

Reaktionen ungesättigter Azide, 3¹⁾

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

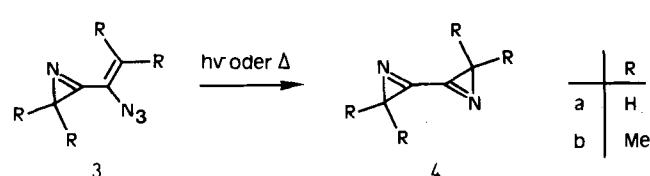
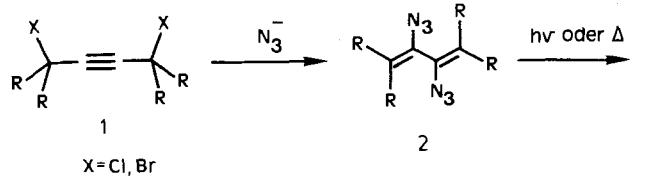
Klaus Banert

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-Pentin-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-2H-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 ¹³C-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.^{2,3)} **2** liefert bei Photolyse oder Thermolyse zuerst die Azirine **3** und als Folgeprodukte die 3,3'-Bi-2H-azirine **4**³⁾. 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**⁴⁾ zum Substitutionsprodukt **5b** sowie zu den Umlagerungs-

Reactions of Unsaturated Azides, 3¹⁾. — Synthesis, Assignments of Structures, Photolysis, and Thermolysis of 2,3-Diazido-1,3-butadienes

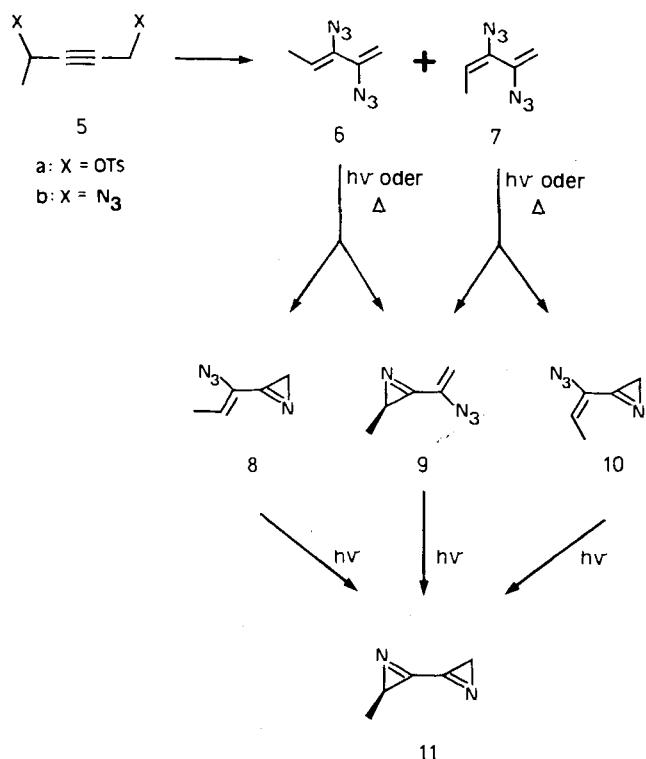
Treatment of 2-pentyne-1,4-diol ditosylate (**5a**) with solutions of sodium azide afforded the displacement product **5b** and the 2,3-diazido-1,3-pentadienes (**6**, **7**) by subsequent rearrangement. Analogous precursors gave 2,5-diazido-3-hexyne (**12d**) and 3,4-diazido-2,4-hexadienes (**13**, **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 ¹³C-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 werden⁵⁾.

Erwartungsgemäß werden **12b**⁶⁾ und **12c**⁷⁾ in Gegenwart von Natriumazid-Lösungen in **12d**, **13**, **14** und **15** übergeführt⁸⁾. 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 (ON^-)^{9,10)}.

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. Photolyse bei ca. -40°C überführen zunächst **6** in



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

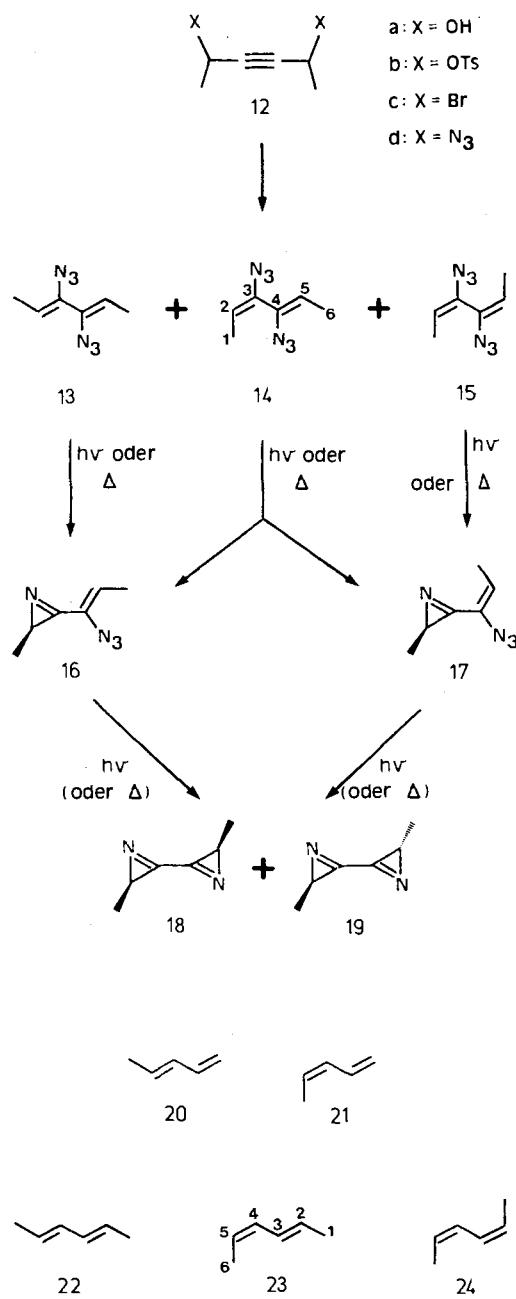
Reaktionszeit ^{a)}	5b	6	7	Ausb. ^{b)} (%)
0.5 h	88	6	6	79
2.0 h	56	22	22	58
4.0 h	38	33	29	46
8.0 h	12	60	28	27

^{a)} Reaktionsbedingungen: NaN₃ in EtOH/H₂O bei 50°C. –
^{b)} 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-Effekt¹¹⁾ 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-Diazido-1,3-pentadienen und 3,4-Diazido-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 zuzuordnen¹²⁾. Dies gelingt mit Hilfe der ¹³C-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. ^{a)} (%)
12b	NaN ₃ , 1.0 h ^{b)}	38	9	45	8	69
12b	NaN ₃ , 2.0 h ^{b)}	10	18	59	13	45
12b	QN ₃ , 10 min ^{c)}	88	1	10	1	67
12c	NaN ₃ , 2.0 h ^{b)}	26	24	32	18	62

^{a)} Gesamtausbeute an Diaziden. – ^{b)} Umsetzung mit NaN₃ in EtOH/H₂O bei 50°C. – ^{c)} Umsetzung in einer unterkühlten Schmelze von QN₃ = Bu₃(n-C₁₆H₃₃)PN₃ bei 40°C.

von **13** und **15** unterschieden werden. Gekoppelte Spektren erlauben eine mühelose Zuordnung der Signale von **13** und **15** sowie der CH₃-, CH₂- und CH-Gruppen bei **6** und **7**. Die Verknüpfung der olefinischen Kohlenstoffatome bei **6** und **7** und

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} 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)	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)	131.9 (d 151 Hz, d 11 Hz)	130.2 (d 153 Hz)	126.4 (d 155 Hz, q 7 Hz)	13.0 (q 126 Hz, d 9 Hz, d 3 Hz, d 1 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)			

^{a)} Gemessen in CDCl_3 bei 100.61 MHz; δ -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.^{15,16)} übernommen.

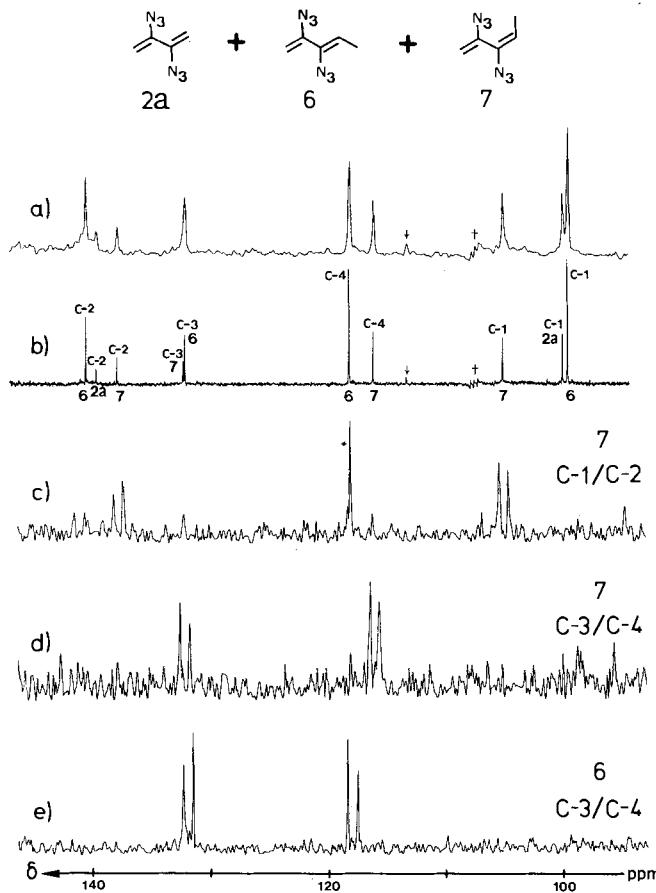


Abb. 1. Zweidimensionales ^{13}C -INADEQUATE-Experiment für eine Mischung aus **2a**, **6** und **7** (CDCl_3 , 100.61 MHz). a), c), d) und e) einige Zeilen der Datenmatrix, wobei c), d) und e) direkte $^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}$ -Kopplungen erkennen lassen, die die Zuordnung von C-2 und C-3 bei **6** und **7** ermöglichen; b) konventionelles (eindimensionales) Spektrum mit höherer digitaler Auflösung. Artefakte: hereingefaltete Lösungsmittelsignale (+), Signal von 9 (↓, während der Messung gebildet), unvollständig unterdrücktes Hauptsignal (*)

14 wird durch 2D-INADEQUATE-Spektren¹³⁾ 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 (γ -Effekt), verglichen mit C-2 bei **6**. Damit ist die Z-Struktur für **6** und die E-Struktur für **7** nachgewiesen. Ähnliche γ -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 γ -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 homonukleare Doppelresonanz-Experi-

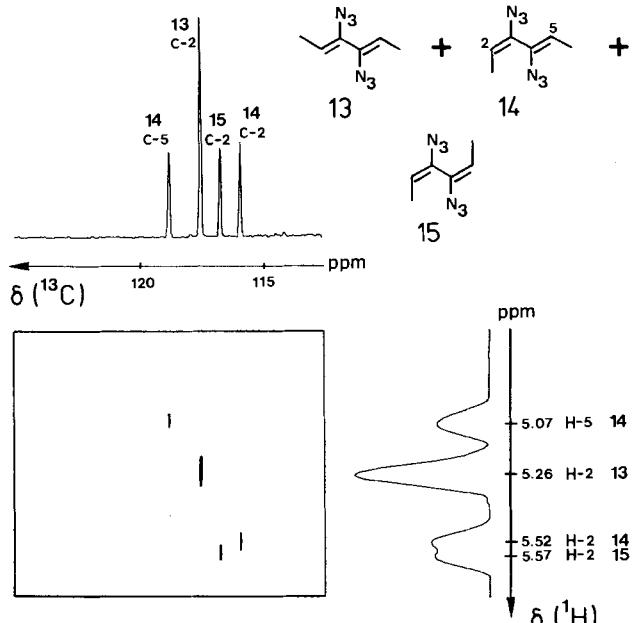


Abb. 2. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation für eine Mischung aus **13**, **14** und **15** (CDCl_3). Die eindimensionalen ^1H - und ^{13}C -Spektren sind aus den Projektionen der zweidimensionalen Datenmatrix gewonnen; die Aufspaltungen der Quartett-Signale sind im Protonenspektrum wegen der geringen digitalen Auflösung nicht zu erkennen

mente werden die ^1H -NMR-Daten für $\text{CH}_3\text{-}1$ und $\text{CH}_3\text{-}6$ eindeutig festgesetzt. Der letzte Schritt besteht aus einer kleinen, geminale 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 δ -Werte. Dagegen erscheint das 4-H-Signal von **6** (*trans*-ständig zur Azidgruppe) bei tiefem Feld als das von **7** (*cis*-ständig zur Azidgruppe). Die für einfache Vinylazide gefundene Regel¹⁴, 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}C -NMR-Untersuchungen mit einbezogen (Tab. 3). Dadurch kann die Zuverlässigkeit beurteilt werden, mit der *E*- und *Z*-Strukturen durch γ -Effekte unterscheidbar sind. Die Zuordnungen der ^{13}C -NMR-Signale für **20**, **21**, **22** und **24** stammen aus der Lit.^{15,16)} 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 γ -ständige Methylgruppen¹⁷⁾. Die in der Lit.^{16,18)} für die ^{13}C -NMR-Signale von **23** getroffene Zuordnung steht im Widerspruch zu den sonst beobachteten γ -Effekten und ist nicht korrekt. Dies läßt sich durch $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationen¹⁹⁾ leicht nachweisen. Die zugrundeliegende Zuordnung der Protonensignale von **23** ist in der Lit.²⁰⁾ richtig ermittelt worden, was durch 400-MHz-Protonenspektren und homonucleare Doppelresonanz-Experimente einfach überprüft werden kann. Ausgehend von der berichtigten Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von **23** (Tab. 3), findet man für C-3 einen γ -Effekt von 2.7 ppm. Die Hochfeldverschiebung durch γ -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 CH-4 bei **20** und **21** sowie CH-2 und CH-5 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 Protonen²¹⁾. Möglicherweise läßt sich dieser Befund für die Zuordnung der direkten $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Kopplung bei den 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 Stötzel 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 (^1H -NMR, homonucleare Doppelresonanz) und Bruker WH 400 (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, 2D-NMR). Für eindimensionale Spektren wurden verdünnte CDCl_3 -Lösungen der Substan-

zen eingesetzt, während 2D-Messungen mit konzentrierten Lösungen (30–60 Vol.-% CDCl_3) durchgeführt wurden. Als innerer Standard wurden die Signale des Lösungsmittels (^1H -NMR: $\delta = 7.27$, ^{13}C -NMR: $\delta = 77.0$) benutzt. Für die 2D-Messungen verwendete man Bruker-Standard-Software mit folgenden Parametern: INADEQUATE-Experiment in Abb. 1, Spektrenbereich 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, Spektrenbereich je 1245 Hz für ^1H - und ^{13}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 ^1H - und ^{13}C -Bereich. Die Parameter für weitere INADEQUATE-Spektren und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelationen (insbesondere Spektrenbereiche, 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 (N_2) eingesetzt wurde. Für GC-MS-Untersuchungen war der Gaschromatograph Varian 1400 unter ähnlichen Bedingungen (Trägergas 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 explosionsartigen Zersetzung 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**⁴⁾, **12b**⁶⁾ oder **12c**⁷⁾ versetzt und 0.5–8 h intensiv bei 50°C gerührt²²⁾. Danach verdünnte man mit 200 ml Eis/Wasser, extrahierte dreimal mit Ether und wusch zweimal mit Wasser, mit gekühlter, verd. Schwefelsäure²³⁾, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser. Die Ether-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. ohne Heizung vom Lösungsmittel befreit und durch ^1H -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 (CCl_4): 2110 cm⁻¹, 1230. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (d, $J = 7$ Hz, CH_3), 3.99 (d, br., $J = \text{ca. } 1.7$ Hz, CH_2), 4.25 (qt, br., $J = 7$ und 1.7 Hz, CH). – ^{13}C -NMR (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 (CCl_4): 2105 cm⁻¹, 1295, 1250. – UV (MeCN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 242 nm (4.090). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.80$ (d, $J = 7.1$ Hz, 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⁺), 122 (2, M⁺ - N₂), 108 (3, M⁺ - N₃), 94 (4, M⁺ - N₄), 93 (7), 54 (100).

C₅H₆N₆ Ber. 150.0654 Gef. 150.0659 (MS)

(E)-2,3-Diazido-1,3-pentadien (7): IR (CCl₄): 2100 cm⁻¹, 1265, 1250. — UV (MeCN): λ_{max} (lg ε) = 241 nm (4.074). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.84 (d, J = 7.3 Hz, CH₃), 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⁺), 122 (1, M⁺ - N₂), 108 (2, M⁺ - N₃), 94 (3, M⁺ - N₄), 93 (8), 54 (100).

C₅H₆N₆ Ber. 150.0654 Gef. 150.0652 (MS)

2,5-Diazido-3-hexin (12d): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (d, J = 6.9 Hz, CH₃), 4.25 (q, br., J = 6.9 Hz, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (d, J = 6.7 Hz, CH₃), 5.26 (q, J = 6.7 Hz, CH). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (9, M⁺), 136 (1, M⁺ - N₂), 122 (0.5, M⁺ - N₃), 108 (0.7, M⁺ - N₄), 107 (1), 93 (7), 54 (100).

C₆H₈N₆ Ber. 164.0810 Gef. 164.0800 (MS)

(E,Z)-3,4-Diazido-2,4-hexadien (14): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (d, J = 6.9 Hz, CH₃-6), 1.77 (d, J = 7.2 Hz, CH₃-1), 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⁺), 136 (2, M⁺ - N₂), 108 (0.5, M⁺ - N₄), 107 (2), 93 (8), 54 (100).

C₆H₈N₆ Ber. 164.0810 Gef. 164.0797 (MS)

(E,E)-3,4-Diazido-2,4-hexadien (15): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68 (d, J = 7.1 Hz, CH₃), 5.57 (q, J = 7.1 Hz, CH). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (12, M⁺), 136 (4, M⁺ - N₂), 108 (1, M⁺ - N₄), 107 (1), 93 (8), 54 (100).

C₆H₈N₆ 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⁺-Signale und schwächere M⁺ - N₂, M⁺ - N₃- und M⁺ - N₄-Signale.

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

Tab. 4. ¹³C,¹³C-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
13	42.7 Hz	83.6 Hz		
14	45.2 Hz	83.3 Hz	84.2 Hz	42.4 Hz
15	44.8 Hz	83.6 Hz		

Die Umsetzung von 12b mit einer unterkühlten Schmelze von Tributylhexadecylphosphoniumazid (=QN₃, ohne Lösungsmittel) erfolgte ähnlich wie für andere Substrate bereits beschrieben^{3,10,24} (Tab. 2).

Photolysen und Thermolysen

Lösungen von 6, 7, 13, 14 oder 15 in Chloroform (bzw. CDCl₃) 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 CDCl₃-Lösung bei 30°C) konnten mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Photolyse von 13, 14 und 15 lieferte 18 und 19 mit 48% Ausb. (Benzol als innerer Standard). Bei fortgesetztem Bestrahlten zerfielen die 3,3'-Bi-2H-azirine.

Die Thermolysen von 6, 7, 13, 14 und 15 wurden in CDCl₃-Lösung bei 60°C in einem Thermostaten durchgeführt.

(Z)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2H-azirin (8): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (s, CH₂), 1.94 (d, J = 7.3 Hz, CH₃), 5.92 (q, J = 7.3 Hz, CH). — GC-MS (70 eV): m/z (%) = 122 (16, M⁺), 94 (2, M⁺ - N₂), 93 (6), 79 (18), 54 (100).

3-(1-Azidoethyl)-2-methyl-2H-azirin (9): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (d, J = 5 Hz, CH₃), 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⁺), 94 (1, M⁺ - N₂), 93 (10), 79 (21), 54 (100).

(E)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2H-azirin (10): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s, CH₂), 2.14 (d, J = 7.6 Hz, CH₃), 6.09 (q, J = 7.6 Hz, CH). — GC-MS (70 eV): m/z (%) = 122 (5, M⁺), 94 (2, M⁺ - N₂), 93 (14), 79 (26), 54 (100).

2-Methyl-3,3'-bi-2H-azirin (11): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 (d, J = 4.8 Hz, CH₃), 2.01 (s, CH₂), 2.53 (q, J = 4.8 Hz, CH). — GC-MS (70 eV): m/z (%) = 94 (2, M⁺), 93 (19), 79 (37), 67 (27), 66 (41), 54 (100).

(Z)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2-methyl-2H-azirin (16): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (d, J = 4.8 Hz, CH₃), 1.91 (d, J = 7.2 Hz, CH₃), 2.15 (q, J = 4.8 Hz, CH - N), 5.82 (q, J = 7.2 Hz, C=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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⁺), 108 (1, M⁺ - N₂), 107 (5), 93 (18), 54 (100).

(E)-3-(1-Azido-1-propenyl)-2-methyl-2H-azirin (17): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (d, J = 4.8 Hz, CH₃), 2.06 (d, J = 7.6 Hz, CH₃), 2.24 (q, J = 4.8 Hz, CH - N), 6.05 (q, J = 7.6 Hz, C=CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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⁺), 108 (1, M⁺ - N₂), 107 (4), 93 (19), 54 (100).

2,2'-Dimethyl-3,3'-bi-2H-azirine (18, 19): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (d, J = 5 Hz, CH₃), 1.40 (d, J = 5 Hz, CH₃), 2.48 (q, J = 5 Hz, CH), 2.49 (q, J = 5 Hz, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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⁺), 107 (4), 93 (12), 54 (100) und 108 (1, M⁺), 107 (4), 93 (23), 54 (100). Die NMR-Spektren von 18 und 19 waren sehr ähnlich; im ¹³C-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

¹⁾ 2. Mitteilung: vgl. Lit.³⁾.

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

- ³⁾ K. Banert, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5261.
⁴⁾ Y. Takahashi, T. Matsumoto, *Nippon Kagaku Zasshi* **84** (1963) 145 [*Chem. Abstr.* **59** (1963) 13804d].
⁵⁾ Unter den alkalischen Reaktionsbedingungen sollten **8**, **9** und **10** rasch nucleophil angegriffen werden.
⁶⁾ Unilever N. V. (G. A. M. Van den Ouwehand, 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].
⁷⁾ R. Machinek, W. Lüttke, *Synthesis* **1975**, 255.
⁸⁾ Laut ¹H- (und ¹³C-)NMR-Spektren bestehen **12b** und käufliches **12a** aus Diastereomerengemischen. Vermutlich gilt dies auch für **12c** und **12d**.
⁹⁾ 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.
¹⁰⁾ K. Banert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1564.
¹¹⁾ 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.
¹²⁾ 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.
¹³⁾ Die Leistungsfähigkeit moderner Pulsfolgen in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie belegen folgende Übersichten: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 350; H. Günther, P. Schmitt, *Naturwissenschaften* **71** (1984) 342.
¹⁴⁾ 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.
¹⁵⁾ K. Hasegawa, R. Asami, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 916.
¹⁶⁾ J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, *J. Magn. Reson.* **5** (1973) 147.
¹⁷⁾ Bei den Kohlenwasserstoffen **20**–**24** bewirkt der γ-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.
¹⁸⁾ Die Daten für **23** aus Lit.¹⁶⁾ wurden schon mehrfach übernommen: S. Fliszar, G. Cardinal, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 2748; H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, S. 117, Thieme, Stuttgart 1984.
¹⁹⁾ Verschiebungskorrelationen über die direkte ¹H,¹³C-Kopplung und solche über vicinale Kopplungen belegen die Zuordnung der ¹³C-Signale für **23** (Tab. 3).
²⁰⁾ P. Albrichtsen, A. V. Cunliffe, R. K. Harris, *J. Magn. Reson.* **2** (1970) 150; M. Audit, P. Demerseman, N. Goasdoue, N. Platzer, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 698.
²¹⁾ 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.
²²⁾ 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.
²³⁾ Verzichtet man auf das Waschen mit Säure, so erhält man zusätzliche Produkte, die aus Azirinen resultieren, vgl. Lit.⁵⁾.
²⁴⁾ K. Banert, A. Kurnianto, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3826.

[63/87]