

Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall; der besseren Übersicht halber sind die Methylcyclopentadienyl-Einheiten weggelassen worden. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Mn1-P1 223.6(4), Mn2-P1 240.2(3), P1-C52 171(1), Mn2-C52 215.7(9), Mn4-P2 222.6(3), Mn3-P2 243.8(3), Mn3-C62 215.6(10), P2-C62 170(1), P1-O 164.3(7), P2-O 166.5(7); O-P1-C52 107.7(7), O-P2-C62 107.2(7), P1-O-P2 154.8(7). Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1218.6(3)$ ,  $b = 1808.2(6)$ ,  $c = 2031.4(7)$  pm,  $\beta = 96.66(2)$ ,  $Z = 4$ ,  $R_{\text{faktor}} = 0.072$ ,  $R_{\text{w}} = 0.053$ ,  $\rho_{\text{theor.}} = 1.42 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F_{\text{000}} = 1960$ . AED2 Siemens-Stoe, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$  (Mok.), Meßbereich  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ ;  $h(0/17)$ ,  $k(0/25)$ ,  $l(-29/29)$ , 3150 gemessene, 3070 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.0\sigma(I)$ ,  $R_{\text{merge}} = 0.056$ . Strukturlösung: Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52488, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die auffällige Verbreiterung der NMR-Signale veranlaßte uns, magnetische Messungen durchzuführen. Sie ergeben für 3 zwischen 50 K und Raumtemperatur einen feldunabhängigen Paramagnetismus. Das magnetische Moment steigt zwischen 77.6 K ( $\mu_{\text{eff}} = 4.57 \mu_B$  pro Mn) und 293.8 K (5.44) monoton an. Die  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte entsprechen zwei ungepaarten Elektronen pro Mn-Atom. Zwischen 20 und 1.3 K ist der Paramagnetismus stark feldabhängig; zwischen 50 K und Raumtemperatur gehorcht der Verlauf der Suszeptibilität dem Curie-Weiß-Gesetz ( $\theta = -53.5$  K). Da in 3 für alle Manganatome formal die 18-Elektronenregel gilt, ist dieser Befund äußerst überraschend. Tetragonal oder trigonal verzerrt koordiniertes Mn<sup>1</sup> (d<sup>6</sup>) könnte aber den Sachverhalt erklären, zumal die Mn-Mn-Abstände (Mn1-Mn2 410.6, Mn3-Mn4 416.0 pm) magnetische Wechselwirkungen ausschließen.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1 g (1.38 mmol)  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  in 400 mL THF wird unter Wasserkühlung und Inertgas in einer Photolyseapparatur bestrahlt. Nach 90 min ist die CO-Entwicklung beendet ( $\approx 150$  mL bei 25°C). Die Lösung des so bereiteten Solvenskomplexes 2 wird auf 150 mL eingengt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 1 g (1.10 mmol) 1 versetzt. Man läßt unter Druckausgleich 6 h bei Raumtemperatur röhren und zieht anschließend das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum ab. Der Rückstand wird mit 20 mL n-Hexan aufgenommen und auf eine Säule (Kieselgel 0.05–0.2, 40 × 2 cm, n-Hexan) aufgetragen. Mit n-Hexan läßt sich zunächst nichtumgesetztes 2, mit Hexan/Toluol (1:1) eine zweite unbeständige (nicht charakterisierbare) braune Fraktion und mit Toluol/Ether (1:1) das tieforange 3 eluieren. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) umkristallisiert. Tieforange Kristalle: Ausbeute 480 mg (25% bezogen auf Gesamtmenge 2). Fp = 142–145°C.

Eingegangen am 4. Februar 1987 [Z 2089]

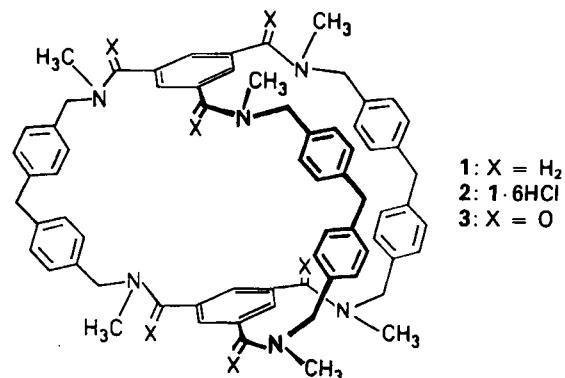
- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.  
 [2] Siehe beispielsweise: G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Krichbaum, C. Pahl, T. C. Wagner, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 501; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.

- [3] Spektroskopische Daten von 3: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS, 25°C):  $\delta = 5.31$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (8 H)), 4.80 (s, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (8 H)), 4.26 (s, CH (2 H)), 2.11 (s, CH<sub>3</sub> (6 H)), 1.96 (s, CH<sub>3</sub> (6 H)), 1.36 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (18 H)); <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext., 25°C):  $\delta = +414.89$  (s); IR ( $\nu_{\text{CO}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], KBr): 1964 vs, 1935 vs, 1929 vs, 1903 s, 1866 vs; FD-MS (160°C, Toluol, Ether):  $m/z$  978 (M<sup>+</sup>).

#### Selektive molekulare Erkennung und Trennung isomerer und partiell hydrierter Arene\*\*

Von **Fritz Vögtle\***, **Walter M. Müller**, **Ute Werner** und **Hans-Willi Losensky**

Wir beschreiben eine neuartige, leicht erhältliche, effiziente Wirtsubstanz 1 mit übersichtlich-symmetrischem Molekülbau, die in wässriger Lösung aufgrund ihres großen diskusförmigen Hohlraums bemerkenswerte, bisher nicht beobachtete Gastselektivitäten gegenüber polycyclischen Arenen sowie partiell hydrierten und substituierten Arenen zeigt<sup>[1,2]</sup>.



Das in verdünnter Salzsäure als Hydrochlorid 2 gut lösliche Hexaamin 1 wird unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen durch Cyclisierung von 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid mit 4,4'-Bis(N-methylaminomethyl)diphenylmethan in Benzol und anschließende Reduktion des Rohlactams 3 gewonnen<sup>[3]</sup>.

Die Bindung von Gastmolekülen durch das Hydrochlorid 2 wurde zunächst fluoreszenzspektroskopisch<sup>[4]</sup> mit Perylen als fluoreszierendem Gast in methanolischer Lösung nachgewiesen<sup>[5]</sup>, wobei sich eine Assoziationskonstante um  $10^{2.5}$  ergab.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionsbanden der Wirtverbindung 1 sind bei Raumtemperatur/200 MHz in D<sub>2</sub>O/DCl stark verbreitert (Abb. 1), bei Temperaturerhöhung werden sie schärfer; der Vorgang ist reversibel. Zugabe bestimmter aromatischer Gastverbindungen (vgl. Tabelle 1) führt nicht nur zu drastischen Hochfeldverschiebungen der Protonenabsorptionen des Gasts (vgl. Tabelle 2), sondern auch zu Signalverschärfungen, Aufspaltungen und Hoch- (NCH<sub>3</sub>-Protonen und H<sub>a</sub>-aromat.) sowie Tiefeldverschiebungen (H<sub>b/c</sub>-aromat.) von Wirtsignalen. Abbildung 1 zeigt dies am Beispiel von Triphenylen als Gast. Tabelle 2 gibt das Ausmaß der Hochfeldverschiebungen für weitere Gastverbindungen an.

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner,  
 Dipl.-Chem. H.-W. Losensky  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Müller (Basel) für Molecular-Modeling-Berechnungen, Herrn Prof. Dr. R. H. Mitchell (University of Columbia, Canada) für eine Probe *trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihydropyren, Herrn C. Schmidt für die NMR- und Herrn E. Gessi für die Fluoreszenzspektren sowie Frau S. Geskes für sorgfältige Mitarbeit.

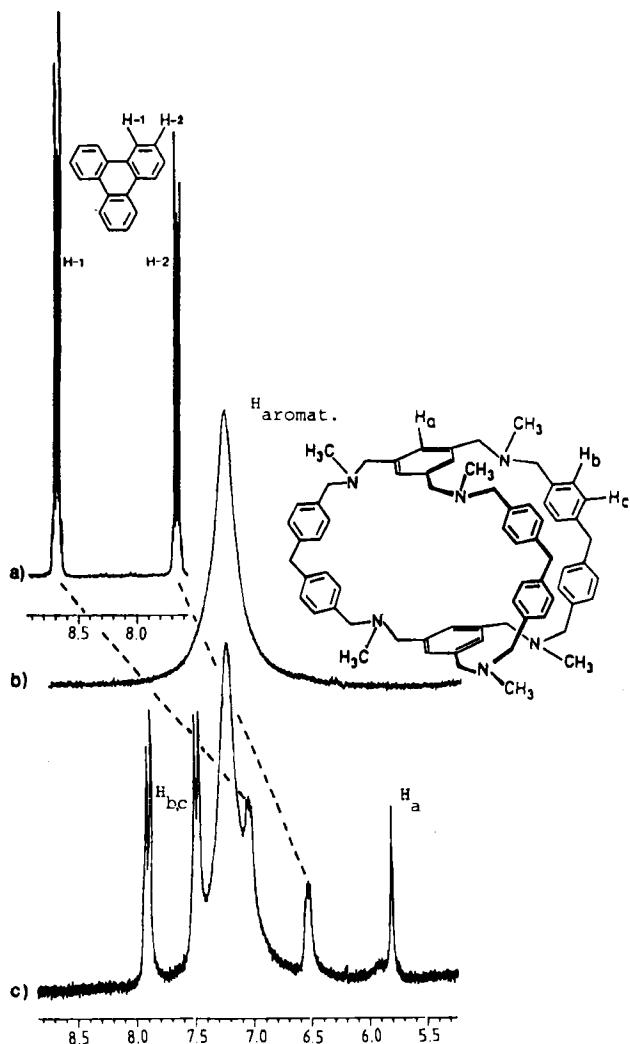


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Ausschnitte; 200 MHz) [6]: a) der Gastsubstanz Triphenylen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1); b) der Wirtverbindung 1 in  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ; c) des Wirt-Gast-Komplexes (1·Triphenylen). [Der Gast wurde im Überschuß zu einer  $1 \times 10^{-2}$  M Wirtlösung ( $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ) gegeben; nach 30 min Ultrabeschallung wurde filtriert.] Das Spektrum zeigt neben Signalen von H-1 und H-2 des Gastes Signale von Protonen des komplexierten und des nicht komplexierten Wirts. Diese zwei Arten von Wirtsignalen können auf eine langsame Einstellung des Komplexierungs/Dekomplexierungs-Gleichgewichts zurückgeführt werden.

Tabelle 1. Von 1 komplexierte und nicht komplexierte [a] Verbindungen (in  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ).

Eingeschlossene Gastverbindungen

Acenaphthylen	Perylen
Benzol[def]chrysen („1,2-Benzpyren“)	Phenanthren
Benzol[ghi]perlylen („1,12-Benzperlylen“)	Pyren
Fluoranthan	Triphenylen

Nicht komplexierte [a] Verbindungen

Acenaphthen	3,6-Dimethylphenanthren
Adamantan	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Dodecahydronaphthalen
Anthracen	Fluoren
Azulen	1,2,3,6,7,8-Hexahydrophenanthren
Benzol	Hexamethylbenzol
Chrysen	Mesitylen
Coronen	Naphthalin
cis- und trans-Decalin	2,6-Naphthalindicarbonsäure
9,10-Dihydrophenanthren	Tetralin
trans-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihydrophenanthren	2,3,6,7-Tetramethylanthracen
2,6-Dimethylnaphthalin	Triptycen

[a] Innerhalb der Nachweisgrenzen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (200 MHz).

Wir deuten diese Befunde durch den Einschluß räumlich passender Gäste mit komplementärer Topologie im Hohlräum von 1 und mit der Veränderung der konformativen Beweglichkeit der Wirtmoleküle beim Gasteinschluß. Wie Tabelle 1 zeigt, gibt es aber auch Substrate, die das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Wirts 1 nicht nennenswert beeinflussen; dazu gehören für den Wirthohlräum zu kleine oder zu große Substratmoleküle und solche, deren Topologie von der flachen und diskoiden Form der kondensierten Arene stark abweicht.

Tabelle 2. Einige signifikante  $^1\text{H}$ -NMR-Hochfeldverschiebungen  $\Delta\delta$  [ppm] von Gastprotonen durch den Wirt 1 (in  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ , 200 MHz, Raumtemperatur) [a].

Gast-proton	Triphenylen	Pyren	Perylen	Acenaphthylen
H-1	+ 1.61	+ 1.53	+ 1.01	+ 0.75
H-2	+ 1.14	+ 0.97	+ 1.24	
H-3			+ 1.65	- [b]
H-4		+ 1.52		+ 1.60
H-5				+ 1.35

[a] 0.1 mmol der Gastverbindung werden zu 1 mL einer  $1 \times 10^{-2}$  M Lösung des Wirts 1 ( $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ) gegeben. Nach 30 min Ultrabeschallung wird abfiltriert und das Filtrat NMR-spektroskopisch untersucht. [b] Durch aromatische Protonen des Wirts verdeckt.

Der Wirt 1 nimmt also – im Einklang mit Befunden an Kalottenmodellen – Gastmoleküle von der Topologie des Triphenylen-, Pyrens und Perylen bevorzugt im Hohlräum auf. Benzol, Naphthalin, Azulen sind offenbar zu klein, Coronen ist zu groß. Im Gegensatz dazu komplexierten alle anderen bekannt gewordenen synthetischen Wirtsubstanzen für größere aromatische Moleküle auch Naphthalin sowie Naphthalin und Benzol mit Methylsubstituenten<sup>[1,2]</sup>.

Bemerkenswerterweise wird Phenanthren komplexiert, das isomere Anthracen aber nicht, eine Diskriminierung, die bisher noch nicht beobachtet wurde – auch nicht bei den Cyclodextrinen. Das angular anellierte Phenanthren scheint mit seiner halbseitig „abgerundeten“ Form besser im diskusförmigen Hohlräum Platz zu finden als lineare Gäste. Zu ähnlich scharfer Gastselektion kommt es bei Benzol[def]chrysen und Chrysen: Während Benzol[def]chrysen („1,2-Benzpyren“) – hier erstmals – komplexiert wird, ist dies bei dem länglicheren Chrysen nicht nachweisbar.

Bei teilhydrierten Arenen wie Hexahydrophenanthren, Dihydrophenanthren, Acenaphthen und Dodecahydrotriphenylen wird keine Komplexierung beobachtet, obwohl die entsprechenden Arene in den Wirthohlräum passen.

Diese Substratselektivitäten lassen den Schluß zu, daß der Hohlräum von 1 offenbar nur solche Gäste aufnimmt, bei denen H-Atome des Arens direkt in die starren Winkel an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Diphenylmethan-Einheiten hineinragen. Aliphatische  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen an der Peripherie des Gastmoleküls stören, wie die negativen Einschlußversuche mit Hexahydrophenanthren und Dihydrophenanthren, aber auch mit 2,6-Dimethylnaphthalin zeigen. Auch Adamantan und die Decaline scheiden aus diesem Grund als Gäste aus.

Die selektive Komplexierung sollte eine präparative Trennung von Substanzgemischen durch Ausschütteln der

in *n*-Hexan gelösten potentiellen Gästen mit einer ( $1 \times 10^{-3}$  M) wäßrig-salzauren Lösung des Wirts **1** ermöglichen (Wirt:Gast:Gast = 1:0.75:0.75). Folgende Substanzgemische wurden eingesetzt: I: Phenanthren/Anthracen; II: Phenanthren/Dihydrophenanthren; III: Pyren/Hexahydropyren; IV: Acenaphthylene/Acenaphthene; V: Triphenylene/Dodecahydrotriphenylene. Nach der Trennung wurden die Phasen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. (Die Hexanlösung wurde zu diesem Zweck eingedampft und der Rückstand in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen.) Dabei zeigte sich, daß aus den Gemischen III und V bei kontinuierlicher Extraktion der aromatische Kohlenwasserstoff (Pyren; Triphenylene) zu über 70% in die wäßrige Phase transferiert wird, während das jeweilige teilhydrierte Aren in der wäßrigen Phase durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht nachzuweisen ist. Dagegen erhält man für die Substanzgemische I, II und IV unter den angewendeten Bedingungen keinen nennenswerten Flüssig/Flüssig-Phasentransfer. Wir führen dies auf die weniger gut passende komplementäre Topologie dieser Gastsubstanzen zurück, die jedoch für einen Fest/Flüssig-Phasentransfer ausreicht: Aus den kristallinen Gemischen I–V wird mit einer wäßrigen Wirtlösung nach zweistündiger Ultrabeschallung jeweils nur die erste der angegebenen Komponenten in die wäßrige Wirtphase extrahiert<sup>[7]</sup>.

Damit sind unseres Wissens erstmals aromatische Verbindungen durch selektive molekulare Komplexierung mit synthetischen Wirtmolekülen präparativ von verwandten Verbindungen ähnlicher Moleküllmasse getrennt worden. Angesichts dieser Befunde fragten wir uns: Kann aus einer Lösung z. B. von Fluoranthen, Naphthalin, Anthracen, Chrysen und Adamantan in Paraffinöl eine der Komponenten – wie sie in Teeren vorliegen – selektiv extrahiert werden? Mit der salzauren Lösung von **1** wurde hieraus in der Tat durch einmaliges Ausschütteln (mehrständiges Röhren) ausschließlich reines Fluoranthen in 60proz. Ausbeute erhalten.

Weitere Trennungsmöglichkeiten ergeben sich aus dem selektiven Transport verschiedener Gastverbindungen nach der U-Rohr-Methode<sup>[8]</sup>. Ein in *n*-Hexan gelöstes 1:1-Gemisch Naphthalin/Phenanthren (je  $4 \times 10^{-2}$  mol/L) befindet sich in einem Schenkel des U-Rohrs. Der andere Schenkel enthält nur *n*-Hexan, das durch eine Schicht einer wäßrigen-salzauren Lösung von **1** von der Hexanlösung getrennt ist. Nach ca. 12 h Röhren findet man im zuvor „leeren“ Schenkel ausschließlich Phenanthren (25% der eingesetzten Menge), während Naphthalin nicht nachgewiesen werden konnte (<sup>1</sup>H-NMR).

Eingegangen am 13. April,  
veränderte Fassung am 27. Mai 1987 [Z 2201]

[1] Komplexbildung von Kohlenwasserstoffen der Benzol- und Naphthalin-Reihe in wäßriger Lösung: a) K. Mori, K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, K. Koga, *Heterocycles* 21 (1984) 388; b) F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2273; c) S. B. Ferguson, F. Diederich, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1127; d) J. Franke, F. Vögtle, *ibid.* 97 (1985) 224 bzw. 24 (1985) 219; e) H.-J. Schneider, K. Philipp, J. Pöhlmann, *ibid.* 96 (1984) 907 bzw. 23 (1984) 908; f) M. A. Pettit, T. J. Sheppard, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 807.

[2] Komplexbildung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mindestens drei Ringen: siehe [1b].

[3] Arbeitsvorschrift für **1–3**: In 2 L wasserfreies Benzol werden bei Raumtemperatur innerhalb von 8 h 4.78 g (18.0 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid und 13.74 g (54.0 mmol) 4,4'-Bis(*N*-methylaminomethyl)diphenylmethan, gelöst in jeweils 250 mL wasserfreiem Benzol, synchron getropft. Die Hydrochlorid-Ausfällung wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand gut getrocknet. Zwecks Charakterisierung wurde das Roh-Hexalactam **3** (20% Ausbeute) säulenchromatographisch an SiO<sub>2</sub> (Laufmittel: Dichlormethan/Ethanol 20:1) gereinigt: 4% Reinausbeute, *Fp* = 221–226°C. Das rohe **3** wird mit 90 mL 1 M Boran-Tetrahydrofuran-Lösung 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser vorsichtig hydrolysiert, das THF abdestilliert, der Rück-

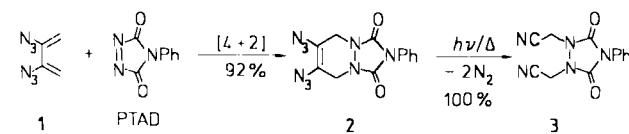
stand mit 15proz. Salzsäure angesäuert und weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit festem Natriumhydroxid alkalisch gestellt und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand wird an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (basisch) mit Dichlormethan/Ethanol (100:35) als Elutionsmittel getrennt. Ausbeute an **1**: 359 mg (2%), *Fp* = 78°C (Zers.). In einigen Fällen fiel aus der salzauren Lösung vor der Neutralisation das Hydrochlorid **2** aus; Zersetzung ab 20°C. Korrekte Elementaranalysen sowie <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Daten von **1–3** liegen vor.

- [4] Fluoreszenzmessungen bei 20°C mit Perkin-Elmer Model 204-A. Anregungswellenlänge 440 nm, Emissionswellenlänge 470 nm (Perylen). Die Konzentration des Fluoreszenzindikators betrug  $1 \times 10^{-8}$  M, die Wirkkonzentration wurde von 0 bis  $10^{-3}$  M variiert. Als Lösungsmittel diente Methanol.
- [5] Micellenbildung konnte bei einer Wirkkonzentration von  $< 3 \times 10^{-2}$  M nicht beobachtet werden (<sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei verschiedenen Konzentrationen).
- [6] Vgl. F. Vögtle, W. M. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 712.
- [7] Die Unterschiede zwischen Fest/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Extraktion sind auf Wirt/Gast-Solvations/Desolvationseffekte, Grenzflächenefekte, Kristallgitter-Kräfte usw. zurückzuführen.
- [8] Vgl. F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8024.

## [4+2]-Cycloadditionen von 2,3-Diazido-1,3-butadienen: Ein neuer Zugang zu vicinalen Vinyldiaziden und 1,4-Dicyanverbindungen\*\*

Von Klaus Banert\*

Vinyldiazide interessieren aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten<sup>[1]</sup>. Kürzlich wurde über einfache Synthesen für 2,3-Diazido-1,3-butadiene (**1**, **9**, **10**, **13–16**) berichtet<sup>[2–4]</sup>, die durch Photolyse oder Thermolyse interessante Azirine und Biazirinyle zugänglich machen<sup>[3,4]</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden [4+2]-Cycloadditionen der 2,3-Diazido-1,3-butadiene vorgestellt, die einen neuen Weg zu vicinalen Vinyldiaziden und 1,4-Dicyanverbindungen weisen.



2,3-Diazido-1,3-butadien **1** reagiert mit 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5-dion (PTAD) zum Diels-Alder-Produkt **2**, das photolytisch oder thermisch in die 1,4-Dicyanverbindung **3** umgewandelt werden kann (Tabelle 1)<sup>[5]</sup>. Für den Zerfall von vicinalen Vinyldiaziden zu Dinitrilen existieren bereits zahlreiche Beispiele<sup>[6–9]</sup>. Gezielte Synthesen waren bisher aber nur für solche vicinalen Diazide bekannt<sup>[10]</sup>, bei denen zwei flankierende, elektronenziehende Substituenten die Einführung der beiden Azidgruppen erleichtern<sup>[9,11]</sup> oder bei denen die Azidgruppen *ortho*-ständig in einem aromatischen System angeordnet sind<sup>[8,12]</sup>. Das Diazid **1** setzt sich nicht nur mit PTAD, sondern auch mit Tetracyanethylen (TCNE), Tricyanethylencarbonsäure-methyl-ester<sup>[13]</sup>, Dicyanumfumarsäure-dimethylester<sup>[14]</sup>, Maleinsäure-anhydrid, *N*-Phenylmaleimid oder Fumarsäuredichlorid in einer [4+2]-Cycloaddition um. Besonders hohe Ausbeuten erhält man mit TCNE. Zunächst entsteht das vicinale Vinyldiazid **4**, das durch Thermolyse oder Photolyse in die Hexacyanverbindung **5** übergeführt wird (Tabelle

[\*] Dr. K. Banert  
Fachbereich 8, Organische Chemie II  
der Universität – Gesamthochschule  
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[\*\*] Reaktionen ungesättigter Azide. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Frau R. Stözel sei für die Unterstützung bei einigen Synthesen gedankt. – 3. Mitteilung: [4].