singulett bei 7.65 τ.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NOS (323.4) Ber. C 74.28 H 6.54 N 4.33 Gef. C 74.06 H 6.63 N 4.05

### Tosylazid und gespannte Doppelbindungen

*Tosylazid*: Die Vorschrift von *Curtius* und *Kraemer*<sup>46)</sup> wurde modifiziert: 345 g *p-Toluolsulfonchlorid* (1.81 Mol) löste man in 1.5 l Aceton und ließ bei 0° 120 g *Natriumazid* (1.84 Mol) in 300 ccm Wasser unter Röhren langsam einfließen. Nach 2 stdg. Röhren wurde mit 3 l Eiswasser gefällt. Zur Reinigung wurde 3 mal in 500 ccm Aceton aufgenommen und bei —10° durch langsames Zufüllen von 1 l Eiswasser kristallisiert: 320 g (90%) mit Schmp. 21—22° (Lit.-Schmp.<sup>46)</sup>: 22°). In kleinen Mengen unzersetzt bei 110—115°/0.001 Torr destillierbar.

*3-Tosyl-3-aza-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4-exo</sup>]octan* (31): 3.94 g *Tosylazid* (20.0 mMol) wurden in 28 mMol *Norbornen* und 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff eingetragen, wobei das Reaktionsgefäß in kaltes Wasser eingestellt wurde; nach 24 Stdn. war 1.0 Moläquiv. N<sub>2</sub> freigesetzt. Abdampfen bis 100°/11 Torr hinterließ 5.10 g kristallinen, bei 97—108° schmelzenden Rückstand (97% roh). Auch nach Umlösen aus Cyclohexan verriet sich die Beimengung von 33 noch in der IR-Bande bei 1637/cm. Wiederholtes Umlösen, 5 mal aus Äthanol und 2 mal aus CCl<sub>4</sub>, führte zu farblosen Nadeln von 31 mit Schmp. 121—124°.

Eine weniger verlustreiche Reinigung bot 1 stdg. Kochen mit 5-proz. methanol. KOH; dabei wurden als saures Produkt 9% *Tosylamid* mit Schmp. 125° und als bei 91°/9 Torr sieden-

<sup>46)</sup> Th. Curtius und G. Kraemer, J. prakt. Chem. [2] 125, 303 (1930); vgl. auch W. v. E. Doering und C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953).

des Neutralprodukt 6% *Norcampher* mit Schmp. 92° (Lit.-Schmp.<sup>47)</sup>: 92–93° erhalten; beides ging aus 33 hervor. Zu 88% kristallisierte 31 aus Cyclohexan in bei 118° schmelzenden Nadeln; nach Umlösen Schmp. 124–125°.

IR (KBr): Aromatenbanden 1491 und 1596 (mittel); SO<sub>2</sub> 1160 und 1320/cm (stark).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, vgl. Tab. 2): Aromat. Protonen als Dubletts bei 2.07 und 2.58 τ mit J = 8.3 Hz; CH<sub>3</sub> 7.53 τ.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (263.4) Ber. C 63.83 H 6.51 N 5.32 Gef. C 63.92 H 6.54 N 5.28

Das Rohprodukt lieferte mit schwefelsaurem 2,4-*Dinitro-phenylhydrazin* in wäßrigem Alkohol 10% gelbes, durch Misch-Schmp. identifiziertes 9 mit Schmp. 128–129°. 9 dürfte wohl ein Maß für den Gehalt des Rohproduktes an 33 bieten.

*Methanolyse von 31:* 10.0 mMol 31 (roh) wurden mit 20 ccm Methanol und 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Std. rückfließend gekocht. Wir isolierten neben *Norcampher* 2.30 g (78%) farbloses 34 (oder Stellungsisomeres), das bei 150–160°(Bad)/0.001 Torr destillierte; Schmp. 86° (Äther).

IR (KBr): SO<sub>2</sub> 1161, 1323 und 1344/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S (295.4) Ber. C 60.99 H 7.17 N 4.74 Gef. C 60.89 H 7.25 N 4.79

3-*Tosyl-3.6.7-triaza-tricyclo[3.2.1.0<sup>2.4-exo</sup>]octan-dicarbonsäure-(6.7)-diäthylester* (36): Wir ließen 3.94 g *Tosylazid* (20.0 mMol) und 4.80 g 37<sup>48)</sup> (20.0 mMol) in 5 ccm Essigester 2 Tage bei Raumtemperatur (Wasserkühlung) und 5 Tage bei 40° reagieren. Nach Entfernung des Solvens wurde mit Äther digeriert: 6.06 g (74%) farbloses, bei 129–131° schmelzendes 36; nach Umlösen aus Xylo/Ligroin Schmp. 132–133°.

IR (KBr): Kräftige Doppelbande bei 1712 und 1742 für C=O; SO<sub>2</sub> 1164 und 1333/cm.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S (409.5) Ber. C 52.80 H 5.66 N 10.26 Gef. C 53.22 H 5.71 N 9.97

### Lösungsmitteneinfluß auf Additionsgeschwindigkeit

*Addukt 38:* Aus je 30 mMol 37 und *Phenylazid* in 30 ccm Benzol in 4 Tagen bei 20° 96% kristallines Rohaddukt; nach mehrfachem Umlösen aus Aceton/Cyclohexan Schmp. 126° (Lit.-Schmp.<sup>7a)</sup>: 126°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5,6-diaza-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-benzotriazol-dicarbonsäure-(5,6)-diäthylester (39)<sup>45)</sup>: 4.00 g 4-Nitro-phenylazid (24.4 mMol) und 5.80 g 37 (24.1 mMol) wurden in 15 ccm Benzol 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Zusatz von Petroläther und nach 15 Std. bei 5° war die Kristallisation vollständig: 8.95 g (92%) blaßgelbes Addukt 39, dessen Schmp. 165–166° (Zers.) sich beim Umlösen aus Essigester nicht mehr änderte.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (404.4) Ber. C 50.49 H 4.99 N 20.78 Gef. C 50.64 H 4.95 N 20.97

### Ausführung der kinetischen Versuche

In einem 100-ccm-Meßkolben wurden 20.0 mMol 37 in 50 ccm Solvens auf 60.0° thermostasiert (Volumenkorrig. berücksichtigt). Zur Zeit Null ließen wir 20 ccm einer ebenfalls thermostasierten Lösung von 25.0 mMol *Arylazid* in 50 ccm Solvens durch eine vorgewärmede Pipette einfließen; der Zusatz entsprach 10.0 mMol Azid. Zu definierten Zeiten wurden mit

<sup>47)</sup> H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1209 (1960).

<sup>48)</sup> O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 (1925).

Inaltera-Spritzen mit langer Injektionsnadel 5.0-ccm-Proben zur Konzentrationsbestimmung entnommen. Das Probevolumen war mit  $\pm 0.5\%$  reproduzierbar.

Die Analyse des unverbrauchten Azids erfolgte in 25-ccm-Langhalskolben, die über einen Hahn mit Gummistopfen mit durchstechbarer Membran verschlossen waren und seitlich ein Gasableitungsrohr trugen, das über eine englumige Schlauchverbindung zu einem ummantelten 25-ccm-Nitrometer führte. Die Körbchen, die jeweils 15 ccm einer Lösung von 30 g *Arsentrioxid* und 80 g KOH in 150 ccm 50-proz. Methoxyäthanol enthielten, und die Nitrometer wurden durch Thermostatenwasser auf 20.0° gehalten. Nach Einbringen der 5-ccm-Probe wurde durch Schütteln die Gasretention gebrochen und der Kontakt zwischen nicht völlig mischbaren Lösungsmittelsystemen hergestellt. Die Volumenänderung durch Einbringen der Probe und Mischen verschiedener Lösungsmittel wurde durch Blindproben ohne Azid ermittelt. Die N<sub>2</sub>-Entbindung aus 4-Nitro-phenylazid war nach 3—6 Min. abgeschlossen, die aus Phenylazid erforderte 5—30 Min., je nach Mischbarkeit. Die Nitrometer-Ablesung erfolgte nach kräftigem Schütteln; die Volumina wurden nach Druckschwankungen im Verlauf der Messung korrigiert.

Bei der Bildung von 39 wurde nach Austreibung des Azidstickstoffs, etwa nach 8—10 Min., eine langsame Weiterreaktion unter Gasentwicklung beobachtet. Die Störreaktion, für die wir das Addukt 39 verantwortlich machen, konnte leicht von der Stickstoffabgabe des Azids separiert werden; nur in Alkoholen als Lösungsmittel traten Schwierigkeiten auf.

Die sich auf je 10 Konzentrationsbestimmungen gründenden kinetischen Versuche wurden doppelt ausgeführt; die graphisch mit Hilfe des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes der 2. Ordnung ermittelten RG-Konstanten wichen um max. 5% ab. In wenigen Fällen setzte während des Versuchs die Kristallisation des Addukts ein; eine Beeinflussung der Werte war nicht feststellbar. Abbild. 4 gibt einige Beispiele wieder.

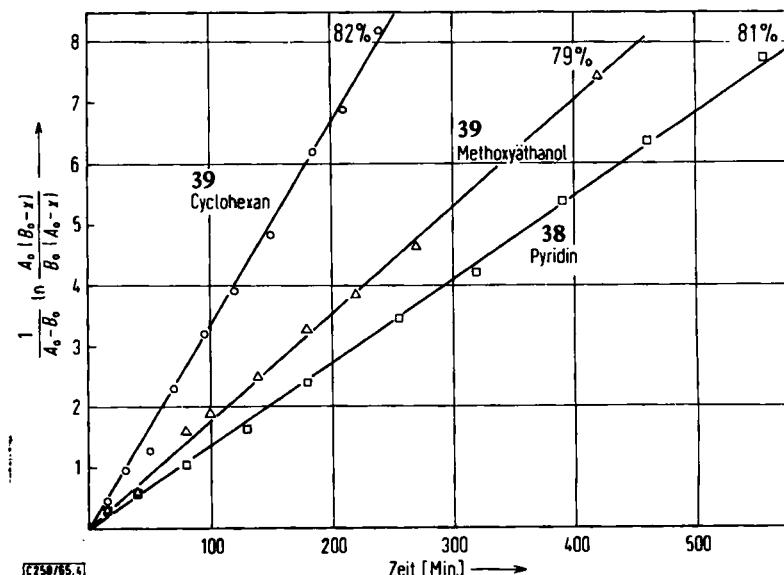


Abbildung 4. Kinetik der Bildung von 38 und 39 in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Prozentzahlen geben den Umsatz beim letzten Meßpunkt wieder

*Bestimmung der Dipolmomente*

Apparatur und Messung der Dielektrizitätskonstante, Dichtemessung und Auswertung folgten der früheren Beschreibung<sup>49)</sup>. Das Dioxan wurde mit konz. Salzsäure gekocht, mit KOH geröhrt, über Natrium gekocht und feinfraktioniert;  $\epsilon = 2.209$ ,  $d = 1.0268$  bei  $25^\circ$ .

*Kinetik der Phenylazid-Addition an Cycloolefine*

Die Methode, die sich auf die Extinktionsabnahme der asymm. Strettschwingung des Azidsystems (im Phenylazid bei  $2126/\text{cm}$  in Tetrachlorkohlenstoff) gründet, wird demnächst im Zusammenhang mit einem größeren kinetischen Material<sup>4)</sup> beschrieben werden. Beim Cyclohexen ist übrigens das Phenylazid-Addukt nicht bekannt; nur die „N<sub>4</sub>-Körper“-Bildung<sup>7b)</sup> bei  $100^\circ$  wurde beschrieben. Hier wird allerdings auch die Grenze der kinetischen Methode erreicht; im System Phenylazid ( $0.408\text{ m}$ ) + Cyclohexen ( $2.80\text{ m}$ ) in Tetrachlorkohlenstoff betrug der Umsatz nach 13 Monaten bei  $25^\circ$  nur 13%.

<sup>49)</sup> R. Huisgen und H. Walz, Chem. Ber. **89**, 2616 (1956).