

Darstellung und thermisches Verhalten von Azidocyclopropanen¹⁾

Joachim Harnisch²⁾ und Günter Szeimies*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 7. März 1979

Die Synthese von Azidocyclopropanen gelang mit unterschiedlichem Erfolg durch Stickstoffübertragung von *p*-Toluolsulfonylazid auf Cyclopropylamin-Anionen und durch Carben- bzw. Carbenoid-Addition an Vinylazide. Die Thermolyse der Cyclopropylazide führte zu Carbonytrilen, Olefinen und Δ^1 -Azetinen, die in einigen Fällen isoliert und charakterisiert werden konnten. An einigen ausgewählten Beispielen wurde gezeigt, daß dieser Heterocyclus sich reduzieren und oxidieren läßt und daß er mit Silbersalzen lockere Additionskomplexe bildet.

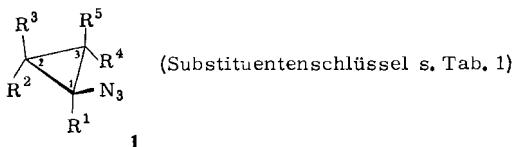
Synthesis and Thermal Behavior of Azidocyclopropanes¹⁾

The synthesis of azidocyclopropanes was accomplished with varying success via the nitrogen-transfer reaction from *p*-toluenesulfonyl azide to cyclopropylamine anions and by the addition of carbenes or carbenoids to vinyl azides. The thermolysis of azidocyclopropanes led to carbonytriles, olefins, and Δ^1 -azetines, some of which have been isolated and characterized. It was shown in some selected examples that this heterocycle could be reduced and oxidized, and that it formed loose complexes with silver(I) salts.

Wegen der bekannten Schwierigkeiten, nucleophile Substitutionsreaktionen am Cyclopropangerüst erfolgreich durchzuführen³⁾, verwundert es nicht, daß Azidocyclopropane erst relativ spät zugänglich geworden sind. Nach der Synthese des ersten Vertreters dieser Substanzklasse durch Kirmse und Schütte⁴⁾ wurden jedoch bald einige brauchbare Reaktionswege zu Cyclopropylaziden erschlossen^{5–8)}. Wir berichten in dieser Arbeit über die Darstellung unterschiedlich substituierter Dreiringazide und über Ergebnisse ihres thermischen Zerfalls.

A. Synthese der Azidocyclopropane

Die im Rahmen dieser Studie nach verschiedenen Methoden dargestellten Azidocyclopropane **1** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In der letzten Spalte findet man die isolierten Ausbeuten der Reinprodukte, in der vorletzten Spalte die jeweils verwendete Synthesemethode. Die Modelle **1a** und **b** wurden nach der von Kirmse und Mitarbb.^{4, 9)} entdeckten Reaktion über das entsprechende Cyclopropylazonium-Ion und Lithiumazid, die Systeme **1c–m** durch Stickstoffübertragung von Sulfonylaziden auf Cyclopropylamin-Anionen, **1n–v** schließlich durch Addition von Carbenen bzw. Carbenoiden an Vinylazide erhalten. Die beiden letzten Verfahren werden näher kommentiert.



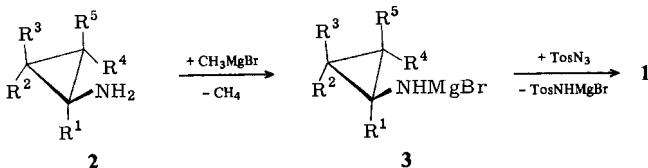
Tab. 1. Substituentenschlüssel, Darstellungsmethode und isolierte Ausbeuten der Cyclopropylazide **1a**–**v**

1	R¹	R²	R³	R⁴	R⁵	Methode ^{a)}	%Ausb.
a	H		H	H	H	A	25 ^{b)}
b	H	OC ₆ H ₅	H	H	H	A	1.7
c	H	n-C ₄ H ₉	H	H	H	B1	15
d	H	C ₆ H ₅	H	H	H	B1	36
e	H		H	C ₆ H ₅	H	B2	1.9
f	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	B3	4.6
g	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	B2	3.8
h	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	B2	2.4
						B3	1.0
i	H	[CH ₂] ₂	H	[CH ₂] ₂	H	B1	24 ^{c)}
j	C ₆ H ₅	H	H	H	H	B2	40
k	C ₆ H ₄ –Cl-(4)	H	H	H	H	B1	26
l	C ₆ H ₄ –OCH ₃ -(4)	H	H	H	H	B1	7.1
m	[CH ₂] ₂	CH ₂	H	H	H	B1	6.3
n	C ₆ H ₅	Cl	Cl	H	H	C	47 ^{d)}
o	C ₆ H ₅	Br	Br	H	H	C	47
p	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	H	H	C	35 ^{e)}
q	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	H	H	C	
r	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	C	8 ^{f)}
s	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	H	C	
t	n-C ₄ H ₉	Br	Br	H	H	C	40
u	CH ₃		Br	Br	Cl	CH ₃	C
v	CH ₃		Br	Br	CH ₃	Cl	C
							5.1 ^{g)}

^{a)} A: Nach Kirmse⁴⁾. B1: Stickstoffübertragung mit *p*-Toluolsulfonylazid bei 20°C. B2: Wie B1, aber bei –60°C. B3: Stickstoffübertragung mit Trifluormethansulfonylazid. C: Carben-Addition an Vinylazide. – ^{b)} Lit.⁴⁾: 30%. – ^{c)} Lit.⁷⁾: 50%. – ^{d)} Lit.⁵⁾: 42%. – ^{e)} 74:26-Gemisch aus **1p** und **1q**. – ^{f)} 1:1-Gemisch aus **1r** und **1s**. – ^{g)} Ausb. für kristallisiertes Reinprodukt; es liegt entweder **1u** oder **1v** vor.

1. Zur Stickstoffübertragung

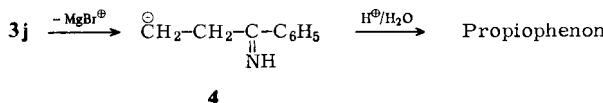
Die von Fischer und Anselme entwickelte Methode der Azidsynthese durch Stickstoffübertragung von Sulfonylaziden auf Amin-Anionen¹⁰⁾ ließ sich erfolgreich auch zur Bereitung von Azidocyclopropanen einsetzen¹¹⁾. Hierzu wurden die entsprechenden Cyclopropylamine **2** mit Methylmagnesiumbromid in Ether zu den Amin-Anionen **3** deprotoniert, die mit *p*-Toluolsulfonylazid die Azidocyclopropane **1c**–**m** lieferten.



(R¹, R², R³, R⁴, R⁵ in **2** und **3** wie in **1**; Tos = 4-CH₃C₆H₄SO₂)

Die Ausbeuten der nach diesem Verfahren gewonnenen Cyclopropylazide bewegen sich häufig in unbefriedigenden Bereichen. Neben nur mäßigem Umsatz waren hierfür auch Schwierigkeiten bei der Isolierung verantwortlich.

Nicht in allen Fällen waren die Magnesiumcyclopropylamide **3** bei Raumtemperatur hinreichend stabil. Bei der Darstellung von **1j** bildeten sich als Nebenprodukt 17% Propiophenon. Vermutlich entstand diese Verbindung durch Ringöffnung des 1-Phenylcyclopropylamin-Anions **3j** zum Carbanion **4**, das nach Protonierung des anionischen Kohlenstoffs und nach Hydrolyse der Imin-Funktion das beobachtete Keton ergab.



Diese nicht unerwartete Reaktion¹²⁾ ließ sich völlig unterdrücken, wenn man die Aminogruppe von **2j** mit Methylmagnesiumbromid bei -60°C deprotonierte und auch die Stickstoffübertragung bei dieser Temperatur durchführte. In einigen Fällen, bei denen die Zwischenstufe **3** zu resonanzstabilisierten Benzylanionen isomerisieren konnte, ließ man die Sequenz **2** \rightarrow **3** \rightarrow **1** ebenfalls bei -60°C ablaufen (so bei **1e**, **g** und **h**). Allerdings waren die Cyclopropylazid-Ausbeuten, wie Tab. 1 lehrt, hierbei meist besonders unergiebig.

Von Cavender und Shiner¹³⁾ stammt die interessante Beobachtung, daß primäre Amine durch Trifluormethansulfonsäureazid direkt, ohne den Umweg über Amin-Anionen, in die entsprechenden Azide übergeführt werden. Wir haben dieses Verfahren für die Darstellung von **1f** und **h** angewendet, doch die Ausbeuten waren auch hier nur gering.

2. Zur Carben-Addition an Vinylazide

Die von Hassner⁵⁾ entdeckte Cyclopropylazid-Synthese über die Carben- bzw. Carbenoid-Addition an die CC-Doppelbindung von Vinylaziden **5** ergab im Rahmen unserer Untersuchungen recht brauchbare Ergebnisse (s. Tab. 1, **1n**–**v**). Nur eine kleine Zahl von Carbenen bzw. Carbenoiden war allerdings mit diesem Olefin-System zur Dreiringbildung befähigt. Dichlor- und Dibromcarben, generiert aus Chloroform bzw. Bromoform und Kalium-*tert*-butylat, lieferten mit den Aziden **5** die erwarteten 1:1-Addukte ebenso wie Methoxycarbonylcarben (aus Diazoessigsäure-methylester in Gegenwart von Trimethylphosphitokupfer(I)-chlorid in siedendem Ether¹⁴⁾) und Phenylcarben (aus Phenyldiazomethan mit dem nämlichen Katalysator).

	R ¹	R ²	R ³
5a	C ₆ H ₅	H	H
b	n-C ₄ H ₉	H	H
c	CH ₃	Cl	CH ₃
d	CH ₃	CH ₃	Cl

Hingegen erbrachten die Umsetzungen von **5a** mit Diazomethan, Diphenyldiazomethan und Diazomalonsäure-diethylester in Gegenwart verschiedener Cu^I-Katalysatoren keine Cyclopropylazide. Auch ließ sich auf **5a** weder nach dem Simmons-Smith-Verfahren^{15–17)} noch nach der von Conia¹⁸⁾ modifizierten Variante Methylen übertragen, noch gelang hier die Addition von Dimethylvinyliden¹⁹⁾.

Die Anlagerung von Methoxycarbonylcarben an 1-Azido-1-phenylethylen lieferte zu 35% ein 74:26-Gemisch der Azidocyclopropane **1p** und **q**, das durch fraktionierende Destillation in die Komponenten zerlegt werden konnte. Die Konstitutionszuordnung ist nicht einwandfrei gesichert; sie basiert auf dem Unterschied der chemischen Verschiebungen der Methylester-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von Haupt- und Neben-

produkt bei $\delta = 3.73$ und 3.42 . Wir weisen ersterem die Konstitution **1p** zu, weil auch im Isomerenpaar *trans*- bzw. *cis*-2-Phenylcyclopropancarbonsäure-methylester die Methylprotonen der *trans*-Verbindung im $^1\text{H-NMR}$ bei tieferem Feld erscheinen²⁰⁾. Diese Zuordnung ist im Einklang mit der Tatsache, daß das Hauptisomere **1p** über die sterisch günstigere Route entstanden wäre²¹⁾.

Das Adduktgemisch des Isomerenpaares **1r, s** ließ sich bisher nicht auftrennen. Die Anlagerung von Dibromcarben an ein Gemisch der Vinylazide **5c, d** lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung ein einheitliches Cyclopropylazid vom Schmp. $66 - 68^\circ\text{C}$, dem die Konstitution **1u** oder **v** zukommt.

B. Thermisches Verhalten der Azidocyclopropane

1. Temperaturbereich des thermischen Zerfalls

Im Vergleich mit Cyclobutyl-, Cyclopentyl- oder Isopropylazid nimmt das Cyclopropylazid bezüglich der Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls eine klare Sonderstellung ein. Dies geht deutlich aus Tab. 2 hervor, in der die relativen Thermolysekonstanten der obengenannten Azide bei 100°C wiedergegeben sind. Demnach verliert **1** ein Molekül Stickstoff um $3 - 4$ Größenordnungen rascher als gesättigte aliphatische oder alicyclische Azide. Die Zerfallsstudien der Cyclopropylazide **1** ließen sich im Temperaturbereich von $110 - 130^\circ\text{C}$ in angemessenen Zeiträumen durchführen.

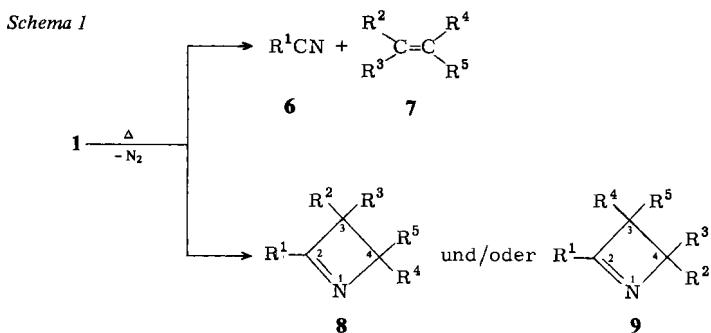
Tab. 2. Rel. k_1 -Werte für den thermischen Zerfall einiger Azide bei 100.0°C

Azid:	2-Azidopropan	Azidocyclopentan	Azidocyclobutan	Azidocyclopropan
$k_1 \text{ rel.}$	= 1.00 ^{a)}	2.00 ^{b)}	8.08 ^{b)}	22500 ^{b)}

^{a)} Extrapoliert aus Literatur-Daten: G. Geiseler und W. König, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **227**, 81 (1964). – ^{b)} Lit.²⁹⁾.

2. Produkte der Cyclopropylazid-Thermolyse

In der von Levy und Hassner⁵⁾ erstmals erstellten Produktstudie des thermischen Zerfalls einiger 1-Azido-2,2-dichlorcyclopropane wurden außer Stickstoff die Nitrile **6**, die Olefine **7** und die 1-Azetine **8** bzw. **9** isoliert. Unsere eigenen Untersuchungen haben keine weiteren Thermolyseprodukte zutage gefördert, so daß das Schema 1 den Cyclo-



propylazid-Zerfall vollständig zu beschreiben scheint. In den Fällen, in denen die Produkte beider Zerfallswege analytisch erfaßbar waren, addierten sich die Ausbeuten zu fast 100%. Einige solcher Beispiele finden sich in Tab. 4.

Vom synthetischen Standpunkt aus verdient die Bildung der 1-Azetine **8** bzw. **9** Beachtung. 2-Alkoxy-substituierte Derivate dieses Ringsystems sind zwar über β -Lactam δ zugänglich²²⁾, ein allgemein anwendbares Darstellungsverfahren für diesen Heterocyclus gibt es unseres Wissens nicht. Die jüngst entdeckte photochemische Addition von Nitrilen an Olefine zu 1-Azetinen unterliegt sowohl im Olefinteil als auch in der Nitrilkomponente drastischen Einschränkungen^{23, 24)}.

Bei unterschiedlicher Substitution von C-2 bzw. C-3 im Ausgangsmaterial **1** könnten beide 1-Azetine **8** und **9** durch Wanderung von C-3 oder C-2 in **1** entstehen. In den wenigen Fällen, in denen wir nach der Thermolyse von **1** 1-Azetine zu isolieren vermochten, hatte sich einheitliches **8** oder **9** gebildet. Diese Beispiele sind mit Angabe der Ausbeute und der IR-Frequenz für die C=N-Bindung in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Azetine **8** aus den Aziden **1**, Ausbeute und Wellenzahl der infraroten C=N-Schwingung

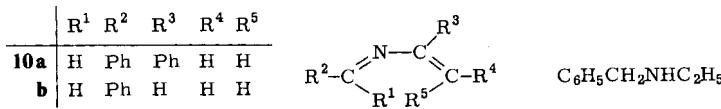
Azitin	%Ausb.	C=N (cm ⁻¹)	Azitin	%Ausb.	C=N (cm ⁻¹)
8j	76	1568	8n	56	1572
8k	60	1555	8o	52	1565

Die Konstitution von **8n** wurde von Hassner und Levy⁵⁾ zweifelsfrei sichergestellt. Die IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren der übrigen Vertreter lassen nur die Azetin-Struktur zu.

Die präparative Aufarbeitung der Thermolyse-Ansätze aller übrigen Cyclopropylazide **1** brachte neben Olefin- und Nitrilanteilen stets bedeutende Mengen polymerer Rückstände. Hierfür bieten sich zwei einleuchtende Erklärungen an:

a) Die zunächst entstandenen 1-Azetine polymerisieren unter den Bedingungen der Thermolyse (110–130°C). Diese Ansicht erhält Nahrung durch die große Polymerisationsneigung von **8j** und **k**, die in reiner Form unter Stickstoffatmosphäre selbst bei –20°C nur wenige Stunden haltbar sind. Weiterhin lieferte die Thermolyse des Azids **1l** in verdünnter Toluol-Lösung das Azetin **8l**, das durch ¹H-NMR-Spektroskopie erkannt werden konnte; der Isolierungsversuch erbrachte aber nur nicht destillierbares Harz.

b) Die bei der Thermolyse 2- bzw. 3-ständig phenylsubstituierter Azidocyclopropane **1** entstehenden 1-Azetine **8** bzw. **9** unterliegen vermutlich einer raschen elektrocyclischen Ringöffnung zu 2-Aza-1,3-butadienen **10**, die sich ihrerseits der Isolierung durch Polymerisation entziehen. So zeigte das Produkt der thermischen Zersetzung von **1r** + **s** im ¹H-NMR Signale, die auf das Aza-butadien **10a** deuten. Während die wässrig-saure Hydrolyse des Frischthermolysats – ganz wie erwartet – Acetophenon und Benzaldehyd



lieferte, führte die präparative Aufarbeitung eines zweiten Ansatzes nur zu harzartigem Material.

Weitere Evidenz für die der 1-Azetin-Bildung nachgeschaltete Isomerisierung zu 2-Azabutadienen **10** erhielten wir aus der Gasphasenthermolyse von **1d** bei etwa 350°C. Beim Einleiten der Pyrolysegase in eine etherische Lösung von Lithiummalanat entstand zu 15% *N*-Benzylethylamin (**11**), dessen Bildung sich zwanglos durch die Sequenz **1d** → **9d** → **10b** und anschließender Alanat-Reduktion von **10b** zum Amin **11** deuten läßt.

Die Hypothese, daß Arylsubstituenten in 3- und 4-Stellung des 1-Azetins die elektrocyclische Ringöffnung **8/9** → **10** stark beschleunigen, stützt sich auf Messungen der RG-Konstanten für die verwandte Cyclobuten-1,3-Butadien-Konversion. So verhalten sich die relativen, auf 80°C extrapolierten RG-Kontanten dieser Isomerisierung für Cyclobuten, 3-Phenylcyclobuten und *trans*-1,2,3,4-Tetraphenylcyclobuten wie 1.0:2000:125000²⁵⁾. Ähnlich groß ist der Einfluß 4-ständiger Phenylreste am Cyclobutenon auf die RG-Konstante der Umlagerung zum entsprechenden Vinylketen²⁶⁾.

3. Quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte

Zum Verständnis des Zerfallsmechanismus der Azidocyclopropane schien es nötig, festzustellen, wie Substituenten am Dreiring die Produktverteilung im Schema 1 beeinflussen. Eine quantitative Erfassung aller Primärprodukte war nur in wenigen Fällen möglich, weil – wie oben dargelegt – die 1-Azetine meist die Bedingungen der Azidothermolyse nicht überstanden. Mit Hilfe der IR-, ¹H-NMR-, der UV-Spektroskopie oder GC gelang es jedoch stets, den Nitril- oder Olefinanteil recht exakt zu bestimmen. Aufgrund des im vorhergehenden Kapitel diskutierten Sachverhalts scheint es gerechtfertigt, die Differenz dieser Daten zu 100% der 1-Azetin-Ausbeute zuzuschreiben. In Tab. 4 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 4. Olefin- bzw. Nitril-, Azetin- und Gesamtausbeute beim Zerfall der Azidocyclopropane **1** in *o*-Dichlorbenzol

1	7	Methode	Ausb. (%)	1	6 bzw. 7	Methode	Ausb. (%)	Ausb. 8/9 (%)	Summe (%)
a	7a	NMR	9	h	7h	UV	99.5		99.5
b	7b	NMR	65	i	7i	NMR	55	43	98
d	7d	GC	52	j	6j	IR	21	76	97
e	7d	NMR	83	k	6k	IR	39	57	96
f	7f	NMR	65	l	6l	IR	23		
g	7g	NMR	49	n	6j	IR	44	56	100
				o	6j	IR	17		
				p	6j	IR	26		
				r + s	7d	NMR	54		
				u oder v	6u	NMR	<1		

Der Tab. 4 kann man entnehmen, daß der zum Olefin bzw. Nitril führende Fragmentierungsprozeß von nahezu jedem Cyclopropylazid-Modell **1** beschritten, daß aber mit Ausnahme von **1h** auch die 1-Azetin-Route befolgt wird.

4. Weitere Beobachtungen zum Cyclopropylazid-Zerfall

Zwei weitere wichtige Aspekte der Cyclopropylazid-Thermolyse seien kurz erwähnt. Wie vor einiger Zeit gezeigt werden konnte^{27, 28)}, verläuft der zum Olefin führende Weg hoch stereo-

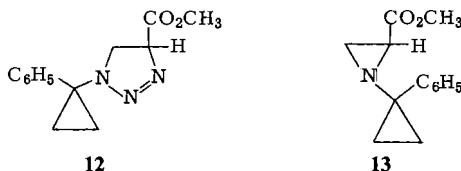
selektiv. *cis*-Ständige Substituenten in der 2- und 3-Position am Cyclopropan liefern das entsprechende *cis*-Olefins.

Soweit die schmale experimentelle Basis eine Verallgemeinerung zuläßt, kann gesagt werden, daß die 1-Azetin-Bildung sich regioselektiv vollzieht: im Zuge der Thermolyse wandert bei Erweiterung des Dreiringes in 1 zum Vierring von 8 offensichtlich dasjenige der beiden Cyclopropan-C-Atome am schnellsten zum Stickstoff, das ein elektrophiles Zentrum am besten zu stabilisieren vermag. Das ist C-3 in den Modellen **1n** und **o** (Methylen besser als Dihalogenmethylen) und C-2 in **1d** (Benzyliden besser als Methylen).

Beide Beobachtungen sind wesentlich für die Frage nach dem Mechanismus des Cyclopropylazid-Zerfalls²⁹⁾.

5. Aziridin-Synthese

Unter Abspaltung von Stickstoff vollzog sich auch die Synthese des Aziridins **13** aus **1j** und Acrylsäure-methylester. Hierbei wurde der Stickstoff aber nicht aus dem Cyclopropylazid, sondern aus dem Triazolin **12** herausgespalten, das sich aus den Komponenten nach 14 Tagen bei Raumtemperatur über eine 1,3-dipolare Cycloaddition gebildet hatte. Das ölige Addukt **12** ließ sich durch Thermolyse in siedendem Toluol glatt in **13** überführen, dessen analytische und spektroskopische Daten im Einklang mit der Aziridin-Struktur sind. Die Sequenz **1 → 12 → 13** dürfte ein günstiges Syntheseverfahren für 1-Cyclopropylaziridin-2-carbonsäureester darstellen.

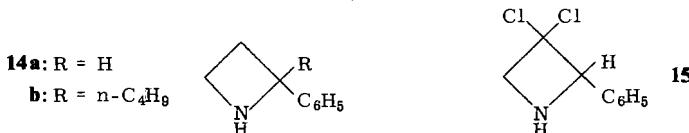


C. Reaktionen der 1-Azetine

In diesem Kapitel wird über Reduktions- und Oxidationsversuche, ausgeführt an einigen ausgewählten 1-Azetinen, und über die Bildung von Komplexen mit Silber(I)-Salzen berichtet.

1. Reduktion zu Azetidinen

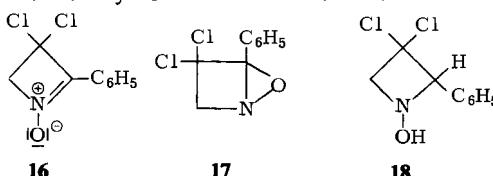
Lithiummalanat gilt als geeignet für die Reduktion der C=N-Doppelbindung in Azomethinen³⁰⁾; seine Umsetzung mit dem Azetin **8j** lieferte zu 80% das Azetidin **14a**, das bereits früher aus **8n** und Lithiummalanat erhalten worden war⁵⁾. Natriumborhydrid in Ethanol reduzierte die C=N-Bindung von **8n**, ohne die Dichlormethylengruppe anzugreifen; das Azetidin **15** entstand zu 37%.



Alkyllithium-Basen addieren sich nur schleppend an die C=N-Bindung der Azomethine. Die Metallierung des Ausgangsmaterials ist hier die bevorzugte Reaktion³⁰⁾. n-Butyllithium und das Azetin **8j** ergaben zwar das 2-n-Butyl-2-phenylazetidin (**14b**), mit 34% war die Ausbeute aber recht bescheiden.

2. Persäure-Oxidation

Das Standardverfahren zur Oxaziridin-Synthese, die Reaktion von Azomethinen mit Persäuren, hatte sich früher bei einem 2-Methoxy-1-azetin-Derivat bereits bewährt³¹⁾. Im vorliegenden Fall lieferte die dünnsschichtchromatographische Aufarbeitung eines Ansatzes von 3-Chlorperbenzoësäure mit dem Azetin **8n** zwei isomere Oxidationsprodukte **16** und **17** in Ausbeuten von 19 und 3%, denen wir die Konstitution eines Nitrons und – versuchsweise – eines bicyclischen Oxaziridins zuweisen.

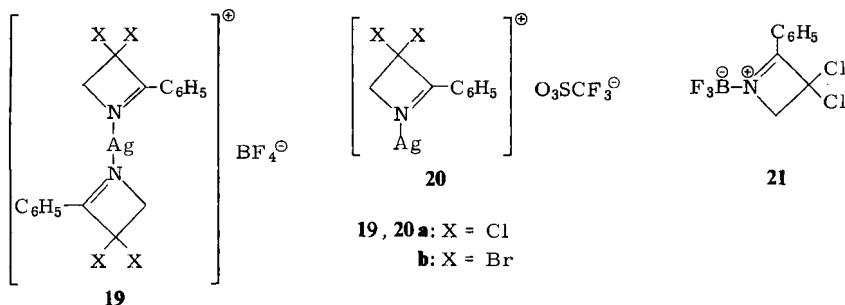


Die Konstitutionszuordnung für das Nitron **16** stützt sich neben der Verbrennungsanalyse, dem Massenspektrum und dem IR-Spektrum besonders auf das ¹H-NMR-Spektrum: Die Methylen-Ringprotonen erscheinen als Singulett bei $\delta = 4.90$, die Phenylprotonen als stark aufgespaltenes Multiplett mit nach tiefem Feld abgesetzten Signalen für die 2- und 6-ständigen Phenylwasserstoffatome, was auf eine ausgeprägte Konjugation des Aromaten mit der C=N-Bindung des Nitron-Systems deutet. Die Lithiumalanat-Reduktion von **16** erbrachte zu 87% das Hydroxylamin-Derivat **18**.

Weniger eindeutig gelang uns die Konstitutionssicherung des thermisch labilen Isomeren **17**. Sie gründet sich neben den analytischen Daten ebenfalls auf das ¹H-NMR-Spektrum: Die Methylenprotonen des Vierrings führen hier zu einem AB-System bei $\delta = 3.82$ und 3.94 mit $J = -11$ Hz; die Phenylprotonen absorbieren bei $\delta = 7.50$ als verbreitertes Singulett. **17** färbte Iodstärkepapier intensiv blau, war im Tiefkühlfach des Eisschranks nur wenige Stunden unzersetzt haltbar und hatte sich bei dieser Temperatur nach zwei Tagen vollständig und undefiniert verändert. Gezielte Versuche zur thermischen und säurekatalysierten Umlagerung von **17** zum Nitron **16** gelangen nicht.

3. Einige Komplexe des 3,3-Dichlor-2-phenyl-1-azetins

Das 1-Azetin **8n** erwies sich als völlig resistent gegen alle Versuche der Chlorwasserstoff-Eliminierung durch nichtnucleophile Basen. Auch mit Silbertetrafluoroborat und Silbertrifluormethylsulfonat gelang es nicht, aus **8n** bzw. **8o** ein Halogenid-Ion abzulösen. Vielmehr bildeten sich beim Vermischen benzolischer Lösungen der Azetine mit solchen der Silbersalze die jeweils schwerlöslichen Komplexe **19a** und **b** bzw. **20a** und **b**.



Die Zusammensetzung der Komplexe ergab sich aus den Elementaranalysen. In Lösung scheinen diese Additionsverbindungen weitgehend in die Komponenten zu zerfallen. So lieferte die osmometrische Molmassebestimmung für **19a** den Wert 204.5 (berechnet für **19a**: 594.8), was auf weitgehende Dissoziation des Komplexes in Aceton schließen lässt. Die Abhängigkeit der Komplexzusammensetzung vom Anion ist vermutlich auf die geringe Löslichkeit der gebildeten Produkte **19** und **20** im verwendeten Solvens zurückzuführen.

Die Reaktion von Bortrifluorid-Etherat und **8n** lieferte ebenfalls ein kristallisiertes 1:1-Addukt, dessen analytische und spektroskopische Daten auf **21** weisen.

D. IR- und massenspektrometrische Eigenschaften der Azidocyclopropane

Die Cyclopropylazide **1** zeigten die infrarote asymmetrische N – N – N-Streckschwingung ausnahmslos in unmittelbarer Nähe von 2100 cm^{-1} als meist intensivste Bande des Spektrums. Weniger eindeutig konnte man bei der Mehrzahl der Modelle **1** die Absorption der pseudosymmetrischen N₃-Streckschwingung im Bereich $1200\text{ -- }1300\text{ cm}^{-1}$ lokalisieren. Die mittelstarke Cyclopropan-Gerüstschwingung um 1020 cm^{-1} war jedoch stets vorhanden.

In den Massenspektren nahezu aller Azidocyclopropane **1** fehlte der Molekül-Peak, der auch dann nicht sichtbar wurde, wenn man die Ionisationsenergie auf 20 eV herabsetzte. Als schwerste Bruchstücke erhielt man solche der Masse $M^+ - 28$ oder $M^+ - 43$ (Abspaltung von Stickstoff oder Stickstoffwasserstoffsäure), häufig allerdings nur als Signale geringer Intensität. Die Fragmente höchster Intensität zeigten die Massenzahlen von **6** bzw. von **7**, d. h. die Cyclopropylazide **1** zerfielen unter Stickstoffabspaltung hauptsächlich zum entsprechenden Olefin und Carbonylitril.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Azidocyclopropane

1. Nach Kirmse

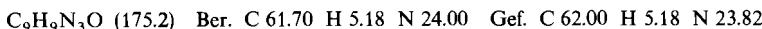
a) *Azidocyclopropan* (**1a**) wurde nach Lit.⁴⁾ bereitet. Aus dem n-Pantan-Extrakt der Umsetzung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff mit Lithiumazid in Methanol war **1a** durch zweimaliges Fraktionieren über eine 20-cm-Füllkörperkolonne rein erhältlich; Sdp. $44\text{ -- }44.5^\circ\text{C}/209\text{ Torr}$, Ausb. 25%.

b) (*trans*-2-*Azidocyclopropyl*-phenyl-ether (**1b**): Durch Sättigung einer Lösung aus *trans*-2-Phenoxypropylisocyanat^{32,33)} in Toluol mit gasförmigem Ammoniak erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels *trans*-2-Phenoxypropylharnstoff als nichtkristallisierendes, zähes Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 – 1.30 (m; 2H, 3-H₂), 2.65 – 2.97 (m; 1H, 1-H), 3.63 bis 3.88 (m; 1H, 2-H), 5.65 (s; 2H, NH₂), 6.27 (s; 1H, –NH–), 6.86 – 7.40 (m; 5H, Aromaten-H).

Zur Lösung von 53.0 g (0.276 mol) dieses Rohmaterials in 1.0 l wasserfreiem Dioxan gab man 57.0 g (0.695 mol) wasserfreies Natriumacetat und kondensierte in diese Mischung unter Röhren und Eisbadkühlung während 1 h 30.0 g (0.458 mol) Nitrosylchlorid ein. Man filtrierte dann die Feststoffe ab, entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, nahm den ölichen Rückstand in Ether auf, wusch die Etherphase mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether i. Vak. Den zurückbleibenden gelben, ölichen *N*-Nitroso-*N*-(*trans*-2-*phenoxy*cyclopropyl)-harnstoff löste man in 150 ml Methanol und tropfte diese Lösung zu einer gerührten Lösung aus 45.0 g (0.919 mol) Lithiumazid in 150 ml Methanol (30 min). Nach 90 min verdünnte man das

Reaktionsgemisch mit 1.21 Wasser und extrahierte die organischen Bestandteile dreimal mit je 100 ml Pentan. Die vereinigten Pentan-Auszüge wurden nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreit, der ölige Rückstand (7.0 g) durch präp. DC (Kieselgel 60 PF, Laufmittel Ether/Pentan 1:4) gereinigt. Aus der am schnellsten wandernden von 6 Zonen isolierte man insgesamt 800 mg **1b** (1.7%, bezogen auf eingesetzten Harnstoff) als farbloses Öl vom Sdp. 40°C (Bad)/ 10^{-3} Torr.

IR (Film): 2105, 1595, 1585, 1488, 1290, 1235, 1006, 755, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.02$ bis 1.32 (m; 2H, 3-H₂), 2.90—3.17 (m; 1H, 2-H), 3.57—3.77 (m; 1H, 1-H), 6.72—7.37 (m; 5H, Aromaten-H).



2. Durch Stickstoffübertragung

Allgemeine Vorschrift: Zu einer aus 2.43 g (0.100 mol) Magnesium und 14.2 g (0.150 mol) Methylbromid in 25 ml Ether erzeugten Methylmagnesiumbromid-Lösung gab man rasch unter Rühren und Eisbadkühlung 0.100 mol Cyclopropylamin **2** in 25 ml Ether und anschließend innerhalb von 10 min 19.8 g (0.100 mol) *p*-Toluolsulfonylazid in 30 ml Ether. Die nun milchige Suspension mit schmierigem Bodensatz hielt man unter Rühren 30—60 min im 40°C-Bad. Man versetzte dann die eisgekühlte Reaktionsmischung mit 300 ml 1 N HCl, trennte die Etherschicht ab und extrahierte diese mit 2 N NaOH. Aus der wäßrig-sauren Phase ließ sich unverbrauchtes Cyclopropylamin zurückgewinnen. Die Etherphase lieferte nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ein gelbes Rohöl, aus dem sich das Azidocyclopropan **1** vom *p*-Toluolsulfonylazid durch Hochvakuum-Destillation oder präp. DC abtrennen ließ (Methode B 1).

Zur Vermeidung unerwünschter Ringöffnungsreaktionen der Magnesium-Cyclopropylamide **3** erzeugte man diese, wie oben beschrieben, im —60°C-Bad, tropfte unter Rühren bei der gleichen Temp. die etherische *p*-Toluolsulfonylazid-Lösung zu, ließ das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. kommen und arbeitete wie oben auf (Methode B 2).

Bei Verwendung von Trifluormethansulfonylazid als Stickstoffüberträger wurde auf die Überführung der Cyclopropylamine **2** in die Amide **3** verzichtet. Eine Lösung dieses Azids in Methylenchlorid wurde wie folgt erhalten: Zu einer Mischung aus 200 ml gesättigter wäßriger Natriumazid-Lösung und 200 ml Methylenchlorid gab man unter Rühren und Eisbadkühlung 37.0 g (0.131 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid³⁴⁾, trennte dann die organische Phase ab und trocknete sie über Natriumsulfat. In die so erhaltene Lösung tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 50.0 mmol des entsprechenden Cyclopropylamins **2**, gelöst in 150 ml Methylenchlorid, ein und arbeitete nach 8 h wie oben auf (Methode B 3).

a) *trans*-1-Azido-2-*n*-butylcyclopropan (**1c**)

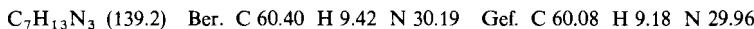
α) trans-2-*n*-Butylcyclopropylamin (**2c**): Das aus Diazoessigsäure-ethylester und 1-Hexen erhaltene 1:1-Gemisch aus *cis*- und *trans*-2-*n*-Butyl-cyclopropancarbonsäure-ethylester³⁵⁾ wurde innerhalb von 5 d durch Erhitzen mit Natriumethylat in siedendem Ethanol zum thermodynamischen Gleichgewichtsgemisch der beiden Ester äquilibriert, in dem der Anteil des *trans*-Esters nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse >90% betrug. 80.2 g (0.471 mol) des so gewonnenen Ester-Gemisches wurden mit 450 ml 85 proz. Hydrazinhydrat 5 d unter Rückfluß gehalten. Beim Abkühlen kristallisierten 58.3 g (79%) *trans*-2-*n*-Butylcyclopropancarbonsäure-hydrazid in farblosen Nadeln vom Schmp. 83—85°C. 58.3 g (0.373 mol) davon wurden mit 27.0 g (0.391 mol) Natriumnitrit und 60 ml 6 N HCl in *trans*-2-*n*-Butylcyclopropancarbonsäure-azid übergeführt, das in siedendem Toluol zersetzt wurde (3 h). Destillative Aufarbeitung ergab 20.4 g (37%) *trans*-2-*n*-Butylcyclopropyl-isocyanat als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58—60°C/11 Torr. 20.4 g (0.147 mol) Isocyanat in 150 ml Benzol kochte man mit 60 ml konz. Salzsäure 60 h unter Rückfluß, entfernte die flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer und zersetzte den festen Rückstand mit 200 ml 20 proz. Natron-

lauge, wonach sich durch Etherextraktion 8.40 g (50%) **2c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 38°C/11 Torr isolieren ließen. — IR (Film): 3350, 3250, 1445, 1016 cm⁻¹.



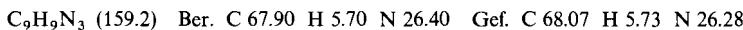
β) **1c**: 6.60 g (58.3 mmol) **2c** wurden nach Methode B1 in das Azid **1c** übergeführt. Die destillative Aufarbeitung des Rohmaterials lieferte 1.20 g (15%) **1c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65°C (Bad)/11 Torr.

IR (Film): 2900, 2850, 2095, 1450, 1270, 1040 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.35 – 0.65 (m; 1H, 3-H, *trans* zu N₃), 0.70 – 1.60 (m; 11H), 2.40 – 2.70 (m; 1H, 1-H). — MS (20 eV): *m/e* = 139 (1.6%, M⁺), 111 (7%, M⁺ – N₂), 96 (15%, M⁺ – HN₃), 84 (46%, 1-Hexen), 69 (46), 56 (100), 42 (63).



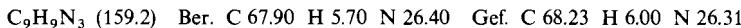
b) *trans*-*1*-Azido-2-phenylcyclopropan (**1d**): Die Stickstoffübertragung auf *trans*-2-Phenylcyclopropylamin (**2d**)³⁶⁾ (22.0 g, 165 mmol) erfolgte nach Methode B1. Unter Rückgewinnung von 9.10 g (68.3 mmol) **2d** erbrachte die destillative Aufarbeitung 5.52 g (36%, bezogen auf verbrauchtes **2d**) **1d** als farbloses Öl vom Sdp. 45 – 50°C (Bad)/0.003 Torr, *n*_D²⁰ = 1.5542.

IR (Film): 3030, 2110, 1600, 1492, 1270, 1022 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.88 – 1.35 (m; 2H, 3-H₂), 1.93 – 2.25 (m; 1H, 2-H), 2.77 – 3.02 (m; 1H, 1-H), 6.83 – 7.33 (m; 5H, Aromaten-H). — MS (20 eV): *m/e* = 131 (2%, M⁺ – N₂), 104 (100%, Styrol).



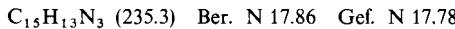
c) *cis*-*1*-Azido-2-phenylcyclopropan (**1e**): Die Stickstoffübertragung auf 9.00 g (67.6 mmol) *cis*-2-Phenylcyclopropylamin (**2e**)^{36, 37)} nach Methode B2 und Aufarbeitung des Rohmaterials durch präp. DC in Ether/Pentan (1:9) lieferte aus der rasch wandernden Zone 200 mg **1e** (1.9%) als farbloses Öl.

IR (Film): 3025, 2102, 1604, 1496, 1333, 1267, 1027, 768, 696 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.80 bis 1.28 (m; 2H, 3-H₂), 1.90 – 2.30 (m; 1H, 2-H), 2.90 – 3.25 (m; 1H, 1-H), 7.17 (breites s; 5H, Aromaten-H). — MS (70 eV): *m/e* = 104 (100%, Styrol⁺), 103 (33%), 91 (62), 77 (22).



d) *1*-Azido-2,2-diphenylcyclopropan (**1f**): Die Umsetzung von 11.7 g (55.9 mmol) 2,2-Diphenylcyclopropylamin (**2f**)³⁸⁾ mit Trifluormethansulfonylazid nach Methode B3 und die nachfolgende Trennung des Rohöls durch präp. DC lieferten aus der rasch wandernden Zone 0.600 g (4.6%) **1f** als blaßgelbes Öl.

IR (Film): 3085, 3060, 3025, 2112, 1600, 1494, 1445, 1350, 1250, 1032, 1026, 760, 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): 1.37 – 1.70 (m; 2H, 3-H₂), 3.40 (dd, *J* = 5 Hz und 7 Hz; 1H, 1-H), 6.97 – 7.33 (m; 10H, Aromaten-H).



e) *1*-Azido-*trans,trans*-2,3-diphenylcyclopropan (**1g**)

α) *trans,trans*-2,3-Diphenylcyclopropylamin (**2g**)³⁸⁾ wurde aus *trans,trans*-2,3-Diphenylcyclopropancarbonsäure³⁹⁾ über den nach Weinstock³⁷⁾ modifizierten Curtius-Abbau, Umwandlung des intermediären *trans,trans*-2,3-Diphenylcyclopropylisocyanats mit Benzylalkohol in das entsprechende Benzylurethan und dessen Spaltung nach der von Ben-Ishai und Berger⁴⁰⁾ angegebenen Methode gewonnen. Die Ausbeute an **2g**, bezogen auf eingesetzte *trans,trans*-2,3-Diphenylcyclopropancarbonsäure, betrug 30%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s; 2H, NH₂), 2.43 (d, *J* = 4 Hz; 2H, 2-H, 3-H), 3.08 (t, *J* = 4 Hz; 1H, 1-H), 7.00 – 7.27 (breites s; 10H, Aromaten-H).

β) **1g**: Aus 3.30 g (15.8 mmol) **2g** erhielt man über die Methode B2 nach Aufarbeitung durch präp. DC mit Ether/Pentan (1:9) aus der dritschnellsten Zone 140 mg (3.8%) **1g** als blaßgelbes Öl.

IR (Film): 3090, 3065, 3030, 2100, 1605, 1497, 1445, 1242, 1027, 755, 696 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.63 (d, J = 4 Hz; 2H, 2-H, 3-H), 3.55 (t, J = 4 Hz; 1H, 1-H), 6.64 – 7.27 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (20 eV): m/e = 180 (100%, Stilben⁺), 179 (30), 165 (18).

C₁₅H₁₃N₃ (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86 Gef. C 76.87 H 5.90 N 17.75

f) *1-Azido-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (1h)*

α) *cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropylamin (2h)*³⁸⁾ erhielt man aus *cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropancarbonsäure*³⁹⁾ über die für **2g** skizzierte Stufenfolge in einer Ausbeute von 54%.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15 (s; 2H, NH₂), 2.07 – 2.45 (m; 2H, 2-H, 3-H), 2.80 (dd, J = 4 Hz und J = 8 Hz; 1H, 1-H), 6.95 – 7.30 (m; 10H, Aromaten-H).

β) **1h**: 18.7 g (89.3 mmol) **2h** lieferten nach der Stickstoffübertragung über die Methode B2 und nach Reinigung mittels präp. DC in Pentan/Ether (9:1) 0.500 g (2.4%) **1h** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 48 – 50°C (aus Pentan).

IR (KBr): 3049, 2109, 1603, 1497, 1453, 1351, 1252, 1033, 1020, 755, 696 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.53 (d, jede Linie stark verbreitert; 2H, 2-H, 3-H), 3.40 (dd, J = 5 Hz und J = 6 Hz; 1H, 1-H), 6.97 – 7.30 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (20 eV): m/e = 192 (1%, M⁺ – HN₃), 180 (100%, Stilben⁺), 179 (55), 178 (30).

C₁₅H₁₃N₃ (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86 Gef. C 76.60 H 5.51 N 17.90

In einem zweiten Versuch erhielt man aus 12.8 g (61.2 mmol) **2h** nach der Methode B3 0.150 g (1.0%) **1h**.

g) *7-exo-Azidobicyclo[4.1.0]heptan (1i)*⁷⁾: Der Versuch, auf 16.0 g (144 mmol) *7-exo-Bicyclo[4.1.0]heptylamin (2i)*⁴¹⁾ nach der Methode B1 Stickstoff zu übertragen, erbrachte neben 11.0 g unverbrauchtem Amin **2i** nach destillativer Aufarbeitung 1.51 g (24%, bezogen auf verbrauchtes Amin **2i**) **1i** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 35 – 38°C (Bad)/0.01 Torr; n_D²⁰ = 1.4920.

IR (Film): 3010, 2935, 2860, 2100, 1448, 1250, 1025 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.95 – 1.47 (m; 6H), 1.55 – 2.05 (m; 4H), 2.50 (t, J = 3 Hz; 1H, 7-H). – MS (20 eV): m/e = 137 (0.7%, M⁺), 109 (7%, M⁺ – N₂), 82 (73%, Cyclohexen⁺), 67 (100).

C₇H₁₁N₃ (137.2) Ber. C 61.29 H 8.08 N 30.63 Gef. C 60.55 H 7.98 N 30.79

h) *1-Azido-1-phenylcyclopropan (1j)*: Nach Methode B2 erhielt man aus 25.0 g (188 mmol) *1-Phenylcyclopropylamin (2j)*⁴²⁾ neben 5.11 g unverbrauchtem **2j** durch Destillation des Rohöls 9.50 g (40%, bezogen auf verbrauchtes **2j**) **1j** als farbloses Öl vom Sdp. 45°C (Bad)/0.001 Torr; n_D^{20,5} = 1.5410.

IR (Film): 2095, 1598, 1492, 1023, 754, 696 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.92 – 1.38 (AA'BB'-System), 7.05 – 7.44 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (20 eV): m/e = 131 (14%, M⁺ – N₂), 130 (10%), 103 (100%, Benzonitril⁺).

C₉H₉N₃ (159.2) Ber. C 67.90 H 5.70 N 26.40 Gef. C 68.08 H 5.69 N 26.25

Ein zweiter, nach Methode B1 durchgeföhrter Versuch lieferte aus 5.00 g (37.5 mmol) **2j** als Destillat 2.08 g eines nach ¹H-NMR-Analyse 55:45-Gemisches aus **1j** und Ethylphenylketon (Ausb. 21% bzw. 17%).

i) *1-Azido-1-(4-chlorphenyl)cyclopropan (1k)*

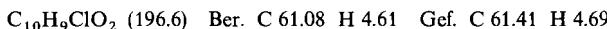
α) *1-(4-Chlorphenyl)cyclopropylamin (2k)* wurde durch Abbau von *1-(4-Chlorphenyl)cyclopropylcarbonitril* dargestellt, das in Anlehnung an Tilford et al.⁴³⁾ aus 1,2-Dibromethan und (4-Chlorphenyl)acetonitril in einer Ausb. von 25% bereitet wurde.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.21 – 1.86 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 7.30 (breites s; 4H, Aromaten-H).

54.1 g (0.305 mol) des Nitrils wurden mit 40 g Kaliumhydroxid (0.713 mol) in 60 ml Wasser und 150 ml Ethanol 30 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer erhielt man durch Ansäuern des Rückstandes mit 6 N HCl 37.1 g (62%)

1-(4-Chlorphenyl)cyclopropancarbonsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 154–156°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3400, 3080, 1680, 1030, 1012 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–1.70 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 7.77 (breites s; 4H, Aromaten-H), 11.70 (s; 1H, OH).



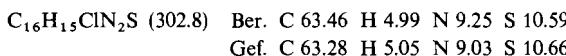
Die Überführung von 36.0 g (0.183 mol) 1-(4-Chlorphenyl)cyclopropancarbonsäure mit dem von Weinstock modifizierten Curtius-Abbau³⁷⁾ in das 1-(4-Chlorphenyl)cyclopropylisocyanat erbrachte 17.3 g (49%) dieser Verbindung als leicht gelbes Öl vom Sdp. 128–130°C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.82–1.50 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 7.17 (breites s; 4H, Aromaten-H).

17.0 g (87.8 mmol) Isocyanat wurden mit 50 ml konz. Salzsäure 30 min unter Rückfluß erhitzt, die Mischung anschließend unter Eiskühlung mit 25 ml 50 proz. Kalilauge versetzt. Etherextraktion und destillative Aufarbeitung lieferten 10.0 g (68%) **2k** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 118 bis 120°C/12 Torr.

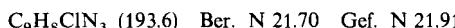
IR (Film): 3380, 1012 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78–1.19 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 1.87 (s; 2H, NH₂), 7.25 (s; 4H, Aromaten-H).

N-(4-Chlorphenyl)-*N'*-phenylthioharnstoff, das Umsetzungsprodukt aus **2k** und Phenylsenföl, schmolz bei 173–174°C (Methanol).



β) **1k**: 8.80 g (52.5 mmol) **2k** ergaben nach Methode B1 und Reinigung über präp. DC in Pentan/Ether (9:1) 2.60 g (26%) **1k** als blaßgelbes Öl.

IR (Film): 2105, 1493, 1398, 1252, 1099, 1012, 822 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.89–1.40 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 7.32 (s; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 167, 165 (1%, 3%), M⁺ – N₂, 139, 137 (35%, 100%, Cl-C₆H₄ – CN⁺), 102 (24%).



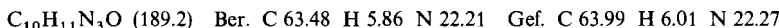
j) *1-Azido-1-(4-methoxyphenyl)cyclopropan* (**1l**)

α) *1-(4-Methoxyphenyl)cyclopropylamin* (**2l**): Aus 37.5 g (195 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)cyclopropancarbonsäure⁴⁴⁾ erhielt man nach dem für **2k** angegebenen Verfahren 14.9 g (47%) **2l** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 133–135°C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.80–0.95 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 1.79 (s; 2H, NH₂), 3.72 (s; 3H, OCH₃), 6.42–7.14 (AA'BB'-System; Aromaten-H).

β) **1l**: Aus 14.5 g (88.8 mmol) **2l** isolierte man über die Methode B1 und nach präp. DC mit Ether/Pentan (1:9) 1.20 g (7.1%) **1l** als blaßgelbes, im Eisschrank erstarrendes Öl.

IR (Film): 3003, 2950, 2833, 2101, 1610, 1513, 1297, 1250, 1033, 831 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.87–1.30 (AA'BB'-System; 2-H₂, 3-H₂), 3.72 (s; 3H, OCH₃), 6.62–7.32 (AA'BB'-System; Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 161 (7%, M⁺ – N₂), 133 (100%, CH₃OCH₂C₆H₄CN⁺), 118 (10), 103 (22), 102 (7), 90 (30).



k) *1-Azidobicyclo[3.1.0]hexan* (**1m**)

α) *1-Bicyclo[3.1.0]hexylamin* (**2m**): 50.0 g (0.537 mol) Cyclopenten-1-carbonitril⁴⁵⁾ wurden mit 11 einer etwa 1 M Lösung von Diazomethan in Ether 7d im Eisschrank aufbewahrt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer wurde der ölige Rückstand in 250 ml Toluol bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (3 h) unter Rückfluß erhitzt. Die destillative Aufarbeitung erbrachte 42.8 g (74%) Bicyclo[3.1.0]hexan-1-carbonitril als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 78–84°C/12 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.77–1.28 (m; 2H, 6-H₂), 1.45–2.80 (m; 7H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H).

Die Überführung des Nitrils in das Amin **2m** erfolgte analog zu **2k** in einer Ausb. von 13%, das als farbloses Öl vom Sdp. 126–129°C anfiel.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.40–0.74 (m; 2H, 6-H₂), 0.94–2.02 (m; 9H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H; NH₂ als s bei 1.62).

N-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-N'-phenylthioharnstoff, das Produkt der Umsetzung von **2m** mit Phenylsenföl, schmolz bei 127–129°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3175, 2959, 1590, 1546, 1497, 1445, 1272, 737, 691 cm⁻¹.

C₁₃H₁₆N₂S (232.3) Ber. C 67.20 H 6.94 N 12.06 S 13.80
Gef. C 67.23 H 6.89 N 12.44 S 14.08

β) **1m**: Aus 5.00 g (51.5 mmol) **2m** erhielt man nach Methode B 1 400 mg (6.3%) **1m** durch Destillation aus dem Rohöl bei 50–60°C (Bad)/12 Torr und Kondensation der flüchtigen Anteile bei –78°C.

IR (Film): 3001, 2960, 2940, 2874, 2095, 1354, 1305, 1260, 1030 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.47–1.13 (m; 2H, 6-H₂), 1.25–2.32 (m; 7H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H).

3. Durch Carben-Addition an Vinylazide

a) *I-Azido-2,2-dichlor-1-phenylcyclopropan (1n)*⁵⁾: Zu einer kräftig gerührten, im Aceton/Trocken-eisbad gekühlten Suspension aus 61.5 g (0.548 mol) Kalium-*tert*-butylat in 1 l Pentan und 72.6 g (0.500 mol) 1-Azido-1-phenylethylen (**5a**)⁴⁶⁾ tropfte man langsam 65.6 g (0.550 mol) Chloroform in 100 ml Pentan (2 h), ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen und goß den Kolbeninhalt auf 31 Eiswasser. Die Pentan-Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und nicht verbrauchtes **5a** aus einem 45°C-Bad/10⁻³ Torr abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde über eine Säule mit 250 g neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) chromatographiert. Mit Ether/Pantan (1:9) erhielt man 53.6 g (47%) **1n** als blaßgelbes Öl vom Sdp. 65°C/10⁻³ Torr.

IR (Film): 2101, 1490, 1445, 1406, 1259, 1018, 780, 697 cm⁻¹. – ¹H-NMR: Lit.⁵⁾.

C₉H₇Cl₂N₃ (228.1) Ber. N 18.42 Gef. N 18.14

b) *I-Azido-2,2-dibrom-1-phenylcyclopropan (1o)*: Die für die Synthese von **1n** angegebene Arbeitsweise lieferte aus 36.3 g (0.250 mol) **5a**, 30.8 g (0.275 mol) Kalium-*tert*-butylat und 69.5 g (0.275 mol) Bromoform 37.2 g (47%) **1o** als blaßgelbes Öl.

IR (Film): 2096, 1493, 1447, 1420, 1263, 1060, 1008, 769, 696 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.07 und 2.27 (AB-System, J = 8 Hz; 3-H₂), 7.37 (s; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 289, 291, 287 (0.7%, 0.4%, 0.4%; M⁺ – N₂), 186, 188, 184 (57%, 29%, 29%; Br₂C=CH₂⁺), 103 (100%, C₆H₅CN⁺).

C₉H₇Br₂N₃ (317.0) Ber. C 34.10 H 2.22 N 13.26 Gef. C 34.40 H 2.27 N 12.99

c) *cis- und trans-2-Azido-2-phenylcyclopropan-1-carbonsäure-methylester (1p und 1q)*: Zu einer siedenden Lösung aus 29.0 g (200 mmol) **5a** und 0.50 g (2.2 mmol) Trimethylphosphitokupfer(I)-chlorid¹⁴⁾ in 100 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Rühren langsam eine Lösung aus 40.0 g (400 mmol) Diazoessigsäure-methylester in 150 ml Ether. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung entfernte man das Lösungsmittel, extrahierte den zähflüssigen, schwarzen Rückstand zweimal mit je 250 ml Pentan und chromatographierte den Extrakt über 150 g Kieselgel (Woelm). 1.2 l Pentan eluierten unverbrauchtes **5a**; in den folgenden 400 ml eines Gemisches aus Pentan/Ether (4:1) befanden sich 15.0 g der Ester **1p** und **q** im Verhältnis 74:26 (durch ¹H-NMR; Ausb. 35%).

C₁₁H₁₁N₃O₂ (217.2) Ber. C 60.82 H 5.10 N 19.34 Gef. C 61.28 H 5.22 N 19.94

Aus 8.00 g Isomerengemisch destillierte man bei 40–45°C (Bad)/10⁻³ Torr langsam etwa 4.0 g Flüssigkeit heraus, die anschließend unter identischen Bedingungen erneut fraktioniert wurde. Der Vorlauf (0.95 g) bestand laut ¹H-NMR zu >90% aus dem *trans*-Isomeren **1q**.

IR (Film): 3060, 3025, 2955, 2095, 1732, 1435, 1374, 1250, 1199, 1157, 1026, 755, 716, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.37 – 2.04 (ABC-System; 1-H, 3-H₂), 3.42 (s; 3H, OCH₃), 7.30 (s; 5H, Aromaten-H).

Aus 2.00 g Isomerengemisch entfernte man in einem zweiten Experiment aus einem 40 – 50°C-Bad bei 10⁻³ Torr durch langsame Kurzweg-Destillation 1.6 g Material und reinigte den ölichen Rückstand durch präp. DC mit Ether/Petrolether (1:5). Man isolierte 0.23 g des *cis*-Isomeren **1p** als farbloses Öl mit einem Anteil an **1q** von <5%.

IR (Film): 3055, 3020, 2945, 2100, 1731, 1434, 1380, 1285, 1194, 1167, 1017, 752, 693 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.45 – 2.37 (ABC-System; 1-H, 3-H₂), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 7.29 (s; 5H, Aromaten-H).

d) *1-Azido-cis-1,2-diphenylcyclopropan (1r)* und *1-Azido-trans-1,2-diphenylcyclopropan (1s)*: Zu einer im Eisbad gerührten Lösung aus 12.0 g (82.7 mmol) **5a** und 0.25 g (1.12 mmol) Trimethylphosphitokupfer(I)-chlorid in 50 ml wasserfreiem Ether tropfte man eine aus 31.2 g (139 mmol) Azibenzil nach Lit.⁴⁷ bereitete Lösung von Phenyl diazomethan in 700 ml Ether (2 h). Nach dem Ende der Stickstoffentwicklung entfernte man den Ether am Rotationsverdampfer, nahm den ölichen Rückstand in wenig Pentan auf und chromatographierte das Produkt über eine Säule mit 250 g Kieselgel (Woelm) mit Pentan als Laufmittel. Die ersten 1.1 l Eluat enthielten *cis*- und *trans*-Stilben; im nächsten Liter befanden sich 1.50 g (7.7%) gelbes Öl, dessen ¹H-NMR-Spektrum auf ein 1:1-Gemisch von **1r** und **1s** wies.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.5 – 1.75 (m; 3-H₂), 2.40 – 2.73 (m; 2-H), 6.50 – 7.63 (m; Aromaten-H).

C₁₅H₁₃N₃ (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86 Gef. C 77.04 H 5.57 N 17.62

Die Trennung dieses Gemisches gelang weder durch Destillation noch durch präp. DC.

e) *1-Azido-2,2-dibrom-1-n-butylcyclopropan (1t)*: Aus 10.0 g (79.9 mmol) 2-Azido-1-hexen (**5b**)⁴⁸, 13.5 g (120 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 25.3 g (100 mmol) Bromoform erhielt man nach der für **1n** angegebenen Vorschrift und nach Säulenchromatographie des Rohöls (Kieselgel; Petrol-ether) 9.50 g (40%) **1t** als blaßgelbes Öl.

IR (Film): 2950, 2930, 2865, 2100, 1265, 1024 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.98 (t; 3H, CH₃), 1.19 – 2.23 (breites m; 8H). – MS (70 eV): *m/e* = 269, 271, 267 (1%, 0.5%, 0.5%, M⁺ – N₂), 186, 188, 184 (100%, 50%, 50%, Br₂C=CH₂⁺).

C₇H₁₁Br₂N₃ (297.0) Ber. C 28.31 H 3.73 N 14.15 Gef. C 28.81 H 3.75 N 13.91

f) *1-Azido-2,2-dibrom-3-chlor-trans-1,3-dimethylcyclopropan (1u)* oder *1-Azido-2,2-dibrom-3-chlor-cis-1,3-dimethylcyclopropan (1v)*: Aus 50.0 g (0.380 mol) *cis*- und *trans*-2-Azido-3-chlor-2-butene (**5d** und **e**)⁴⁹, 65.0 g (0.579 mol) Kalium-*tert*-butylat und 120 g (0.475 mol) Bromoform isolierte man nach der für **1n** angegebenen Arbeitsweise ein Rohöl, aus dem bei Zugabe von Pentan 5.90 g (5.1%) **1u** oder **1v** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 66 – 68°C (aus Pentan) anfielen.

IR (KBr): 2100, 1263, 973 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.73 (s; 3H, CH₃), 1.84 (s; 3H, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 236, 234, 232 (69%, 100%, 50%, H₃CClC=CB₂⁺), 201, 199, 197 (28%, 56%, 28%, CH₃C=CB₂⁺), 155, 153 (75%, 56%, CH₃ClC=CB⁺).

C₅H₆Br₂ClN₃ (303.4) Ber. C 19.79 H 1.99 N 13.85 Gef. C 20.17 H 2.07 N 14.04

B. Thermolyse der Azidocyclopropane

1. Allgemeine Arbeitsweise

Zur präparativen Durchführung der Azidocyclopropan-Thermolyse hielt man die Lösung aus etwa 10 mmol des Azids **1** in 50 ml Toluol, Chlorbenzol oder Nitrobenzol bis zum Ende der Gasentwicklung (1.5 – 3 h) im 110 – 130°C-Bad. Leicht flüchtige Modelle **1** thermolysierte man unter gleichen Bedingungen im abgeschmolzenen Rohr. Die destillative Aufarbeitung lieferte

meist ein Alken (**7**) oder ein Carbonitril (**6**) als flüchtige Komponente, die durch ihr ¹H-NMR- und ihr IR-Spektrum eindeutig identifiziert werden konnte und in Tab. 4 angegeben ist. Nur in wenigen Fällen bestand die Hauptfraktion aus einem 1-Azetin **8**. Dagegen beobachtete man häufig eine beträchtliche Menge gelben Harzes als Destillationsrückstand.

2. Besondere Beobachtungen bei der Thermolyse einiger Azide **1**

a) *Gasphasenpyrolyse von **1d**:* 1.00 g (6.28 mmol) **1d** wurden bei 0.001 Torr langsam durch ein 40 cm langes, auf 360°C geheiztes Pyrolyserohr destilliert und die Reaktionsprodukte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren, in der eine Suspension von 1.00 g Lithiumalanat in 20 ml Ether vorgelegt war. Man ließ anschließend die etherische Suspension auf Raumtemp. kommen, zersetzte das überschüss. Lithiumalanat mit Wasser und trennte dann aus der Etherphase nach dem üblichen Verfahren die basischen Anteile ab. Man isolierte 130 mg (15%) *N*-Benzyl-ethylamin (**11**), dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem eines durch Lithiumalanat-Reduktion von *N*-Benzylacetamid bereiteten Produktes übereinstimmte.

b) *Thermolyse des Gemisches **1r/1s**:* 100 mg (0.425 mmol) **1r/1s** hielt man in 50 ml Toluol 3 h im 110°C-Bad und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Das ¹H-NMR-Spektrum des gelben, ölichen Rückstands (CCl₄) zeigte Signale bei δ = 4.67 (verbreiteres s), 4.90 (verbreiteres s) und 8.34 (s), die dem 1,3-Diphenyl-2-aza-1,3-butadien (**10a**) zuzuordnen sein könnten. In einem Parallel-Ansatz behandelte man den ölichen Rückstand mit 10 ml 2 N HCl und extrahierte als Neutralkomponenten Benzaldehyd und Acetophenon, durch ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert.

3. Charakterisierung der 1-Azetine

a) *2-Phenyl-1-azetin (**8j**):* Aus 700 mg (4.40 mmol) **1j** in 45 ml siedendem Toluol entwickelten sich innerhalb von 2 h 145 ml Gas (24°C, 719 Torr, Sperrflüssigkeit konz. Kalilauge). Nach Entfernen des Toluols am Rotationsverdampfer ergab die Hochvak.-Dest. bei 0.001 Torr 100 mg Vorlauf (Bad bis 30°C), dessen IR auf Benzonitril wies. Bei 30–35°C (Bad)/0.001 Torr gingen 437 mg (76%) **8j** als farblose Flüssigkeit über; n_D²⁵ = 1.5596.

IR (CCl₄): 1605, 1592, 1568 (C=N), 1342, 955, 740, 720, 684 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.25 (t, J = 3.5 Hz; 2H, CH₂), 3.85 (t, J = 3.5 Hz; 2H, CH₂), 7.25–7.72 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (14 eV): m/e = 131 (1%, M⁺), 103 (54%, Benzonitril⁺), 92 (100), 91 (58).

C₉H₉N (131.2) Ber. C 82.40 H 6.92 N 10.68 Gef. C 81.97 H 6.93 N 10.56

In einem ersten weiteren Versuch wurde nach Durchleiten der Thermolysegase durch eine Lösung von Brom in CCl₄ das gebildete Ethylen als 1,2-Dibromethan qualitativ, in einem zweiten die Ausb. an Benzonitril durch quantitative IR-Spektroskopie mit dem CN-Signal als Meßbande zu (21.0 ± 0.5%) bestimmt.

b) *2-(4-Chlorphenyl)-1-azetin (**8k**):* Aus 200 mg (1.03 mmol) **1k** erhielt man nach Thermolyse in 100 ml siedendem Toluol (2 h) 103 mg (60%) **8k** als farbloses Öl vom Sdp. 60–65°C (Bad)/10⁻³ Torr, das im Eisschrank erstarrte.

IR (Film): 2985, 2941, 1600, 1555 (C=N), 1484, 1332, 1091, 1012, 952, 834, 779, 739 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.35 (t, J = 3 Hz; 2H, CH₂), 3.87 (t, J = 3 Hz; 2H, CH₂), 7.34–7.65 (m; 4H, Aromaten-H).

C₉H₈ClN (165.6) Ber. C 65.27 H 4.87 N 8.45 Gef. C 65.63 H 5.04 N 8.55

c) *3,3-Dichlor-2-phenyl-1-azetin (**8n**):* 4.00 g (17.5 mmol) **1n** hielt man in 500 ml Chlorbenzol 5 h im 125°C-Bad, zog dann das Lösungsmittel und die flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer ab und destillierte den ölichen Rückstand im Hochvak., wobei man als Hauptfraktion 1.95 g (56%) **8n** als blaßgelbes Öl vom Sdp. 65°C (Bad)/10⁻³ Torr erhielt, das beim Abkühlen zu einer Kristallmasse vom Schmp. 38–40°C (aus Pentan) erstarrte.

IR (KBr): 1605, 1587, 1572 (C=N), 1488, 1449, 1340, 1115, 1088, 1045, 1031, 937, 782, 685 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.50 (s; 2H, 4-H₂), 7.25 – 8.00 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 201 und 199 (13% und 25%, M⁺), 164 (13), 136 (13), 103 (100%, Benzonitril⁺).

C₉H₇Cl₂N (200.1) Ber. C 54.03 H 3.53 N 7.00 Gef. C 54.10 H 3.50 N 7.05

d) 3,3-Dibrom-2-phenyl-1-azetin (**8o**): 2.00 g (6.31 mmol) **1o** hielt man bis zum Ende der Gasentwicklung 30 min in 100 ml siedendem Chlorbenzol. Die destillative Aufarbeitung erbrachte 0.95 g (52%) **8o** gelbes Öl vom Sdp. 75 – 80°C (Bad)/10⁻³ Torr, das zu einer blaßgelben Kristallmasse erstarrte (Schmp. 55 – 56°C, aus Pentan).

IR (KBr): 1603, 1565 (C=N), 1488, 1449, 1332, 1022, 923, 779, 684 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.75 (s; 2H, 4-H₂), 7.39 – 8.06 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 291, 289, 287 (14%, 28%, 14%, M⁺), 210 (17), 208 (17), 188 (41), 186 (82), 184 (41), 103 (100%, Benzonitril⁺).

C₉H₇Br₂N (289.0) Ber. C 37.41 H 2.44 N 4.85 Gef. C 37.64 H 2.48 N 4.65

Konzentriertere Lösungen von **1o** in Chlorbenzol führten nach der Thermolyse zu geringeren Ausbeuten an **8o**.

4. Zur quantitativen Bestimmung der Zerfallsprodukte

a) *Carbonitrile*: Die Arylcarbonitrile **6** wurden quantitativ durch IR-Spektroskopie mit dem Nitrilsignal bei ca. 2230 cm⁻¹ als Meßbande bestimmt. Hierzu wurde zuerst mit Hilfe von 1,2-Dichlorbenzol-Lösungen von **6**, deren Konzentration bekannt war, eine Eichkurve erstellt (Konzentration von **6** gegen log *I*₀/*I*, wobei *I* = Durchlässigkeit an der Bandenspitze, *I*₀ = Durchlässigkeit am Bandenrücken). Lösungen von bekannter Konzentration an **1** in 1,2-Dichlorbenzol wurden, abgeschmolzen in Ampullen, bei 120.0°C thermolysiert und der Gehalt an Carbonitril **6** durch IR-Spektroskopie mittels der Eichkurve festgelegt.

b) *Olefine*

α) Olefinausbeuten wurden häufig durch ¹H-NMR-Integration der Thermolyseproben bestimmt. Hierzu löste man in einem NMR-Rohr eine bekannte Menge **1** (ca. 100 mg) in 0.3 ml 1,2-Dichlorbenzol, setzte eine bekannte Menge eines Standards zu, dessen ¹H-NMR-Spektrum weder im Bereich von **1** noch in dem von **7** charakteristische Signale aufwies, ermittelte das Konzentrationsverhältnis **1**/Standard durch ¹H-NMR-Integration (8 – 10 Integrale), hielt dann das abgeschmolzene NMR-Röhrchen für mindestens 10 Halbwertszeiten im 120.0°C-Bad und bestimmte nun das Konzentrationsverhältnis **7**/Standard wieder durch ¹H-NMR-Integration.

β) Olefinausbeuten wurden auch durch quantitative GC unter Zusatz eines Standards und unter Berücksichtigung der Flächenfaktoren von Standard und Olefin durch Photokopieren, Ausschneiden und Wägen der GC-Signale ermittelt.

γ) Die *trans*-Stilben-Ausb. der Thermolyse von **1h** bestimmte man durch UV-Spektroskopie. Für den Extinktionskoeffizienten bei 307 nm (n-Hexan, Merck-Uvasol) wurde der Wert ε₀ = 27430 ± 130 ermittelt. n-Hexan-Lösungen von **1h** zu 2.387 × 10⁻⁴, 2.380 × 10⁻⁴ und 2.547 × 10⁻⁴ mol/l ergaben nach der Thermolyse in abgeschmolzenen Ampullen bei 120.0°C in einer 0.1-cm-Küvette Extinktionswerte von 0.659, 0.654 bzw. 0.693 (bei 307 nm). Hieraus errechnen sich die **7h**-Konzentrationen zu 2.402 × 10⁻⁴, 2.384 × 10⁻⁴ und 2.526 × 10⁻⁴ mol/l und die Ausb. an **7h** zu 100.0 ± 0.4%.

Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung einzelner Zerfallsprodukte der Azidocyclopropan-Thermolyse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

C. Acrylsäure-methylester und **1j**

Nach 14 d entfernte man aus einer Mischung aus 600 mg (3.77 mmol) **1j** und 10.0 g (116 mmol) Acrylsäure-methylester den überschüss. Ester im Vak. und erhitzte den ölichen Rückstand 6 h in siedendem Toluol. Destillative Aufarbeitung lieferte 600 mg (73%) *1-(1-Phenylcyclopropyl)-aziridin-2-carbonsäure-methylester* (**13**) als blaßgelbes Öl vom Sdp. 110 – 115°C (Bad)/10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.66 – 1.19 (m; 4H, Cyclopropan-H), 1.40 – 1.54 (m; 1H, Aziridin-H), 1.93 – 2.04 (m; 2H, Aziridin-H), 3.62 (s; 3H, OCH₃), 7.08 – 7.32 (m; 5H, Aromaten-H).

C₁₃H₁₅NO₂ (217.3) Ber. C 71.87 H 6.96 N 6.45 Gef. C 71.73 H 6.95 N 6.79

D. Reaktionen der 1-Azetine

1. Reduktion

a) **8j und Lithiummalanat:** 230 mg (1.75 mmol) **8j** in 5 ml Ether tropfte man zu einer Suspension aus 1.0 g Lithiummalanat in 20 ml Ether, rührte die Mischung 30 min bei Raumtemp. und zerstörte das überschüss. Reduktionsmittel durch Zugabe von 1.0 ml Wasser, 1.0 ml 15 proz. Kalilauge und 3.0 ml Wasser. Nach Filtrieren vom Aluminiumhydroxid und Trocknen der Etherphase blieben nach dem Abziehen des Ethers 260 mg Rohöl zurück, aus dem sich 187 mg (80%) *2-Phenylazetidin* (**14a**) als farbloses Öl vom Sdp. 68 °C (Bad)/0.01 Torr herausdestillieren ließen.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.02 (s; 1H, N – H), 2.05 – 2.67 (m; 2H, 3-H₂), 3.07 – 3.73 (m; 2H, 4-H₂), 5.26 (t, J = 8 Hz; 1H, 2-H), 7.02 – 7.47 (m; 5H, Aromaten-H).

C₉H₁₁N (133.2) Ber. N 10.52 Gef. N 10.64

b) **8j und n-Butyllithium:** Man versetzte den ölichen Rückstand, der nach der Thermolyse von 1.00 g (6.28 mmol) **1j** in 50 ml siedendem Toluol (2 h) und Entfernen des Lösungsmittels verblieb, mit 2.65 ml einer 20 proz. Lösung von n-Butyllithium in Hexan und verdünnte mit 10 ml Ether. Nach 30 min fügte man 10 ml Wasser hinzu, trennte die Etherphase ab und verdampfte das Lösungsmittel. Bei der präp. DC des Rohöls (Silicagel; Cyclohexan/Ether 5:1) erhielt man neben rascher wanderndem n-Butylphenylketon (aus Benzonitril und Butyllithium) 305 mg (34%) *2-n-Butyl-2-phenylazetidin* (**14b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55 – 60 °C (Bad)/10⁻³ Torr.

IR (Film): 3360, 3000, 2945, 2860, 1600, 1492, 1445, 763, 701 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.83 (t, J = 6 Hz; 3H, CH₃), 0.98 – 1.47 (m; 4H, Me – CH₂ – CH₂ –), 1.75 – 2.00 (m; 2H, Pr – CH₂), 2.23 – 2.52 (m; 2H, 3-H₂), 2.40 (s; 1H, N – H), 3.10 – 3.72 (m; 2H, 4-H₂), 6.92 – 7.40 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (20 eV): m/e = 189 (3%, M⁺), 188 (7), 160 (12), 147 (6), 132 (100).

C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 81.54 H 10.18 N 7.42

c) **8n und Natriumborhydrid:** Zu einer Lösung aus 800 mg (4.00 mmol) **8n** in 10 ml wasserfreiem Ethanol fügte man 500 mg (13.2 mmol) Natriumborhydrid und rührte die Mischung 12 h bei Raumtemp., goß dann den Kolbeninhalt in 100 ml Wasser, extrahierte mit Ether und destillierte nach Trocknen der Etherphase und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. Man isolierte 303 mg (37%) *3,3-Dichlor-2-phenylazetidin* (**15**) als farbloses Öl vom Sdp. 70 – 75 °C (Bad)/10⁻³ Torr, das durch ¹H-NMR und MS charakterisiert wurde.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.27 (breites s; 1H, N – H), 3.90 und 4.33 (AB-System, J = 9 Hz; 4-H₂), 5.33 (s; 1H, 2-H), 7.35 (breites s; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 203, 201 (18%, 29%, M⁺), 105 (71), 104 (100).

2. Oxidation

a) **8n und 3-Chlorperbenzoësäure:** Die vereinigten Lösungen aus 3.00 g (15.0 mmol) **8n** in 10 ml Dichlormethan und 5.20 g (30.1 mmol) 3-Chlorperbenzoësäure in 60 ml Dichlormethan hielt man 2 h unter Rühren am Rückfluß, schüttelte die Lösung zweimal mit je 50 ml 2 N NaOH aus, trocknete die organische Phase über Natriumsulfat und entfernte sie im Vak. Den farblosen, ölichen Rückstand (3.50 g) reinigte man durch präp. DC (4 Silicagel-Platten, Ether/Pentan 1:9). Aus der am langsamsten wandernden Zone der Chromatogramme isolierte man 600 mg (19%) *3,3-Dichlor-2-phenyl-1-azetin-N-oxid* (**16**) in farblosen Nadeln vom Schmp. 72 – 75 °C (aus Pentan).

IR (KBr): 1608, 1493, 1429, 1401, 1391, 1119, 1034, 1026, 962, 839, 767, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.92 (s; 2H, 4-H₂), 7.31 – 8.17 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 217, 215 (61%, 95%, M⁺), 182, 180 (10%, 23%), 120 (32), 116 (44), 115 (100).

Aus der Frontzone eluierte man ein farbloses Öl von durchdringend stechendem Geruch, aus dem nach Destillation bei 45 – 50 °C (Bad)/10⁻³ Torr 98 mg (3.0%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten wurden, der versuchsweise die Konstitution des *3,3-Dichlor-4-phenyl-5-oxa-1-aza-bicyclo[2.1.0]-pentans* (**17**) zugeordnet sei. **17** färbte feuchtes Iodstärkepapier intensiv blau.

IR (Film): 3040, 1449, 1420, 1364, 766, 693 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.82 und 3.94 (AB-System, J = 11 Hz; 2-H₂), 7.50 (breites s; 5 H, Aromaten-H).

C ₉ H ₇ Cl ₂ NO (216.1)	Ber. C 50.03 H 3.27 N 6.48
16:	Gef. C 50.26 H 3.34 N 5.98
17:	Gef. C 50.06 H 3.33 N 5.94

b) **16** und *Lithiummalanat*: Zu 500 mg einer Lösung von Lithiummalanat in 30 ml Ether tropfte man eine Lösung aus 200 mg (0.93 mmol) **16** in 10 ml Ether, rührte die Mischung 10 min bei Raumtemp. und arbeitete auf, wie bei der Darstellung von **14a** beschrieben. Man isolierte nach Abziehen des Ethers 176 mg (87%) *3,3-Dichlor-2-phenylazetidin-1-ol* (**18**) als farblose Kristallmasse vom Schmp. 80 – 82 °C (aus Pentan).

IR (KBr): 3226, 2898, 1497, 1449, 1215, 1095, 1041, 982, 786, 735, 695, 674 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.17 und 4.33 (AB-System; 2 H, 4-H₂), 5.13 (s; 1 H, 2-H), 6.7 (sehr breites s; 1 H, OH), 7.23 – 7.53 (m; 5 H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 219, 217 (4%, 7%, M⁺), 174, 172 (21%, 29%), 121 (100).

C₉H₇Cl₂NO (218.1) Ber. C 49.57 H 4.16 N 6.42 Gef. C 50.39 H 4.46 N 6.02

3. Einige 1-Azettin-Komplexe

a) Silber(1)-Komplexe

Allgemeine Vorschrift: Äquimolare Lösungen von Silbertetrafluoroborat bzw. Silbertrifluormethansulfonat und **8n** bzw. **8o** in wasserfreiem Benzol wurden unter Rühren gemischt, wobei die Tetrafluoroborat-Komplexe unmittelbar, die Trifluormethansulfonat-Komplexe nach Konzentrieren der Lösung kristallin anfielen. Die Reinigung erfolgte aus Benzol bzw. Benzol/Pentan. Die Ausbeuten (bezogen auf **8**) lagen bei 80 – 90%.

Bis(3,3-dichlor-2-phenyl-1-azetinyl)silber(1)-tetrafluoroborat (**19a**): Zers.-P. 180 °C.

C ₁₈ H ₁₄ AgBCl ₄ F ₄ N ₂ (594.8)	Ber. C 36.35 H 2.37 N 4.71
	Gef. C 35.61 H 2.45 N 4.72
Molmasse 204.5 (osmometr. in Aceton)	

Bis(3,3-dibrom-2-phenyl-1-azetinyl)silber(1)-tetrafluoroborat (**19b**): Zers.-P. 186 °C.

C₁₈H₁₄AgBBr₄F₄N₂ (772.6) Ber. C 27.98 H 1.83 N 3.63 Gef. C 28.18 H 1.79 N 3.73

(3,3-Dichlor-2-phenyl-1-azetinyl)silber(1)-trifluormethansulfonat (**20a**): Zers.-P. 135 °C.

C₁₀H₇AgCl₂F₃NO₃S (457.0) Ber. C 26.28 H 1.54 N 3.06 Gef. C 28.21 H 1.87 N 3.06

(3,3-Dibrom-2-phenyl-1-azetinyl)silber(1)-trifluormethansulfonat (**20b**): Zers.-P. 138 °C.

C₁₀H₇AgBr₂F₃NO₃S (545.9) Ber. C 22.00 H 1.29 N 2.57 Gef. C 21.09 H 1.12 N 2.29

b) *Bortrifluorid-(3,3-dichlor-2-phenyl-1-azetin)* (**21**): Der Mischung aus 0.36 g (2.9 mmol) Bortrifluorid-diethylether und 0.50 g (2.5 mmol) **8n** in 4 ml Benzol setzte man nach 15 min tropfenweise das nämliche Volumen Pentan zu, wobei sich 0.45 g (67%) **21** in feinen, farblosen Nadeln abschieden. Schmp. 140 – 143 °C (aus Benzol/Pentan 2:1).

IR (KBr): 1670, 1510, 1470, 1440, 1200 – 925 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.82 (s; 2 H, Azettin-H), 7.09 – 9.41 (m; 5 H, Aromaten-H).

C₉H₇BCl₂F₃N (267.9) Ber. C 40.35 H 2.63 N 5.23 Gef. C 40.34 H 2.89 N 5.09

Literatur

- ¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden auf der Chemiedozententagung 1975 in Düsseldorf vorgetragen.
- ²⁾ Aus der Dissertation *J. Harnisch*, Univ. München 1976.
- ³⁾ *H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H. J. Lindner, M. Braun, R. Damman, M. Liesner, H. Neumann und D. Seebach*, *Chem. Ber.* **109**, 1589 (1976), und dort zitierte Lit.
- ⁴⁾ *W. Kirmse und H. Schütte*, *Chem. Ber.* **101**, 1674 (1968).
- ⁵⁾ *A. B. Levy und A. Hassner*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2051 (1971).
- ⁶⁾ *J. E. Galle und A. Hassner*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3930 (1972).
- ⁷⁾ *D. S. Wulfman und T. R. Steinheimer*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3933.
- ⁸⁾ *A. G. Anderson jr., D. R. Fragerburg und R. Lok*, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 431 (1974).
- ⁹⁾ Zum Mechanismus dieser Reaktion: *W. Kirmse, W. J. Baron und U. Seipp*, *Angew. Chem.* **85**, 994 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 924 (1973).
- ¹⁰⁾ ^{a)} *W. Fischer und J.-P. Anselme*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5284 (1967). – ^{b)} Eine erfolgreiche Anwendung: *H. Quast und P. Eckert*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1727.
- ¹¹⁾ Vorläufige Mitteil.: *G. Szeimies, U. Siefsken und R. Rinck*, *Angew. Chem.* **85**, 173 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 161 (1973).
- ¹²⁾ *H. M. Walborsky und P. E. Ronman*, *J. Org. Chem.* **38**, 4213 (1973).
- ¹³⁾ *C. J. Cavenender und V. J. Shiner jr.*, *J. Org. Chem.* **37**, 3567 (1972).
- ¹⁴⁾ Zusammenfassung: *V. Dave und E. W. Warnhoff*, *Org. React.* **18**, 217 (1970).
- ¹⁵⁾ *H. E. Simmons und R. D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5323 (1958).
- ¹⁶⁾ *R. S. Shank und H. Shechter*, *J. Org. Chem.* **24**, 1825 (1959).
- ¹⁷⁾ *E. LeGoff*, *J. Org. Chem.* **29**, 2048 (1964).
- ¹⁸⁾ *J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia*, *Synthesis* **1972**, 549.
- ¹⁹⁾ *P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox und P. Haak*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4562 (1974).
- ²⁰⁾ *G. L. Krüger, F. Kaplan, M. Orchin und W. H. Faul*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3979.
- ²¹⁾ Ausnahmen hiervon sind bekannt: *R. Hoffmann, C. C. Levin und R. A. Moss*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 629 (1973), und dort zitierte Lit.
- ²²⁾ *D. Bormann*, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 124 (1969), und dort zitierte Lit.
- ²³⁾ *N.-C. C. Yang, B. Kim, W. Chiang und T. Hamada*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 729.
- ²⁴⁾ *T. S. Cantrell*, *J. Org. Chem.* **42**, 4238 (1977).
- ²⁵⁾ *M. R. Willcott, R. L. Cargill und A. B. Sears*, in *Progress in Physical Organic Chemistry* (*A. Streitwieser jr. und R. W. Taft*), Bd. 9, S. 25, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972, und dort zitierte Lit.
- ²⁶⁾ *H. Mayr und R. Huisgen*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 57.
- ²⁷⁾ *G. Szeimies und J. Harnisch*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 739.
- ²⁸⁾ *A. Hassner, A. B. Levy, E. E. McEntire und J. E. Galle*, *J. Org. Chem.* **39**, 585 (1974).
- ²⁹⁾ *J. Harnisch und G. Szeimies*, in Vorbereitung.
- ³⁰⁾ *R. W. Layer*, *Chem. Rev.* **63**, 489 (1963).
- ³¹⁾ *D. Thomas und D. H. Aue*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1807.
- ³²⁾ *S. M. McElvain und B. Fajardo-Pinzon*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 650 (1945).
- ³³⁾ *J. Finkelstein, E. Chiang und J. Lee*, *J. Med. Pharm. Chem.* **8**, 432 (1965).
- ³⁴⁾ *T. Gramstad und R. N. Haszeldine*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4069.
- ³⁵⁾ *A. P. Meshcheryakov und I. E. Dolgii*, *Bull. Acad. Sci. USSR (Engl. Trans.)* **1960**, 864 und 1745.
- ³⁶⁾ *A. Burger und W. L. Yost*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2198 (1948).
- ³⁷⁾ *C. Kaiser, J. Weinstock und M. P. Olmstead*, *Org. Synth.* **50**, 95 (1970); *J. Weinstock*, *J. Org. Chem.* **26**, 3511 (1961).
- ³⁸⁾ *C. Kaiser, B. M. Lester, A. Burger, C. S. Davis, T. J. Delia und L. Zirngibl*, *J. Med. Pharm. Chem.* **5**, 1243 (1963) [Chem. Abstr. **59**, 504 g (1963)].
- ³⁹⁾ *J. K. Blatchford und M. Orchin*, *J. Org. Chem.* **29**, 839 (1964).
- ⁴⁰⁾ *D. Ben-Ishai und A. Berger*, *J. Org. Chem.* **17**, 1564 (1952).
- ⁴¹⁾ *M. Mausseron, R. Jaquier und R. Fraise*, *C. R. Acad. Sci.* **243**, 1880 (1956).
- ⁴²⁾ *S. C. Bunce und J. B. Cloke*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2244 (1954).
- ⁴³⁾ *C. H. Tilford, M. G. Van Campen und R. S. Shelton*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2902 (1947).
- ⁴⁴⁾ *D. D. Roberts*, *J. Org. Chem.* **33**, 2712 (1968).
- ⁴⁵⁾ *S. Dev*, *J. Indian Chem. Soc.* **33**, 769 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 10387 d (1957)].
- ⁴⁶⁾ *A. Hassner und L. A. Levy*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4203 (1965).
- ⁴⁷⁾ *P. Yates und B. L. Shapiro*, *J. Org. Chem.* **23**, 759 (1958).
- ⁴⁸⁾ *F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2077 (1967).
- ⁴⁹⁾ *J. Ciabattoni und M. Cabell jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1482 (1971).