

Gasphasen-Reaktionen, 58 [1, 2]

β -Chlorethylazid: HCl-Eliminierung und Pyrolyse

Gas Phase Reactions, 58 [1, 2]

β -Chloroethyl Azide: HCl Elimination and Pyrolysis

Hans Bock* und Ralph Dammel

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Z. Naturforsch. **42b**, 301–307 (1987); eingegangen am 12. September 1986

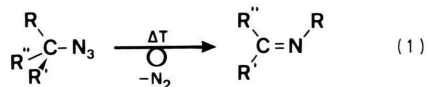
β -Chloroethyl Azide, Vinyl Azide, Ketene Imine, 2H-Azirine, Gas Phase Dehydrochlorination

The HCl elimination from β -chloroethyl azide (1-azido-2-chloroethane) over potassium tert. butanolate at 350 K in a low pressure flow system is optimized using PE spectroscopic real-time gas analysis. The highly explosive vinyl azide formed can be purified by cool-trapping the by-products. Its subsequent and virtually hazard-free pyrolysis yields 2H-azirine, which can be isolated at temperatures below 240 K.

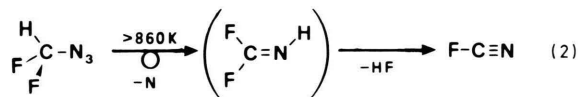
In contrast, the direct pyrolysis of β -chloroethyl azide requires temperatures above 710 K and results in a simultaneous split-off of both HCl and N₂, yielding acetonitrile as the main thermolysis product. No intermediates such as β -chloroethanimine or ketenimine are observed, a result which is interpreted in terms of chemical activation.

Ausgangspunkt

Bei der Pyrolyse von Alkylaziden entstehen meist höchst polymerisationsempfindliche Zwischenprodukte, deren Struktur bislang nur in wenigen Fällen aufgeklärt werden konnte [2–5]. Mit Hilfe der PE-spektroskopischen Echtzeit-Gasanalytik [6] gelingt es, Imine als Primärprodukte der Pyrolysen zu identifizieren [2, 4, 5]. Quantenchemische Energiehyperflächen-Berechnungen [2, 4, 5] sowie die Substituentenabhängigkeit der Zersetzungstemperaturen [2] sprechen für einen Reaktionsablauf unter gleichzeitiger N₂-Abspaltung und 1,2-Substituenten-Verschiebung [2, 4, 5]:

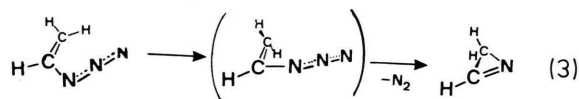


Akzeptor-substituierte Azide zerfallen häufig unter Abspaltung einer thermodynamisch günstigen Abgangsgruppe weiter, z. B. [1, 7]:



Die Zersetzung von Vinylazid beginnt bereits bei Temperaturen von nur 620 K. Dieser Befund läßt

sich durch einen Nachbargruppen-Effekt der C=C-Doppelbindung erklären, durch den ein synchron mit der N₂-Abspaltung erfolgender Ringschluß zum gespannten 2H-Azirin erleichtert wird [5]:



Vinylazid kann durch Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid mit KOH in Ethylenglykol/Wasser [2, 8] oder mit Kalium-*t*-butanolat in der Gasphase [2, 9] hergestellt werden. Die Isolierung der hochexplosiven [10], schlag-, temperatur- und lichtempfindlichen Verbindung kann vermieden werden, wenn β -Chlorethylazid in zwei aufeinanderfolgenden Gasphasen-Reaktionen zunächst mit festem Kalium-*t*-butanolat dehydrochloriert und das entstehende Vinylazid nach Ausfrieren des mitgebildeten *t*-Butanols in einem zweiten Ofen (vgl. Abb. 2) thermisch zersetzt wird [2, 9].

Im folgenden wird über die PE-spektroskopische Optimierung der Gasphasen-Synthese von Vinylazid und über die Gasphasen-Pyrolyse von β -Chlorethylazid berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

PE-Spektrum von β -Chlorethylazid

β -Chlor-Substitution von Ethylazid [2] führt zu einem erheblich veränderten PE-Spektrum

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

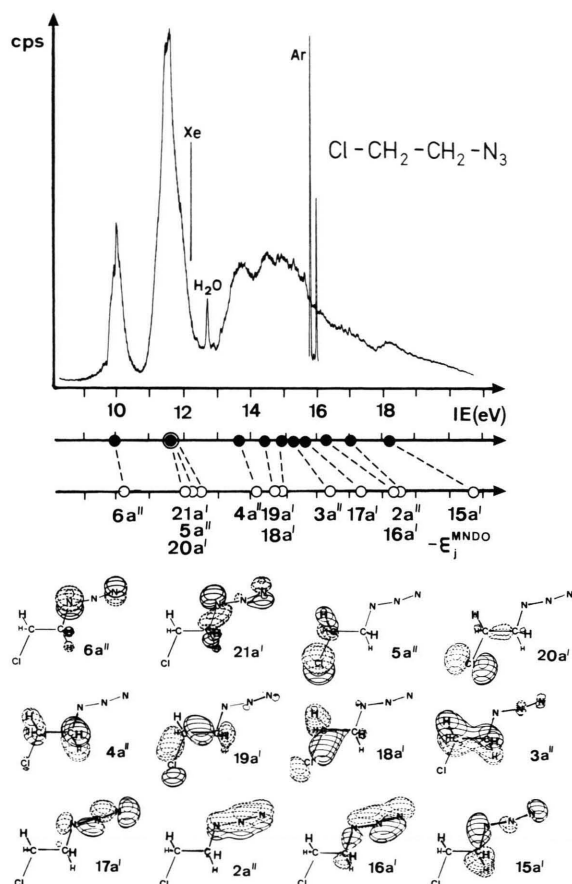


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von β -Chlorethylazid mit Zuordnung durch Koopmans-Korrelation, $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, anhand von MNDO-Eigenwerten sowie graphische Darstellungen der zugehörigen MNDO-Molekülorbitale.

(Abb. 1): Die Bande niedrigster Ionisierungsenergie mit Maximum bei 9,90 eV, welche dem $\pi_{\text{N}_3}^*$ -Radikalkation-Grundzustand zuzuordnen ist [2], wird gegenüber Ethylazid um +0,27 eV verschoben und hat die für Alkylazide typische [2, 4, 11] Nadel-Form verloren. Das PE-Spektrum (Abb. 1) wird von den Chlor-Elektronenpaar-Ionisierungen bei 11,5 eV dominiert, welche die Azid- $\sigma_{\text{N}_3}^*$ -Bande, die im Falle des Ethylazids bei 11,39 eV [2] liegt, überlagern.

Die durch Koopmans-Korrelation, $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, getroffene Zuordnung der PES-Bandensequenz von β -Chlorethylazid (Abb. 1) läßt sich durch Vergleich mit den äquivalenten Radikalkation-Zuständen zahlreicher anderer Azide [2] stützen.

Heterogene Gasphasen-Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid mit Kalium-*t*-butanolat zu Vinylazid

Die photoelektronen-spektroskopische Echtzeit-Gasanalytik [6] bewährt sich auch zur Optimierung der Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid (Abb. 2).

Nach den unter Variation der Reaktionsbedingungen registrierten PES-Daten wird bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar vollständige HCl-Abspaltung erreicht, wenn die Ofentemperatur 350 K beträgt und die Reaktionszone mit Kalium-*t*-butanolat 40 cm lang ist. Durch Ausfrieren des gebildeten *t*-Butanols in einer mit Trockeneis gekühlten Falle (Abb. 2) läßt sich mit hoher Ausbeute ein kontinuierlicher Strom reinen Vinylazids erzeugen. Dieses kann in Substanz isoliert werden, doch ist davor zu warnen, daß feste

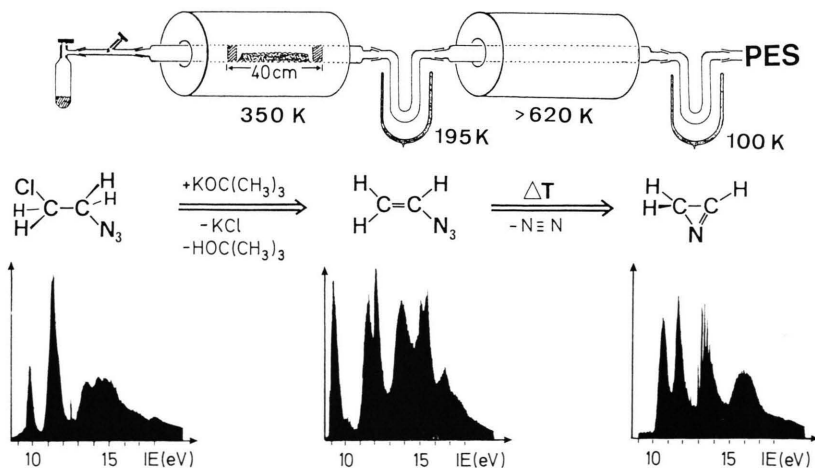


Abb. 2. Darstellung von 2H-Azirin durch aufeinanderfolgende Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid an festem Kalium-*t*-butanolat und Pyrolyse des hierbei entstehenden Vinylazids: Doppelofen-Apparatur mit zwischengeschalteter Kühlfalle und He(I)-PE-Spektren der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte (vgl. Text).

Vinylazid-Proben beim Auftauen infolge tribomechanischen Schocks mit außerordentlicher Heftigkeit detonieren können [10]. Wird jedoch der Vinylazid-Gasstrom unmittelbar im sich anschließenden Pyrolyseofen (Abb. 2) weiter zu 2H-Azirin umgesetzt, so befinden sich zu jedem Zeitpunkt nur jeweils Submilligramm-Mengen Vinylazid in der Reaktionsapparatur und können dort gefahrlos gehandhabt werden.

Austausch des Pyrolyseofens (Abb. 2) gegen eine unbeheizte Rohrverbindung erlaubt, das PE-Spektrum des gebildeten Vinylazids (Abb. 3) ohne vorherige Isolierung aufzunehmen.

Das PE-Spektrum von Vinylazid ist nach MNDO-Rechnungen (Abb. 3; vgl. [5]) und durch Vergleich der Radikalkation-Zustände mit denen anderer Alkylazide [2] wie folgt zuzuordnen: Der M^{\oplus} -Grundzustand $\bar{X}(^2A'')$ bei 9,26 eV enthält nach den MNDO-Molekülorbitaldiagrammen (Abb. 3) etwa gleiche Anteile $\pi_{C=C}$ und $\pi_{N_3}^*$ mit Knotenfläche durch das mittlere N-Zentrum. Von den beiden weiteren Banden im niederenergetischen Bereich bis 13 eV ist die bei 11,56 eV dem ersten angeregten M^{\oplus} -Zustand $\bar{A}(^2A')$ mit dominierendem π_{N_3} -Anteil und die bei 12,26 eV dem bindenden ($\pi_{C=C} + \pi_{N_3}^*$)-Zustand zuzuweisen. Im Rahmen eines LCBO-MO-Modells ist die Aufspaltung $\pi_{C=C} \pm \pi_{N_3}^*$ mit etwa 1,3 eV relativ zu den ersten Ionisierungsenergien von $H_2C=CH_2$ ($IE_1^{\text{v}} = 10,51$ eV [12]) und von HN_3 ($IE_1^{\text{v}} = 10,74$ eV [13]) ungewöhnlich groß. Die für die Azidgruppe ebenfalls charakteristische $\sigma_{N_3}^*$ -Bande liegt mit 15,51 eV wie bei anderen Alkylaziden 2 etwa 4 eV oberhalb der $\pi_{N_3}^*$ -Bande. Die Ionisierungen oberhalb 15 eV führen nach den MNDO-Orbitaldiagrammen (Abb. 3) in σ -Radikalkation-Zustände, welche weitgehend in der N_3 -Gruppe lokalisiert sind.

Das Vinylazid-PE-Spektrum (Abb. 3) zeigt eine unerwartete Abhängigkeit vom Abstand zwischen Dehydrohalogenierungszone und PE-Meßkammer: Bei einer Weglänge von etwa 10 cm (Abb. 3: A) ist die Schwingungsfeinstruktur der ersten Bande gut aufgelöst, die Bandenbreite bei halber Höhe beträgt 0,8 eV und das Verhältnis der maximalen Zählrate (Abb. 3: cps) relativ zu derjenigen der benachbarten zweiten Bande etwa 0,7. Vergrößerung der Weglänge auf 30 cm führt zu schmalerer und höherer Bandenform (Abb. 3: B; Breite bei halber Höhe 0,5 eV und Peakhöhen-Verhältnis zur zweiten Bande ~ 1); zugleich verschwindet die in etwa lage- und frequenzkonstante Schwingungsfeinstruktur be-

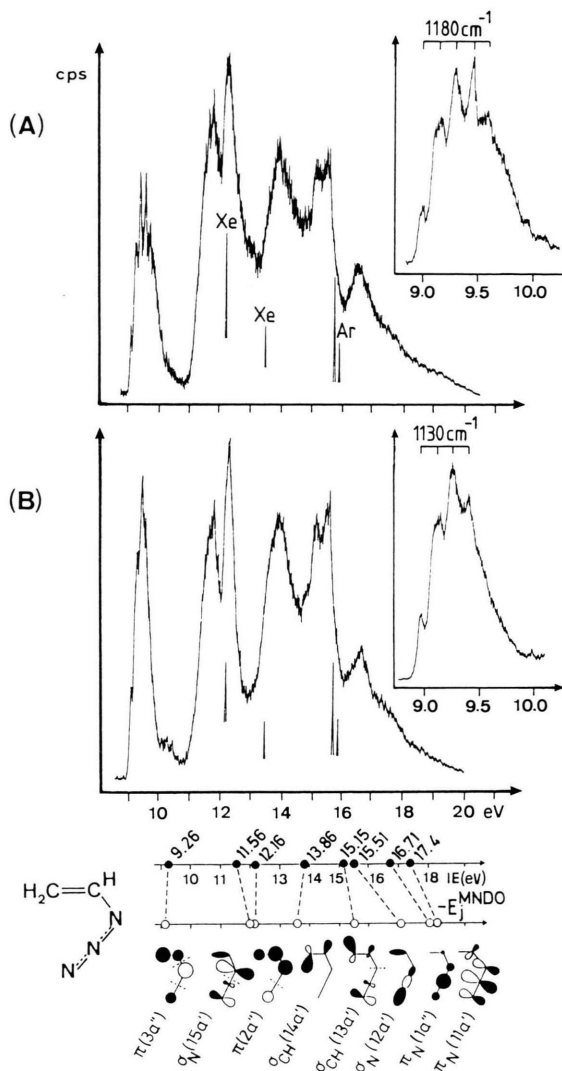
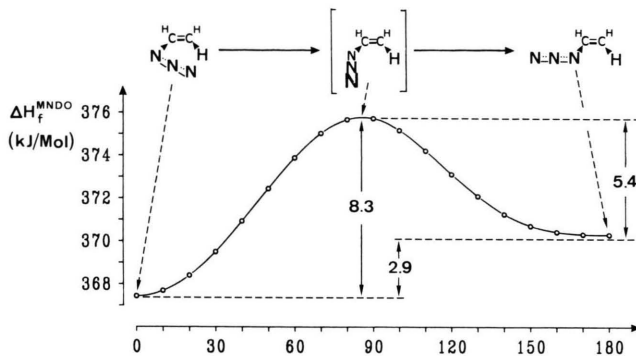


Abb. 3. He(I)-PE-Spektren von Vinylazid, dargestellt durch heterogene Gasphasen-Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid über festem Kalium-*t*-butanolat und registriert mit unterschiedlich langen Rohrverbindungen zwischen Ofenzone und PE-Spektrometer von (A) 10 cm und (B) 30 cm. (Zur angegebenen Zuordnung vgl. Text.)

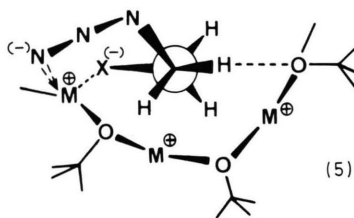
reits oberhalb $\nu^{\oplus} = 4$. Auch die beiden anderen π -Ionisierungsbanden bei 12,26 eV und 17,4 eV zeigen jeweils einen steileren Abfall der höherenergetischen Flanke (Abb. 3: A und B), während die σ -Ionisierungen zugeordneten Banden weitgehend unverändert bleiben.

Die beobachtete Weglängen-Abhängigkeit des PE-Spektrums von Vinylazid läßt den Schluß zu, daß

bei der heterogenen Gasphasen-Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid bevorzugt ein weniger stabiles Konformer gebildet wird, welches sich während der Durchströmungsdauer der Apparatur von etwa 30 msec bis 100 msec in ein thermodynamisch günstigeres umwandelt. Nach MNDO-Berechnungen sind die *cis/trans*-Isomeren von Vinylazid nur durch eine geringe Energiebarriere getrennt:



Eine überwiegende Bildung des thermodynamisch ungünstigeren *trans*-Vinylazids bei der heterogenen Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid auf festem (tetramerem [14]) Kalium-*t*-butanolat erfordert die Annahme einer Vorzugskonformation bei der Chemisorption. So könnte in einer hypothetischen $K^{\oplus}[ClCH_2-CH^{\ominus}-N_3]$ -Zwischenstufe mit der für basenkatalysierte 1,2-HCl-Eliminierung erforderlichen *anti*-Konformation [15] die Azido-Gruppe zum K^{\oplus} -Ion hin gerichtet sein:



Demgegenüber kann die intermediäre Bildung einer 4H-1,2,3-Triazol-Zwischenstufe, wie sie für den analogen basenkatalysierten Ringschluß substituierter Vinylazide zu 1H-1,2,3-Triazolen formuliert wird [16], hier ausgeschlossen werden: nach vollständig geometrieoptimierten MNDO-Berechnungen [2, 5] ist 4H-1,2,3-Triazol um mehr als 50 kJ/mol stabiler als Vinylazid, und die Aktivierungsenergie der

Ringöffnung wird zu mehr als 260 kJ/mol berechnet (vgl. hierzu auch [17]).

Die Pyrolyse von Vinylazid zu 2H-Azirin

Auch die Pyrolyse von Vinylazid wird vorteilhaft PE-spektroskopisch optimiert [5]. Oberhalb einer Ofentemperatur von 620 K werden die charakteristischen PES-Banden von N_2 – bei 15,60 eV, zwischen 16,7 und 17,5 eV sowie bei 18,8 eV – deutlich erkennbar, bei 670 K ist das Ionisationsmuster von Vinylazid vollständig verschwunden. Als Hauptprodukt der Pyrolyse entsteht 2H-Azirin, daneben eine kleine Menge Acetonitril [2]. Die Pyrolysepro-

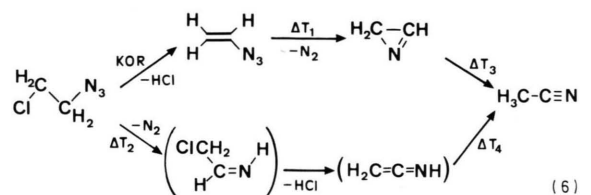
(4)

dukte können in einer 77-K-Kühlfalle ausgefroren werden, und aus dem Kondensat läßt sich bei 200 K über ein Nadelventil PE-spektroskopisch reines 2H-Azirin abziehen (Abb. 2). Das so gewonnene Dreiring-Imin ist unter Sauerstoff-Ausschluß bis etwa 240 K kurzfristig haltbar, bei höheren Temperaturen tritt Polymerisation ein.

Endprodukt der Vinylazid-Pyrolyse ist als thermodynamisch stabilstes C_2H_3N -Isomeres Acetonitril [5]. Auch 2H-Azirin wird bei höheren Temperaturen zu H_3CCN umgelagert [5]: In den Thermolyse-PE-Spektren tauchen oberhalb 750 K dessen charakteristische Ionisierungsnadeln bei 12,21 eV, 12,56 eV und 13,14 eV [12] auf; bei 1000 K erfolgt vollständige Umwandlung [5].

Die Pyrolyse von β -Chlorethylazid

Bei Alkylazid-Pyrolysen erfolgt die Stickstoff-Abspaltung meist unter gleichzeitiger 1,2-Substituentenverschiebung. Aus β -Chlorethylazid sollte daher 2-Chlor-ethanimin entstehen, dessen anschließende Dehydrochlorierung zu Ketenimin, dem Molekül im energetisch zweitgünstigsten Minimum der C_2H_3N -Hyperfläche [2, 5], führen könnte:



(6)

Die Pyrolyse von β -Chlorethylazid in einem Quarzofen mit 10 cm langer Heizzone wird mit Hilfe PE-spektroskopischer Gasanalytik verfolgt (Abb. 4): Oberhalb 710 K sind gleichzeitig die N_2 -Ionisationsnadeln (Abb. 4: schwarz) und die charakteristische HCl-Doppelbande bei 12,75/12,85 eV [12] zu erkennen. Bei 870 K erfolgt vollständige Zersetzung, und es lassen sich als weitere Produkte Acetonitril und Cyanwasserstoff durch ihre literaturbekannten [12] Ionisationsmuster identifizieren (Abb. 4). Ein Vergleich mit dem MNDO-Eigenwertmuster des nach (6) erwarteten Moleküls Ketenimin zeigt, daß dieses unter den Reaktionsbedingungen nicht in PE-spektroskopisch beobachtbaren Mengen gebildet wird (Abb. 4).

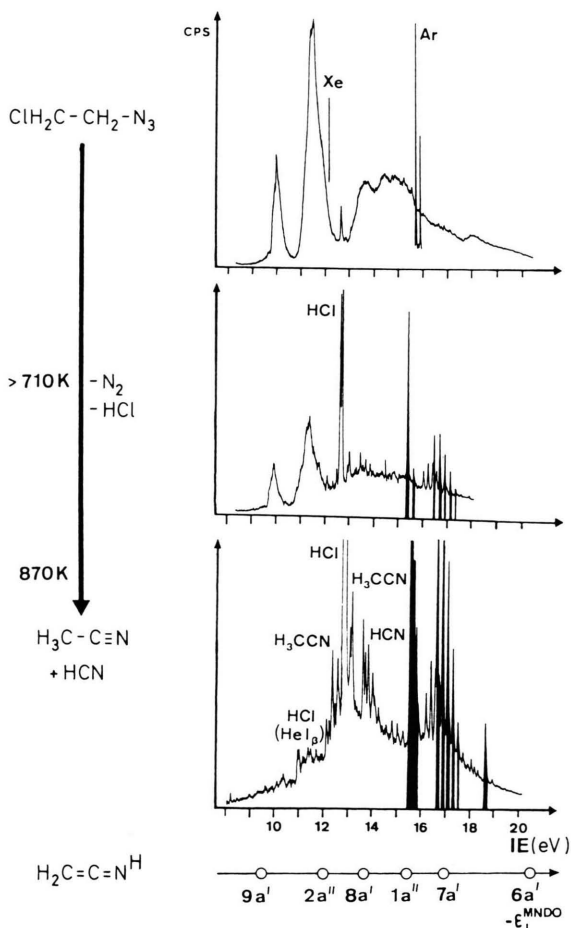
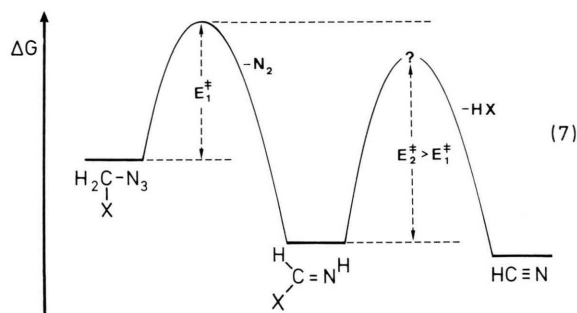


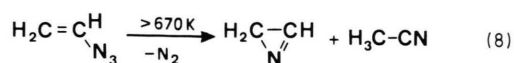
Abb. 4. PE-Spektren von β -Chlorethylazid, seiner Pyrolyseprodukte bei 750 K und 870 K sowie MNDO-Eigenwertmuster des nicht beobachtbaren Zielprodukts Ketenimin (N_2 -Ionisationsnadeln schwarz).

Das gleichzeitige Auftreten von N_2 und HCl ab Beginn der β -Chlorethylazid-Pyrolyse oberhalb 710 K (Abb. 4) könnte so interpretiert werden, daß 2-Chlorethanimin unter den Pyrolysebedingungen nicht stabil ist. Für weitergehende Annahmen – z. B. daß gebildetes $ClH_2C-HC=NH$ rasch entweder unter 1,2-HCl-Eliminierung über eine kurzlebige Ketenimin-Zwischenstufe (4) oder unter 1,3-HCl-Eliminierung direkt zu Acetonitril zerfällt – liefern die PE-spektroskopischen Daten keine Anhaltspunkte. Das zusätzliche Auftreten von HCN (Abb. 4) wie auch ein Vergleich mit den thermischen Zerfallsprodukten anderer kovalenter Azide [2] legen eher einen anderen Schluß nahe: In Azid-Pyrolysen entstehen Imine infolge der hohen Aktivierungsenergie der N_2 -Abspaltung und der beträchtlichen Enthalpie der exothermen Reaktion „chemisch aktiviert“ [18]. Unter den weitgehend unimolekularen Pyrolysebedingungen können sie den akkumulierten „Energie-Überschuß“ nur unzureichend dissipieren, und unterliegen daher häufig Folgereaktionen zu thermodynamisch günstigeren Produkten, zum Beispiel bei einfach substituierten Methylaziden XH_2C-N_3 :



Für Methylazid läßt sich (7: $X = H$) abschätzen, daß das bei N_2 -Abspaltung entstehende Methanimin zusätzlich zu seiner thermischen Energie eine Überschuß-Energie von mehr als 340 kJ/mol enthält [2]. Bei der 850-K-Pyrolyse von H_3C-N_3 werden außer $H_2C=NH$ PE-spektroskopisch auch HCN und H_2 als Produkte beobachtet [4]. Durch HCl-Abspaltung über KOR bei niedriger Temperatur gewonnenes und in Substanz isoliertes „kaltes“ Methanimin benötigt demgegenüber zu seiner thermischen Zersetzung in HCN und H_2 Temperaturen oberhalb 1300 K(!) [2].

Die Bildung des Nebenproduktes Acetonitril bei der beschriebenen 670-K-Pyrolyse von Vinylazid



ist daher vermutlich ebenfalls auf chemische Aktivierung zurückzuführen. Noch niedrigere Barrieren für Folgereaktionen weisen Akzeptor-substituierte Methylazide $\text{XH}_2\text{C}-\text{N}_3$ mit $\text{X} = \text{F}$ (vgl. (2); [7]) oder $\text{X} = \text{CN}$ [2] auf, die außer N_2 auch HF oder HCN als thermodynamisch günstiges Abgangsmolekül abspalten können, und bei denen das entsprechende Methanimin $\text{XHC}=\text{NH}$ (7) daher unter den Pyrolysebedingungen PE-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann. Im Gegensatz zu Alkylaziden $\text{H}_{2n+1}\text{C}_n-\text{N}_3$, bei denen die Bildung der zugehörigen Nitrile wegen der ungünstigen Abspalt-Produkte H_2 oder RH bei niedrigen Zersetzungstemperaturen meist nur eine untergeordnete Nebenreaktion ist [2, 4], „zerplatzen“ Akzeptor-substituierte Alkylazide, zu denen auch das hier untersuchte β -Chlorethylazid gehört, bei ihrer Gasphasen-Pyrolyse im Vakuum infolge Nichtdissipation der chemischen Aktivierungs-Energie in einer endothermen, bei höherer Temperatur aber exergonen Reaktion in kleine Bruchstücke.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Hessen gefördert.

Experimenteller Teil

β -Chlorethylazid wird nach [8] aus β -Chlorethyltosylat (Aldrich) und Natriumazid in Methanol/Wasser in 54% Ausbeute erhalten; $K_{p33} = 319 \text{ K}$.

Vinylazid läßt sich durch HCl -Abspaltung aus β -Chlorethylazid in Lösung oder in der Gasphase (vgl. unter Pyrolysen) darstellen. In Lösung erfolgt die Dehydrochlorierung nach [8] mit KOH in Ethylenglykol/ H_2O ; das gebildete Vinylazid wird aus der eisgekühlten Lösung bei 20 mbar abkondensiert und durch mehrfaches Umkondensieren bei 195 K unter 1 mbar Druck gereinigt; Ausbeute ca. 40%. Eine bei 240 K gelagerte evakuierte Probe zeigt im Laufe einiger Wochen teilweise Zersetzung unter Bildung einer gelbten Verunreinigung.

PE-Spektren werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 [6] registriert und mit Hilfe der $^2\text{P}_{3/2}$ - und $^2\text{P}_{1/2}$ -Banden von Xe (12,13 eV, 13,44 eV) und Ar (15,75 eV, 15,93 eV) geeicht. Die Auflösung, bestimmt als Halbwertsbreite des Ar ($^2\text{P}_{3/2}$)-Peaks, beträgt während aller Versuchsreihen 22–28 meV.

Gasreaktionen unter PE-spektroskopischer Optimierung: Das Probeneinlaß-System des UPG 200 wird durch einen Metallflansch mit angesetztem Normschliff ersetzt, an dem die Reaktionsapparaturen angeschlossen werden.

Pyrolyse von β -Chlorethylazid: Hierfür wird ein Quarzofen mit beheizter Länge 10 cm und Innendurchmesser 1,5 cm verwendet; der Abstand zwischen Ende der Pyrolysezone und PE-Meßkammer beträgt 5 cm.

Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid: Aus der evakuierten β -Chlorethylazid-Probe wird über ein Druckreduzier-Ventil ein kontinuierlicher Gasstrom in ein bis zum halben Durchmesser mit *K-t*-Butanolat gefülltes Reaktionsrohr gepumpt. Verwendung finden Rohre mit Durchmessern von 2 bis 5 cm; die 30–40 cm lange Reaktionszone wird durch einen Röhrenofen auf 310 K beheizt (vgl. Abb. 2). Das mitgebildete *t*-Butanol wird in einer auf 195 K gekühlten U-förmigen Falle von 22 cm Weglänge und 2,5 cm Rohrdurchmesser aus dem Gasstrom ausgefroren. Die PE-Spektren des so erhaltenen reinen Vinylazids sind von der Weglänge zwischen Kühlfalle und PE-Meßkammer abhängig:

Bei direktem Anschluß der Kühlfalle an den Normschliff des Metallflansches am PE-Spektrometer UPG 200, d. h. einer Weglänge zur Meßkammer von etwa 10 cm, wird das PE-Spektrum (Abb. 3a) registriert. Vergrößerung des Abstandes auf 30 cm durch Einschub einer unbeheizten Rohrverbindung liefert das Spektrum (Abb. 3b).

Isolierung von Vinylazid: Nach Einschub einer zweiten Kühlfalle kann Vinylazid in dieser bei 77 K ausgefroren und bei 195 K über ein Teflon-Reduzierventil in das PE-Spektrometer verdampft werden. Werden mehr als einige Milligramm Vinylazid benötigt, empfiehlt es sich, ein bei tiefer Temperatur nichtflüchtiges Lösungsmittel (z. B. Methylcyclohexan) in der Kühlfalle vorzulegen, und Vinylazid aus dem Gemisch zu verdampfen, um so die Explosionsgefahr herabzusetzen.

Pyrolyse von Vinylazid: Hierfür wird ein Quarzrohr mit Innendurchmesser von 1,5 cm verwendet, das über eine Länge von 30 cm durch einen temperatureregelten Ofen beheizt wird. Die entstehenden Pyrolyseprodukte können mittels einer Kühlfalle mit Bypass-Möglichkeit entweder direkt in das PE-Spektrometer geleitet oder bei 77 K ausgefroren werden. Nach Temperaturerhöhung des Kühlbades der Ausfrierfalle auf 180 K bis 190 K und Einstellen des Meßdruckes von 0,2 mbar kann das PE-Spektrum von 2H-Azirin aufgenommen werden (Abb. 2).

Isolierung von 2H-Azirin: Da 2H-Azirin temperatur- und sauerstoffempfindlich ist, erfordert die

Isolierung und Präparation von NMR-Proben besondere Vorkehrungen [19]. Hierzu dient eine U-förmige Hochvakuum-Apparatur mit 2 V-förmig gegeneinander gewinkelten Einlaßhähnen, einem Kühlfinger und den Einlaßhähnen gegenüberliegender Hahnverbindung zum Vakuumsystem. An die Unterseite des Vakuumgefäßes wird ein NMR-Röhrchen über eine Schlißverbindung angeschlossen. 2H-Azirin wird im Hochvakuum aus der Ausfrierfalle auf einen 77-K-Kühlfinger aufgedampft, Ein- und Auslaßhähne danach geschlossen und über den 3. Hahn das entgaste Lösungsmittel (CDCl₃/TMS)

aufkondensiert. Nach Kühlen des NMR-Probenrohres auf 77 K wird der flüssige Stickstoff mit einem kräftigen Luftstrom aus dem Kühlfinger verjagt; das Kondensat schmilzt und tropft in das NMR-Probenrohr, das nach vollständiger Kondensation und Öffnen der Verbindung zum Vakuumsystem abgeschmolzen und bei 210 K zur Messung gebracht wird. ¹H-NMR (270 MHz): H_A: 10,04 ppm (t, 1H); H_B: 1,40 ppm (d, 2H); J_{AB} = 1,9 Hz.

MNDO-Rechnungen sind unter voller Geometrie-Optimierung mit dem MOPAC-Programm [20] durchgeführt worden.

- [1] 57. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel und D. Jaculi, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7844 (1986).
- [2] Teil der Dissertation R. Dammel, Universität Frankfurt 1985.
- [3] a) R. D. Brown, P. D. Godfrey und D. A. Winkler, Aust. J. Chem. **33**, 1 (1980); vgl. auch
b) F. D. Lewis und W. A. Saunders (Jr.), in W. Lwowski (Herausg.): Nitrenes, Interscience Publ., New York 1970, S. 47–94 oder
c) E. P. Kyba, in E. F. V. Shriver (Herausg.): Azides and Nitrenes, Academic Press, New York 1984, S. 1–34 und Lit. zit.
- [4] H. Bock, R. Dammel und L. Horner, Chem. Ber. **114**, 220 (1981).
- [5] H. Bock, R. Dammel und S. Aygen, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7681 (1983) und zitierte Literatur. Vgl. auch H. Bock, R. Dammel und B. Roth, in Special Report on Inorganic Rings and Clusters, ACS Symposium Series **232**, 139 (1983).
- [6] H. Bock und B. Solouki, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981).
- [7] H. Bock und R. Dammel, Inorg. Chem. **24**, 4427 (1985).
- [8] R. H. Wiley und J. Moffat, J. Org. Chem. **22**, 995 (1957) und dort zitierte Literatur, insbesondere M. O. Forster und S. H. Newman, J. Chem. Soc. **97**, 2570 (1910) sowie **99**, 1278 (1911).
- [9] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne und J.-L. Ripoll, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1983**, 238.
- [10] Bei zwei Auftau-Versuchen von auf diesem Weg dargestelltem und ausgefrorenem Vinylazid traten Explosionen auf (J.-M. Denis, priv. Mitteilung).
- [11] Vgl. auch J. H. D. Eland, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **268**, 87 (1970); T. H. Lee, R. J. Colton und J. W. Rabelais, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4845 (1975); J. Bastide und J. P. Maier, Chem. Phys. **12**, 177 (1976) oder E. A. V. Ebsworth und J. D. Murdock, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **67**, 86 (1971).
- [12] Vgl. z. B. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Halsted Press, New York 1981.
- [13] Vgl. z. B. J. H. D. Eland, Phil. Trans. Roy. Soc. London **268**, 87 (1970); S. Craddock, E. A. V. Ebsworth und J. D. Murdoch, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **67**, 86 (1971); R. J. Colton und J. W. Rabelais, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4845 (1975) oder J. Bastide und J. P. Maier, Chem. Phys. **12**, 177 (1976).
- [14] Vgl. R. A. Bartsch und J. Zavada, Chem. Ber. **80**, 453 (1980).
- [15] M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne und J. Sicher, Helv. Chim. Acta **56**, 1530 (1973); vgl. auch [14].
- [16] Vgl. J. S. Meek und J. S. Fowler, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1967 (1967) sowie J. Org. Chem. **33**, 985 (1968); F. P. Wörner und H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 1908 (1970) oder G. Beck und D. Günther, Chem. Ber. **106**, 2578 (1973) sowie die jeweils zit. Lit.
- [17] G. Leroy, M. Sana, L. A. Burke und M.-T. Nguyen, in R. Daudel, A. Pullmann, L. Salem und A. Veillard (Herausg.): Quantum Theory of Chemical Reactions, Vol. I, Reidel Publ. Co., Amsterdam 1979, S. 91.
- [18] Vgl. z. B. C. Wentrup, Gas-Phase and Matrix-Studies, in E. F. V. Shriver (Herausg.): Azides and Nitrenes, Academic Press, New York 1984, S. 398–399.
- [19] Vgl. J. C. Guillemin und J. M. Denis, Angew. Chem. **94**, 715 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 690 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1515.
- [20] Von Prof. M. J. S. Dewar (Austin, Texas) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.