

Reaktionen ungesättigter Azide, 3<sup>1)</sup>

## Synthese, Strukturzuordnung, Photolyse und Thermolyse von 2,3-Diazido-1,3-butadienen

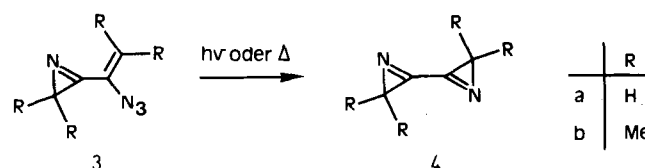
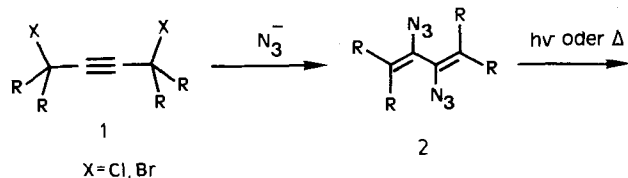
Klaus Banert

Fachbereich 8, Organische Chemie II, Universität-GH Siegen,  
Postfach 101240, D-5900 Siegen

Eingegangen am 25. Februar 1987

In Natriumazid-Lösungen setzte sich das Ditosylat des 2-Pentyn-1,4-diols (**5a**) zum Substitutionsprodukt **5b** und unter nachfolgender Umlagerung zu den 2,3-Diazido-1,3-pentadienen (**6**, **7**) um. Analoge Vorläufer führten zum 2,5-Diazido-3-hexin (**12d**) und zu den 3,4-Diazido-2,4-hexadienen (**13**, **14**, **15**). Durch Photolyse oder Thermolyse lieferten die Titelverbindungen **6**, **7**, **13**, **14** und **15** die Azirine **8**, **9**, **10**, **16** und **17**; bei fortgesetzter Photolyse entstanden die 3,3'-Bi-2*H*-azirine **11**, **18** und **19**. Die Strukturen von **6** und **7** sowie **13**, **14** und **15** (*E*- und *Z*-Stellung der Methylgruppen) wurden mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Methoden untersucht. Dabei wurden 1,3-Pentadiene (**20**, **21**) und 2,4-Hexadiene (**22**, **23**, **24**) mit einbezogen, und die frühere Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale des (*E,Z*)-2,4-Hexadiens (**23**) wurde korrigiert.

Die 2,3-Diazido-1,3-butadiene **2** sind leicht durch nucleophile Substitution und nachfolgende Umlagerung zugänglich<sup>2,3)</sup>. **2** liefert bei Photolyse oder Thermolyse zuerst die Azirine **3** und als Folgeprodukte die 3,3'-Bi-2*H*-azirine **4**<sup>3)</sup>. Daneben darf man von **2** interessante Cycloadditions-Reaktionen erwarten: Als konjugiertes Dien sollte **2** Diels-Alder-Reaktionen eingehen, als elektronenreiches Vinylazid könnte **2** in einer [2 + 2]-Cycloaddition reagieren, und die Azidgruppen sollten **2** zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen befähigen. In dieser Arbeit wird daher zunächst über die Synthesen, Eigenschaften und Strukturzuordnungen weiterer 2,3-Diazido-1,3-butadiene berichtet.



## Synthesen von weiteren 2,3-Diazido-1,3-butadienen

In Natriumazid-Lösungen setzt sich das Ditosylat **5a**<sup>4)</sup> zum Substitutionsprodukt **5b** sowie zu den Umlagerungs-

Reactions of Unsaturated Azides, 3<sup>1)</sup>. — Synthesis, Assignments of Structures, Photolysis, and Thermolysis of 2,3-Diazido-1,3-butadienes

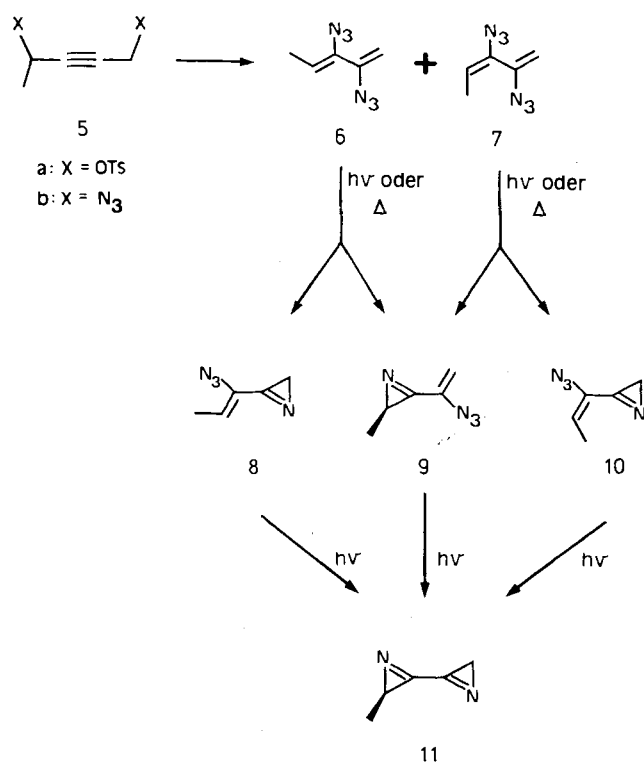
Treatment of 2-pentyne-1,4-diol ditosylate (**5a**) with solutions of sodium azide afforded the displacement product **5b** and the 2,3-diazido-1,3-pentadienes (**6**, **7**) by subsequent rearrangement. Analogous precursors gave 2,5-diazido-3-hexyne (**12d**) and 3,4-diazido-2,4-hexadienes (**13**, **14**, **15**). Title compounds **6**, **7**, **13**, **14**, and **15** yielded the azirines **8**, **9**, **10**, **16**, and **17** by photolysis or thermolysis; 3,3'-bi-2*H*-azirine compounds **11**, **18**, and **19** were formed by continuous photolysis. Structures of **6** and **7** as well as **13**, **14**, and **15** (*E/Z* positions of methyl groups) were analyzed using two-dimensional NMR methods. In addition, 1,3-pentadienes (**20**, **21**) and 2,4-hexadienes (**22**, **23**, **24**) were included and the former assignment of the <sup>13</sup>C-NMR data of (*E,Z*)-2,4-hexadiene (**23**) was corrected.

produkten **6** und **7** um. Die Reaktionsbedingungen bestimmen Ausbeute und Produktzusammensetzung (Tab. 1): Mit zunehmender Reaktionszeit sinkt die Gesamtausbeute und steigt der Anteil umgelagerter Produkte. Gleichzeitig erhöht sich das Verhältnis **6/7**. Offensichtlich sind **6** und vor allem **7** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, sondern zerfallen zu den Azirinen **8**, **9** und **10**. Diese bilden Folgeprodukte, die bei der Aufarbeitung nicht erfaßt werden<sup>5)</sup>.

Erwartungsgemäß werden **12b**<sup>6)</sup> und **12c**<sup>7)</sup> in Gegenwart von Natriumazid-Lösungen in **12d**, **13**, **14** und **15** übergeführt<sup>8)</sup>. Wiederum nimmt die Gesamtausbeute mit zunehmender Reaktionszeit ab und der Anteil umgelagerter Produkte zu (Tab. 2). Besonders hohe Ausbeuten an **12d** erhält man bei der schonenden Umsetzung von **12b** mit Tributylhexadecylphosphoniumazid (QN<sub>3</sub>)<sup>9,10)</sup>.

## Photolysen und Thermolysen von 2,3-Diazido-1,3-butadienen

Die Ergebnisse der Tabellen 1 und 2 zeigen, daß **6**, **7**, **13**, **14** und **15** unter den Bedingungen der Synthese nicht stabil sind. Genauere Untersuchungen sind nach der gaschromatographischen Trennung der 2,3-Diazido-1,3-butadiene möglich. Chloroform-Lösungen von **6** ergeben bei der Thermolyse bei 60°C die Azirine **8** und **9** etwa im Verhältnis 1:1, während aus **7** die Heterocyclen **9** und **10** ungefähr im Verhältnis 13:1 entstehen. Wie erwartet fällt die Halbwertszeit von **7** mit ca. 80 min erheblich kleiner aus als die von **6** mit ca. 8 h. Photolysen bei ca. -40°C überführen zunächst **6** in



Tab. 1. Zusammensetzung (%) der Diazide aus 5a

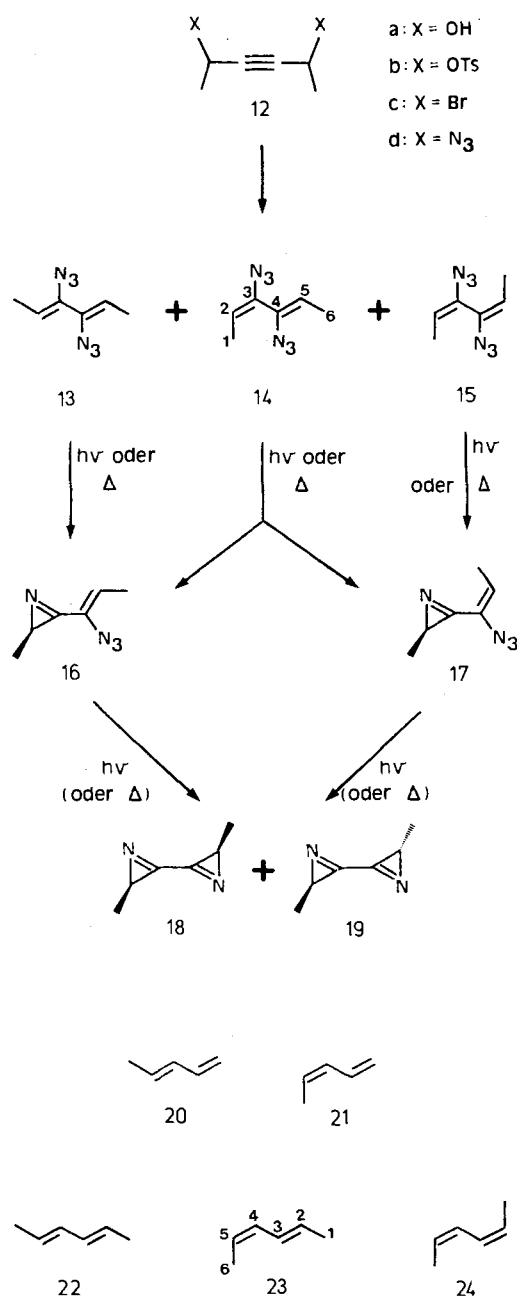
Reaktionszeit <sup>a)</sup>	5b	6	7	Ausb. <sup>b)</sup> (%)
0.5 h	88	6	6	79
2.0 h	56	22	22	58
4.0 h	38	33	29	46
8.0 h	12	60	28	27

<sup>a)</sup> Reaktionsbedingungen:  $\text{NaN}_3$  in  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  bei  $50^\circ\text{C}$ . —  
<sup>b)</sup> Gesamtausbeute an Diaziden.

8 und 9 (ca. 1:2) sowie 7 in 9 und 10 (ca. 3:1). Bei fortgesetzter Photolyse bildet sich die selbst in Lösung sehr instabile Verbindung 11, die thermisch aus 6 oder 7 höchstens in Spuren erzeugt werden kann. Durch Photolyse oder Thermolyse erhält man aus 13 das Azirin 16, 14 liefert 16 und 17, während 15 zu 17 zerfällt. Als Folgeprodukte findet man bei der Photolyse und mit erheblich geringerer Ausbeute auch bei der Thermolyse die Bicyclen 18 und 19. Durch den Thorpe-Ingold-Effekt<sup>(11)</sup> sollte jede zusätzliche Methylgruppe bei den 3,3'-Bi-2H-azirinen stabilisierend wirken. Daher kann es nicht überraschen, daß die beobachteten Stabilitäten in der Reihenfolge  $4a < 11 < 18, 19 < 4b$  zunehmen.

### Strukturzuordnungen bei 2,3-Diazo-1,3-pentadienen und 3,4-Diazo-2,4-hexadienen

Im Hinblick auf geplante Cycloadditions-Reaktionen mit 6, 7, 13, 14 und 15 ist es unerlässlich, die Strukturen, d. h. die *E*- bzw. *Z*-Stellung der Methylgruppen, eindeutig zuzuordnen<sup>(12)</sup>. Dies gelingt mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (Tab. 3). Durch die geringere Symmetrie kann 14 einfach



Tab. 2. Zusammensetzung (%) der Diazide aus 12b und 12c

Substrat	Bedingungen	12d	13	14	15	Ausb. <sup>a)</sup> (%)
12b	$\text{NaN}_3$ , 1.0 h <sup>b)</sup>	38	9	45	8	69
12b	$\text{NaN}_3$ , 2.0 h <sup>b)</sup>	10	18	59	13	45
12b	$\text{QN}_3$ , 10 min <sup>c)</sup>	88	1	10	1	67
12c	$\text{NaN}_3$ , 2.0 h <sup>b)</sup>	26	24	32	18	62

<sup>a)</sup> Gesamtausbeute an Diaziden. — <sup>b)</sup> Umsetzung mit  $\text{NaN}_3$  in  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  bei  $50^\circ\text{C}$ . — <sup>c)</sup> Umsetzung in einer unterkühlten Schmelze von  $\text{QN}_3 = \text{Bu}_3(n\text{-C}_{16}\text{H}_{33})\text{PN}_3$  bei  $40^\circ\text{C}$ .

von 13 und 15 unterschieden werden. Gekoppelte Spektren erlauben eine mühelose Zuordnung der Signale von 13 und 15 sowie der  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen bei 6 und 7. Die Verknüpfung der olefinischen Kohlenstoffatome bei 6, 7 und

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> von 6, 7, 13, 14 und 15 sowie zum Vergleich von 20, 21, 22, 23 und 24

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
6	99.5 (d 166 Hz, d 159 Hz)	140.5	132.1	118.1 (d 159 Hz, q 7.5 Hz)	12.3 (q 128 Hz)	
7	105.0 (d 166 Hz, d 160 Hz)	137.8	132.2	116.0 (d 154 Hz, q 7.5 Hz)	13.8 (q 128 Hz)	
13	12.2 (q 128 Hz, d 2 Hz)	117.5 (d 159 Hz, q 7 Hz)	132.7			
14	13.7 (q 128 Hz, d 2 Hz)	115.9 (d 155 Hz, q 7 Hz)	132.6	129.2	118.8 (d 159 Hz, q 7 Hz)	12.0 (q 128 Hz, d 2 Hz)
15	13.5 (q 128 Hz, d 2 Hz)	116.7 (d 155 Hz, q 7 Hz)	129.8			
20	114.2 (d 159 Hz, d 155 Hz, d 4 Hz)	137.2 (d 151 Hz)	129.5 (d 151 Hz)	132.5 (d 149 Hz)	17.7 (q 126 Hz, t 5 Hz)	
21	116.3 (d 159 Hz, d 155 Hz, d 5 Hz)	131.9 (d 151 Hz, d 11 Hz)	130.2 (d 153 Hz)	126.4 (d 155 Hz, q 7 Hz, d 3 Hz, d 1 Hz)	13.0 (q 126 Hz, d 9 Hz, d 4 Hz)	
22	17.7 (q 126 Hz, t 5 Hz)	126.1 (d 150 Hz)	131.7 (d 149 Hz)			
23	18.0 (q 126 Hz, t 6 Hz)	128.5 (d 150 Hz)	126.8 (d 148 Hz)	129.5 (d 151 Hz)	123.3 (d 155 Hz)	13.0 (q 126 Hz, d 9 Hz, d 4 Hz)
24	12.9 (q 126 Hz)	124.3 (d 152 Hz)	125.5 (d 154 Hz)			

<sup>a)</sup> Gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei 100.61 MHz;  $\delta$ -Werte in ppm, in Klammern einige  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten mit den dazugehörigen Multiplizitäten. Die Zuordnungen der Signale von 20, 21, 22 und 24 wurden aus der Lit.<sup>15,16)</sup> übernommen.

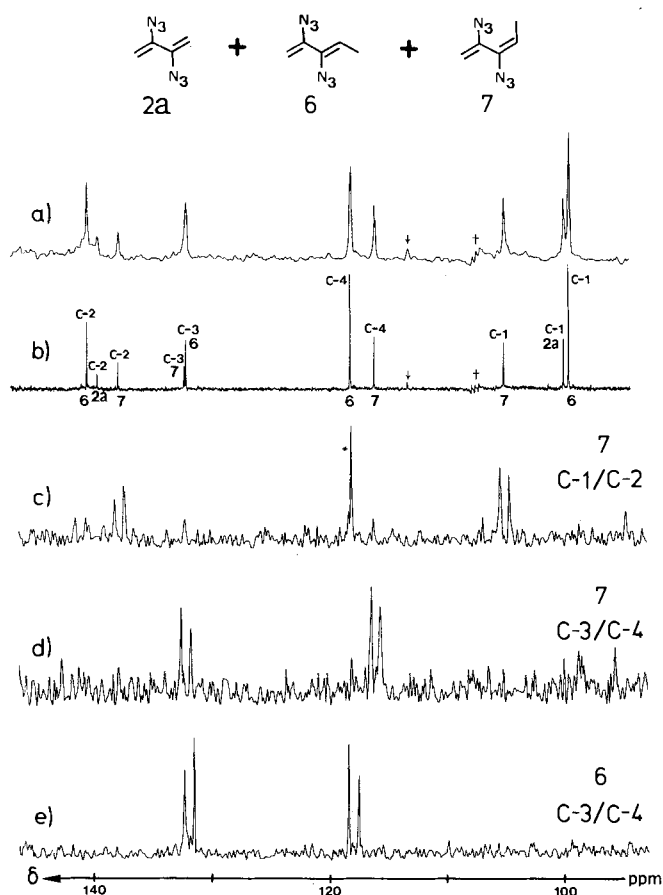


Abb. 1. Zweidimensionales  $^{13}\text{C}$ -INADEQUATE-Experiment für eine Mischung aus 2a, 6 und 7 ( $\text{CDCl}_3$ , 100.61 MHz). a), c), d) und e) einige Zeilen der Datenmatrix, wobei c), d) und e) direkte  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen erkennen lassen, die die Zuordnung von C-2 und C-3 bei 6 und 7 ermöglichen; b) konventionelles (eindimensionales) Spektrum mit höherer digitaler Auflösung. Artefakte: hereingefaltete Lösungsmittelsignale ( $\dagger$ ), Signal von 9 ( $\downarrow$ , während der Messung gebildet), unvollständig unterdrücktes Hauptsignal (\*)

14 wird durch 2D-INADEQUATE-Spektren<sup>13)</sup> aufgeklärt (Abb. 1). Dadurch gewinnt man eine eindeutige Zuordnung der C-2-Signale von 6 und 7. Die E-ständige Methylgruppe

bewirkt bei 7 eine Hochfeldverschiebung von 2.7 ppm für das C-2-Signal ( $\gamma$ -Effekt), verglichen mit C-2 bei 6. Damit ist die Z-Struktur für 6 und die E-Struktur für 7 nachgewiesen. Ähnliche  $\gamma$ -Effekte ( $\Delta\delta = 2.8$  ppm) belegen die Z,Z-Konfiguration bei 13 und die E,E-Konfiguration bei 15. Eine Hochfeldverschiebung von 2.4 ppm findet man beim C=N-Signal von 17 verglichen mit C=N bei 16. Schließlich untermauert ein  $\gamma$ -Effekt von 3.4 ppm die Zuordnung von C-3 und C-4 bei 14. Die bereits erwähnten INADEQUATE-Spektren legen ergänzend die Signale für C-2 und C-5 fest. Über eine  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation gelingt die Zuordnung der olefinischen Protonensignale von 14 (Abb. 2). Durch homonucleare Doppelresonanz-Experi-

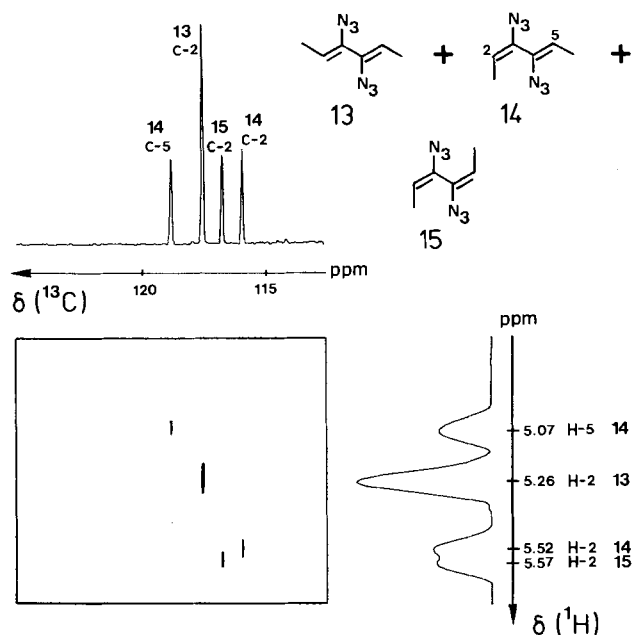


Abb. 2.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation für eine Mischung aus 13, 14 und 15 ( $\text{CDCl}_3$ ). Die eindimensionalen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren sind aus den Projektionen der zweidimensionalen Datenmatrix gewonnen; die Aufspaltungen der Quartett-Signale sind im Protonenspektrum wegen der geringen digitalen Auflösung nicht zu erkennen

mente werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für  $\text{CH}_3$ -1 und  $\text{CH}_3$ -6 eindeutig festgesetzt. Der letzte Schritt besteht aus einer kleinen, geminalen Kopplungen betonenden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation. Diese erlaubt über die olefinischen Protonensignale von **14** die Zuordnung von C-1 und C-6.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonensignale von **13**, **14** und **15**, so zeigen die zur Azidgruppe *cis*-ständigen Protonen größere  $\delta$ -Werte. Dagegen erscheint das 4-H-Signal von **6** (*trans*-ständig zur Azidgruppe) bei tieferem Feld als das von **7** (*cis*-ständig zur Azidgruppe). Die für einfache Vinylazide gefundene Regel<sup>14</sup>, daß Azidgruppen bei *cis*-ständigen, olefinischen Protonen eine Tieffeldverschiebung bewirken, erweist sich also bei 2,3-Diazido-1,3-butadienen als unzuverlässig.

Die Kohlenwasserstoffe **20**–**24** sind in die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen mit einbezogen (Tab. 3). Dadurch kann die Zuverlässigkeit beurteilt werden, mit der *E*- und *Z*-Strukturen durch  $\gamma$ -Effekte unterscheidbar sind. Die Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für **20**, **21**, **22** und **24** stammen aus der Lit.<sup>15,16</sup> und weisen auf Hochfeldverschiebungen von 5.3 ppm (C-2 bei **20** und **21**) und 6.2 ppm (C-3 bei **22** und **24**) durch  $\gamma$ -ständige Methylgruppen<sup>17</sup>. Die in der Lit.<sup>16,18</sup> für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **23** getroffene Zuordnung steht im Widerspruch zu den sonst beobachteten  $\gamma$ -Effekten und ist nicht korrekt. Dies läßt sich durch  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationen<sup>19</sup> leicht nachweisen. Die zugrundeliegende Zuordnung der Protonensignale von **23** ist in der Lit.<sup>20</sup> richtig ermittelt worden, was durch 400-MHz-Protonenspektren und homonucleare Doppelresonanz-Experimente einfach überprüft werden kann. Ausgehend von der berichtigten Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **23** (Tab. 3), findet man für C-3 einen  $\gamma$ -Effekt von 2.7 ppm. Die Hochfeldverschiebung durch  $\gamma$ -ständige Methylgruppen erweist sich damit als ein zuverlässiges Mittel zur Unterscheidung von *E*- und *Z*-Konfigurationen.

Die Daten der Tab. 3 zeigen, daß Methingruppen bei **6**, **7**, **13**, **14** und **15** ebenso wie  $\text{CH}_4$  bei **20** und **21** sowie  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  bei **22**, **23** und **24** für *E*-ständige Protonen eine um 2–6 Hz größere direkte  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung aufweisen als vergleichbare *Z*-ständige Protonen<sup>21</sup>. Möglicherweise läßt sich dieser Befund für die Zuordnung der direkten  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplung bei den  $\text{CH}_2$ -Gruppen von **6**, **7**, **20** und **21** nutzen, da auch bei diesen Methylengruppen eine der beiden Kopplungskonstanten um 4–7 Hz größer ausfällt als die andere.

Herrn Prof. Dr. H. Günther sowie Herrn Detlef Moskau und Herrn Peter Bast, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität-GH Siegen, danke ich für wertvolle Anregung und Hilfestellung bei der 2D-NMR-Spektroskopie. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit großzügig gefördert. Frau Regina Stötzl danke ich für die Unterstützung bei der Synthese der Titelverbindungen.

## Experimenteller Teil

### Spektroskopie und Gaschromatographie

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten Spektrometer vom Typ Bruker WP 80 ( $^1\text{H}$ -NMR, homonucleare Doppelresonanz) und Bruker WH 400 ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, 2D-NMR). Für eindimensionale Spektren wurden verdünnte  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen der Substan-

zen eingesetzt, während 2D-Messungen mit konzentrierten Lösungen (30–60 Vol.-%  $\text{CDCl}_3$ ) durchgeführt wurden. Als innerer Standard wurden die Signale des Lösungsmittels ( $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.27$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 77.0$ ) benutzt. Für die 2D-Messungen verwendete man Bruker-Standard-Software mit folgenden Parametern: INADEQUATE-Experiment in Abb. 1, Spektrbereich 5495 Hz,  $t_1$ -Inkrement 0.18 ms, 64  $t_1$ -Inkremente, 1024 Akkumulationen in  $t_2$ ,  $\tau = (4 J)^{-1} = 3$  ms, Relaxationsintervall 4 s, Datenmatrix  $F_1 \times F_2$  nach Nullenaddition in  $F_1$  128 W  $\times$  1 K, digitale Auflösung 10.7 Hz;  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation in Abb. 2, Spektrbereich je 1245 Hz für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Bereich,  $t_1$ -Inkrement 0.80 ms, 128  $t_1$ -Inkremente, 16 Akkumulationen in  $t_2$ , Mischzeit =  $\Delta_1 + \Delta_2 = (2 J)^{-1} + (4 J)^{-1} = 3.2$  ms + 1.6 ms, Relaxationsintervall 3 s, Datenmatrix  $F_1 \times F_2$  128 W  $\times$  256 W, digitale Auflösung 9.7 Hz für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Bereich. Die Parameter für weitere INADEQUATE-Spektren und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationen (insbesondere Spektrbereiche, Inkrementierungen und Mischzeiten) wurden den jeweiligen Problemstellungen angepaßt. Zur Aufnahme der IR- und UV-Spektren dienten Geräte vom Typ Beckman Acculab 4 und Beckman Acta M VII. Die analytische GC wurde mit einem Gaschromatographen vom Typ Siemens L 350 durchgeführt, wobei eine 25-m-Quarz-Kapillarsäule belegt mit 5% Phenylmethylsilicon bei 320 K und 2 bar Trägergasdruck ( $\text{N}_2$ ) eingesetzt wurde. Für GC-MS-Untersuchungen war der Gaschromatograph Varian 1400 unter ähnlichen Bedingungen (Trägergas  $\text{He}$ ) mit dem MS-Gerät Varian MAT 112 (Elektronenstoß-Ionisierung, 70 eV) in offener Kopplung verbunden. Unter diesen GC-Bedingungen zeigten die Substanzen folgende Retentionszeiten: **6** 33.0 min, **7** 26.8 min, **8** 22.8 min, **9** 10.8 min, **10** 24.3 min, **11** 4.3 min, **13** 61.6 min, **14** 53.3 min, **15** 49.9 min, **16** 34.6 min, **17** 35.7 min, **18** und **19** 6.1 min und 6.3 min. Die präparative GC wurde mit einem Gerät vom Typ Wilkens 1520 durchgeführt. Zur Aufnahme der MS-Spektren von **6**, **7**, **13**, **14** und **15** diente das MS-Gerät Varian MAT 311 A unter Benutzung eines unbeheizten Direkt-Einlaßsystems.

Elementaranalysen konnten wegen Unbeständigkeit und explosionsartiger Zersetzungen nicht erhalten werden.

### Synthese der Diazide (Tab. 1 und 2)

Eine Lösung von 1.5 g (23 mmol) Natriumazid in 7 ml Wasser und 22 ml Ethanol wurde mit 4.9 mmol **5a**<sup>4</sup>, **12b**<sup>6</sup> oder **12c**<sup>7</sup> versetzt und 0.5–8 h intensiv bei 50°C gerührt<sup>22</sup>. Danach verdünnte man mit 200 ml Eis/Wasser, extrahierte dreimal mit Ether und wusch zweimal mit Wasser, mit gekühlter, verd. Schwefelsäure<sup>23</sup>, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser. Die Ether-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. ohne Heizung vom Lösungsmittel befreit und durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Nach dem Umkondensieren bei  $10^{-3}$  Torr und präparativer Gaschromatographie (1-m-Säule mit 15% Silicon OV-101 auf Chromosorb P, 30°C, Trägergas: 240 ml Helium/min, Retentionszeiten: **5b** 150 min, **6** 85 min, **7** 60 min, bei einem Fluß von 360 ml/min: **13** 130 min, **14** 110 min, **15** 80 min) erhielt man die 2,3-Diazido-1,3-butadiene als gelbe Flüssigkeiten.

**1,4-Diazido-2-pentin (5b)**: IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2110  $\text{cm}^{-1}$ , 1230. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (d,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.99 (d, br.,  $J = \text{ca. } 1.7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.25 (qt, br.,  $J = 7$  und 1.7 Hz, CH). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.3$  (qd,  $J = 130$  und 5 Hz), 39.7 (t,  $J = 149$  Hz), 48.2 (dq,  $J = 149$  und ca. 4.5 Hz), 78.0 (td,  $J = 9$  und 4 Hz), 84.1 (s).

**(Z)-2,3-Diazido-1,3-pentadien (6)**: IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2105  $\text{cm}^{-1}$ , 1295, 1250. — UV (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (4.090). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.80$  (d,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 4.91 (d,  $J = 2.3$  Hz), 5.21 (d,  $J = 2.3$  Hz), 5.64 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4-H). — MS (70 eV):  $m/z$

(%) = 150 (45, M<sup>+</sup>), 122 (2, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 108 (3, M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub>), 94 (4, M<sup>+</sup> - N<sub>4</sub>), 93 (7), 54 (100).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> Ber. 150.0654 Gef. 150.0659 (MS)

(*E*)-2,3-Diazido-1,3-pentadien (**7**): IR (CCl<sub>4</sub>): 2100 cm<sup>-1</sup>, 1265, 1250. - UV (MeCN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 241 nm (4.074). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.84 (d, *J* = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.93 (d, *J* = 1.5 Hz), 5.12 (d, *J* = 1.5 Hz), 5.50 (q, *J* = 7.3 Hz, 4-H). - MS (70 eV): *m/z* (%) = 150 (20, M<sup>+</sup>), 122 (1, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 108 (2, M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub>), 94 (3, M<sup>+</sup> - N<sub>4</sub>), 93 (8), 54 (100).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> Ber. 150.0654 Gef. 150.0652 (MS)

2,5-Diazido-3-hexin (**12d**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.47 (d, *J* = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.25 (q, br., *J* = 6.9 Hz, CH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.5 (qd, *J* = 130 und 5 Hz), 48.2 (dq, *J* = 149 und 4 Hz), 82.7 (s).

(*Z,Z*)-3,4-Diazido-2,4-hexadien (**13**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75 (d, *J* = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>), 5.26 (q, *J* = 6.7 Hz, CH). - MS (70 eV): *m/z* (%) = 164 (9, M<sup>+</sup>), 136 (1, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 122 (0.5, M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub>), 108 (0.7, M<sup>+</sup> - N<sub>4</sub>), 107 (1), 93 (7), 54 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub> Ber. 164.0810 Gef. 164.0800 (MS)

(*E,Z*)-3,4-Diazido-2,4-hexadien (**14**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75 (d, *J* = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>-6), 1.77 (d, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-1), 5.07 (q, *J* = 6.9 Hz, 5-H), 5.52 (q, *J* = 7.2 Hz, 2-H). - MS (70 eV): *m/z* (%) = 164 (9, M<sup>+</sup>), 136 (2, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 108 (0.5, M<sup>+</sup> - N<sub>4</sub>), 107 (2), 93 (8), 54 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub> Ber. 164.0810 Gef. 164.0797 (MS)

(*E,E*)-3,4-Diazido-2,4-hexadien (**15**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.68 (d, *J* = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 5.57 (q, *J* = 7.1 Hz, CH). - MS (70 eV): *m/z* (%) = 164 (12, M<sup>+</sup>), 136 (4, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 108 (1, M<sup>+</sup> - N<sub>4</sub>), 107 (1), 93 (8), 54 (100).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub> Ber. 164.0810 Gef. 164.0812 (MS)

Bei GC-MS-Untersuchungen ergaben **6**, **7**, **13**, **14** und **15** von den Azirinen gut unterscheidbare GC-Signale, aber MS-Spektren, die keine Molekülionenpeaks enthielten und den Spektren der Azirine ähnelten. Wurden die Messungen mit Hilfe eines unbeheizten Direkt-Einlaßsystems durchgeführt, beobachtete man deutliche M<sup>+</sup>-Signale und schwächere M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub><sup>+</sup>, M<sup>+</sup> - N<sub>3</sub><sup>+</sup> und M<sup>+</sup> - N<sub>4</sub><sup>+</sup>-Signale.

Für **13**, **14** und **15** wurden durch konventionelle Messungen einige <sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten bestimmt, um für zweidimensionale INADEQUATE-Experimente optimierte Parameter einsetzen zu können (Tab. 4).

Tab. 4. <sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten über eine Bindung für **13**, **14** und **15**

Substrat	C-1, C-2	C-2, C-3	C-4, C-5	C-5, C-6
<b>13</b>	42.7 Hz	83.6 Hz		
<b>14</b>	45.2 Hz	83.3 Hz	84.2 Hz	42.4 Hz
<b>15</b>	44.8 Hz	83.6 Hz		

Die Umsetzung von **12b** mit einer unterkühlten Schmelze von Tributylhexadecylphosphoniumazid (=QN<sub>3</sub>, ohne Lösungsmittel) erfolgte ähnlich wie für andere Substrate bereits beschrieben<sup>3,10,24</sup> (Tab. 2).

#### Photolysen und Thermolysen

Lösungen von **6**, **7**, **13**, **14** oder **15** in Chloroform (bzw. CDCl<sub>3</sub>) wurden bei -10 bis -40 °C (Thermostat mit Methanol) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q 81 der Quarzlampengesellschaft

Hanau, Lampenschacht und Photolysegefäß aus Duran) bestrahlt. Der Reaktionsverlauf und die Beständigkeit von **11**, **18** und **19** gegenüber fortgesetzter Belichtung sowie die Stabilität der 3,3'-Bi-2H-azirine (in CDCl<sub>3</sub>-Lösung bei 30 °C) konnten mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Photolyse von **13**, **14** und **15** lieferte **18** und **19** mit 48% Ausb. (Benzol als innerer Standard). Bei fortgesetztem Bestrahlen zerfielen die 3,3'-Bi-2H-azirine.

Die Thermolysen von **6**, **7**, **13**, **14** und **15** wurden in CDCl<sub>3</sub>-Lösung bei 60 °C in einem Thermostaten durchgeführt.

(*Z*)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2H-azirin (**8**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (s, CH<sub>2</sub>), 1.94 (d, *J* = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 5.92 (q, *J* = 7.3 Hz, CH). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 122 (16, M<sup>+</sup>), 94 (2, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 93 (6), 79 (18), 54 (100).

3-(1-Azidoethenyl)-2-methyl-2H-azirin (**9**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (d, *J* = 5 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.25 (q, *J* = 5 Hz, CH), 5.47 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 5.63 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 122 (3, M<sup>+</sup>), 94 (1, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 93 (10), 79 (21), 54 (100).

(*E*)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2H-azirin (**10**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.80 (s, CH<sub>2</sub>), 2.14 (d, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.09 (q, *J* = 7.6 Hz, CH). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 122 (5, M<sup>+</sup>), 94 (2, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 93 (14), 79 (26), 54 (100).

2-Methyl-3,3'-bi-2H-azirin (**11**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.41 (d, *J* = 4.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, CH<sub>2</sub>), 2.53 (q, *J* = 4.8 Hz, CH). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 94 (2, M<sup>+</sup>), 93 (19), 79 (37), 67 (27), 66 (41), 54 (100).

(*Z*)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2-methyl-2H-azirin (**16**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (d, *J* = 4.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.91 (d, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.15 (q, *J* = 4.8 Hz, CH - N), 5.82 (q, *J* = 7.2 Hz, C=CH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.9 (q, *J* = 129 Hz), 18.4 (qd, *J* = 126 und 9 Hz), 26.6 (dq, *J* = 180 und 6 Hz), 126.3 (s), 129.65 (dq, *J* = 161 und 7 Hz), 170.0 (s). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 136 (8, M<sup>+</sup>), 108 (1, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 107 (5), 93 (18), 54 (100).

(*E*)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2-methyl-2H-azirin (**17**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.32 (d, *J* = 4.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.06 (d, *J* = 7.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.24 (q, *J* = 4.8 Hz, CH - N), 6.05 (q, *J* = 7.6 Hz, C=CH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.0 (q, *J* = 129 Hz), 19.35 (qd, *J* = 126 und 8 Hz), 27.7 (dq, *J* = 180 und 6 Hz), 126.3 (s), 126.7 (dq, *J* = 156 und 8 Hz), 167.6 (s). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 136 (1, M<sup>+</sup>), 108 (1, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 107 (4), 93 (19), 54 (100).

2,2'-Dimethyl-3,3'-bi-2H-azirine (**18**, **19**): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (d, *J* = 5 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.40 (d, *J* = 5 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.48 (q, *J* = 5 Hz, CH), 2.49 (q, *J* = 5 Hz, CH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.7 (qd, *J* = 127 und 8 Hz), 30.2 (dq, *J* = 182 und 6 Hz), 30.3 (dq, *J* = 182 und 6 Hz), 166.5 (s). - GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 108 (2, M<sup>+</sup>), 107 (4), 93 (12), 54 (100) und 108 (1, M<sup>+</sup>), 107 (4), 93 (23), 54 (100). Die NMR-Spektren von **18** und **19** waren sehr ähnlich; im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigte nur C-2 verschiedene chemische Verschiebungen bei **18** und **19**.

#### CAS-Registry-Nummern

**5a**: 97080-97-2 / **5b**: 110318-59-7 / **6**: 110204-77-8 / **7**: 110191-96-3 / **8**: 110318-60-0 / **9**: 110318-61-1 / **10**: 110318-62-2 / **11**: 110318-63-3 / **12a** (Isomer 1): 110318-64-4 / **12a** (Isomer 2): 110318-65-5 / **12b** (Isomer 1): 110318-66-6 / **12b** (Isomer 2): 110318-67-7 / **12c** (Isomer 1): 110318-68-8 / **12c** (Isomer 2): 38279-66-2 / **12d** (Isomer 1): 110318-69-9 / **12d** (Isomer 2): 110318-70-2 / **13**: 110191-99-6 / **14**: 110192-00-2 / **15**: 110192-01-3 / **16**: 110318-71-3 / **17**: 110318-72-4 / **18**: 110318-73-5 / **19**: 110318-74-6

<sup>1</sup>) 2. Mitteilung; vgl. Lit.<sup>3)</sup>

<sup>2</sup>) H. Priebe, *Angew. Chem.* **96** (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 736.

- <sup>3)</sup> K. Banert, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5261.
- <sup>4)</sup> Y. Takahashi, T. Matsumoto, *Nippon Kagaku Zasshi* **84** (1963) 145 [*Chem. Abstr.* **59** (1963) 13804d].
- <sup>5)</sup> Unter den alkalischen Reaktionsbedingungen sollten **8**, **9** und **10** rasch nucleophil angegriffen werden.
- <sup>6)</sup> Unilever N. V. (G. A. M. Van den Ouweland, H. G. Peer, Erf.), D.O.S. 1932800 (Cl. C 07 d, A 23 p) (08. Jan. 1970, Brit. Appl. 01. Juli 1968) [*Chem. Abstr.* **72** (1970) P 90265 d].
- <sup>7)</sup> R. Machinek, W. Lüttke, *Synthesis* **1975**, 255.
- <sup>8)</sup> Laut <sup>1</sup>H- (und <sup>13</sup>C-)NMR-Spektren bestehen **12b** und käufliches **12a** aus Diastereomeregemischen. Vermutlich gilt dies auch für **12c** und **12d**.
- <sup>9)</sup> D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2796; *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 575; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3766.
- <sup>10)</sup> K. Banert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1564.
- <sup>11)</sup> R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **107** (1915) 1080; S. Searles, E. F. Lutz, M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2932; N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 701, und dort zitierte Lit.; P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1368, und dort zitierte Lit.
- <sup>12)</sup> E- oder Z-Stellung von Methylgruppen können bei Dienen Art und Geschwindigkeit von Cycloadditions-Reaktionen steuern, vgl.: C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1663.
- <sup>13)</sup> Die Leistungsfähigkeit moderner Pulsfolgen in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie belegen folgende Übersichten: R. Bunn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 350; H. Günther, P. Schmitt, *Naturwissenschaften* **71** (1984) 342.
- <sup>14)</sup> F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2077; A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2686.
- <sup>15)</sup> K. Hasegawa, R. Asami, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 916.
- <sup>16)</sup> J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, *J. Magn. Reson.* **5** (1973) 147.
- <sup>17)</sup> Bei den Kohlenwasserstoffen **20–24** bewirkt der  $\gamma$ -Effekt auch für die Signale der beteiligten (Z-ständigen) Methylgruppen eine Hochfeldverschiebung ( $\Delta\delta = 4.7–5.0$  ppm). Dies ist bei **6**, **7**, **13**, **14** und **15** möglicherweise aufgrund der zusätzlichen Azidgruppen nicht der Fall.
- <sup>18)</sup> Die Daten für **23** aus Lit.<sup>16)</sup> wurden schon mehrfach übernommen: S. Fliszar, G. Cardinal, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 2748; H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, S. 117, Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>19)</sup> Verschiebungskorrelationen über die direkte <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-Kopplung und solche über vicinale Kopplungen belegen die Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale für **23** (Tab. 3).
- <sup>20)</sup> P. Albriktsen, A. V. Cunliffe, R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* **2** (1970) 150; M. Audit, P. Demerseman, N. Goasdoue, N. Platzter, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 698.
- <sup>21)</sup> Bei den Diaziden liegen die E-ständigen Protonen cis-ständig zu Vinylgruppen. Dagegen befinden sich die (endständigen, olefinischen) E-ständigen Protonen bei **20–24** trans-ständig zu Vinylgruppen.
- <sup>22)</sup> Analog kann auch **2a** aus **1a** (X = Cl) hergestellt werden (Reaktionszeit ca. 36 h). Durch einfache nucleophile Substitution gelang auch die Synthese von Propargylaziden: V. J. Shiner jr., J. S. Humphrey jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 622; M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, *J. Polymer Sci., Part B*, **5** (1967) 803; H. Priebe, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **38** (1984) 623, 895.
- <sup>23)</sup> Verzichtet man auf das Waschen mit Säure, so erhält man zusätzliche Produkte, die aus Azirinen resultieren, vgl. Lit.<sup>5)</sup>.
- <sup>24)</sup> K. Banert, A. Kurnianto, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3826.

[63/87]