

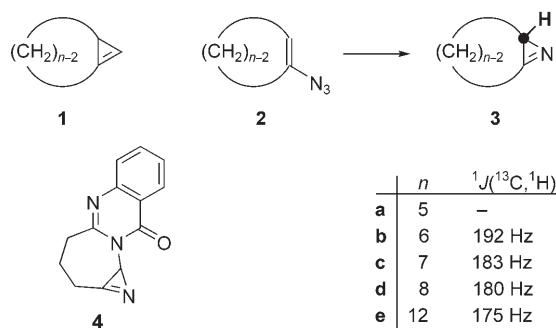
Gespannte Moleküle

DOI: 10.1002/ange.200600483

Synthese und Reaktionen hochgespannter 2,3-verbrückter 2H-Azirine**

Klaus Banert* und Barbara Meier

Gespannte Verbindungen finden wegen ihres erhöhten Energieinhalts und der daraus häufig resultierenden gesteigerten Reaktivität besonderes Interesse. Die bereits beträchtliche Ringspannung einfacher Cyclopropene (ca. 54 kcal mol⁻¹) vergrößert sich deutlich, wenn der Dreiring in das bicyclische Gerüst **1** eingebaut wird (Schema 1).^[1] Diese



Schema 1.

Betrachtungen sollten sich von den Kohlenwasserstoffen **1** auch auf die Heterocyclen **3** übertragen lassen.^[2,3] Während das durch Photolyse oder Thermolyse aus dem Azid **2d** leicht zugängliche 2,3-verbrückte Azirin **3d** im Vakuum destilliert werden kann,^[4] gelingt die Charakterisierung des instabilen Derivats **4** nur noch in Lösung.^[5] Das noch gespanntere Azirin **3b** und zahlreiche ähnliche, einen Sechsring aufweisende verbrückte Azirine ließen sich bisher nur in situ erzeugen und durch Abfangreaktionen nachweisen.^[4a,6] Die Aussichten, **3b** in Lösung spektroskopisch zu charakterisieren, erschienen deshalb nicht günstig, zumal ¹H-NMR-Daten des analogen kurzlebigen Kohlenwasserstoffs **1b** nur mit Mühe bei –90°C zu erhalten waren.^[7]

[*] Prof. Dr. K. Banert, Dr. B. Meier

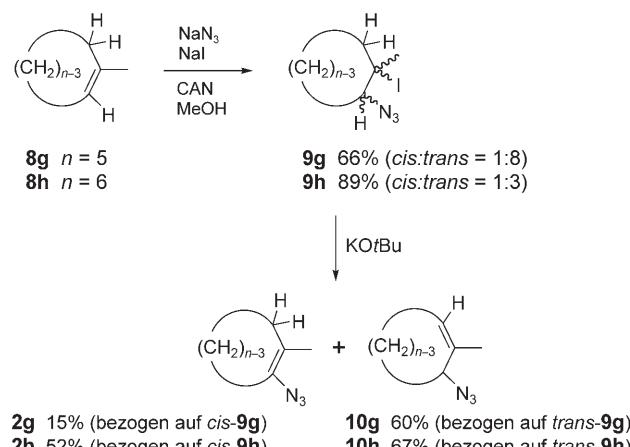
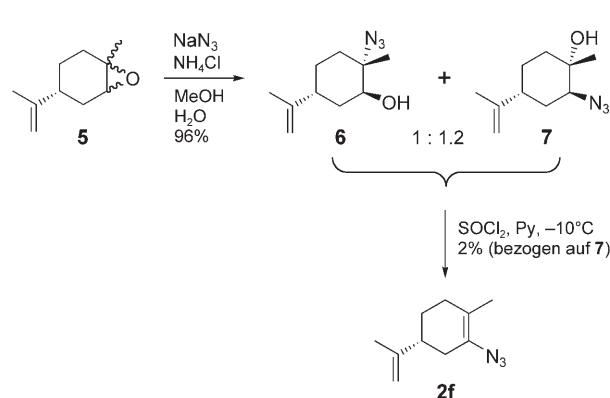
Lehrstuhl für Organische Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-531-1839
E-mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de

[**] Reaktionen ungesättigter Azide, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. M. Hagedorn, Dr. F. Köhler und Dr. J. Lehmann für die Unterstützung bei spektroskopischen Untersuchungen. – 18. Mitteilung: J. R. Fotsing, M. Hagedorn, K. Banert, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8904–8909.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Wir berichten hier über die Heterocyclen **3b**, **3c**, **3e**, **3f** und **3h–j** (Tabelle 2), die erstmals spektroskopisch analysiert wurden, sowie über einige weitere 2,3-verbrückte Azirine. Die hochgespannten Titelverbindungen gehen diverse Additions- und Cycloadditionsreaktionen ein, die für einfache 2H-Azirine^[2] nicht möglich sind.

Die zur Erzeugung der entsprechenden Azirine benötigten Vinylazide^[8] **2c**,^[9] **2d**^[4b,c] und **2e**^[9] synthetisierten wir über die Hassner-Route,^[10] d.h. über die elektrophile Addition von *in situ* generiertem Iodazid an Cycloalkene und die anschließende baseninduzierte Eliminierung von Iodwasserstoff. Da diese Methode bekanntmaßen^[4b,c,11–13] bei Fünf- und Sechsringen nicht zu Vinyl-, sondern zu Allylaziden führt, wichen wir zur Herstellung von **2a** und **2b** auf Zbirals^[11b] Synthesesequenz aus. Beide Routen führten nicht zum Erfolg, wenn es um einen Zugang zu 1-Azido-2-methylcycloalkenen wie **2f**, **2g** und **2h** ging (Schema 2). Die Dehydrierung



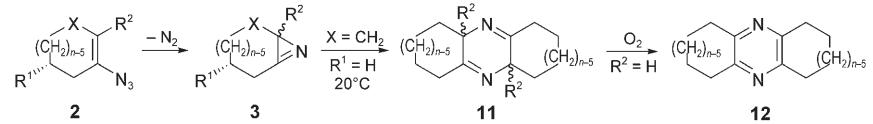
Schema 2.

einer Mischung der regiosomeren Azidoalkohole **6**^[14] und **7**,^[14] die aus dem billigen Limonenoxid **5** leicht zugänglich sind, bereitete einige Schwierigkeiten und führte nur in sehr bescheidenener Ausbeute mit dem Reagens Thionylchlorid zu **2f**. Dagegen ergab die durch Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) unterstützte formale Addition von Iodazid^[15] an die 1-Methylcycloalkene **8g,h** nach der anschließenden Behandlung

lung von **9g,h** mit Kalium-*tert*-butylat etwas bessere Ausbeuten der erwünschten Vinylazide **2g** bzw. **2h**.

Wenn eine Lösung des Azids **2b** in wasserfreiem CDCl_3 oder $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -50°C mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt wird, kann das Brückenkopf-Azirin **3b** überraschenderweise selbst bei Raumtemperatur anhand seiner IR- sowie $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten nachgewiesen werden (Tabelle 1).^[16] Allerdings kommt es zu einer raschen Folgereaktion unter Bildung des Dimers **11b**, das ohne rigorosen Ausschluss von Sauerstoff schnell zu **12b** oxidiert wird (Tabelle 2).^[17] Durch Zusatz von *p*-Chloranil wird **11b** augenblicklich in **12b** umgewandelt. Bei der Photolyse von **2b** in wassergesättigtem CDCl_3 oder $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ wird die Dimerisierung **3b**–**11b** so stark beschleunigt, dass die Zwischenstufe **3b** nicht mehr mittels NMR-Spektroskopie zu beobachten ist. Wir

Tabelle 2: Erzeugung und Folgereaktionen der 2,3-verbrückten 2*H*-Azirine **3**.



| | Substrat 2 | | | Ausb. ^[a] an 3 [%] nach Photolyse | Ausb. ^[a] an 3 [%] nach Thermolyse | Ausb. an 11 [%] | Ausb. ^[a] an 12 [%] | |
|-------------------------|-------------------|--------------------------|-------|---|---|--|---------------------------------------|-------------------|
| | n | R^1 | R^2 | X | | | | |
| 2a | 5 | H | H | CH_2 | 0 ($\text{CDCl}_3, -120^\circ\text{C}$) | n.u. ^[b] | n.d. ^[b] 45 ^[c] | |
| 2b | 6 | H | H | CH_2 | 83 ($\text{CDCl}_3, -50^\circ\text{C}$) | 0 ($\text{CDCl}_3, 80^\circ\text{C}$) | n.g. ^[b] 49 ^[d] | |
| 2c | 7 | H | H | CH_2 | 91 ($\text{CDCl}_3, -50^\circ\text{C}$) | 85 ($\text{CDCl}_3, 80^\circ\text{C}$) | n.d. | 54 ^[d] |
| 2e^[e] | 12 | H | H | CH_2 | 100 ($\text{CDCl}_3, -50^\circ\text{C}$) | 96 ($\text{CDCl}_3, 80^\circ\text{C}$) | 0 | 0 |
| 2f | 6 | $\text{CMe}=\text{CH}_2$ | Me | CH_2 | 94 ^[f] ($\text{CDCl}_3, -50^\circ\text{C}$) | n.u. | n.u. | – |
| 2g | 5 | H | Me | CH_2 | 0 ($\text{CD}_2\text{Cl}_2, -80^\circ\text{C}$) | n.u. | 65 ^[c,g,h] | – |
| 2h | 6 | H | Me | CH_2 | 85 ($\text{CDCl}_3, -50^\circ\text{C}$) | n.u. | 52 ^[a,d,i] | – |
| 2i | 6 | H | H | C=O | 22 ^[j] ($\text{CD}_2\text{Cl}_2, -80^\circ\text{C}$) | n.u. | 0 | 0 |
| 2j | 6 | H | Me | C=O | 65 ($\text{CDCl}_3, -50^\circ\text{C}$) | n.u. | 0 | – |

[a] Ausbeute bezogen auf einen $^1\text{H-NMR}$ -Standard. [b] n.u.=Reaktion nicht untersucht, n.d.=Verbindung nicht detektiert wegen der schnellen Oxidation zu **12**, n.g.=Ausbeute nicht gemessen. [c] Ausbeute bezogen auf Azid **2**. [d] Ausbeute bezogen auf Azirin **3**. [e] Gemisch: (*Z*)-**2e**/*E*-**2e**=2.5:1. [f] 1:1-Mischung von Diastereomeren. [g] Ausbeute bezogen auf isolierte Produkte. [h] Mischung von Diastereomeren (60:40). [i] Mischung von Diastereomeren (ca. 5:1). [j] **2i** wurde zu 47% zurückgewonnen, längere Bestrahlung führte zur Zersetzung von **3i**.

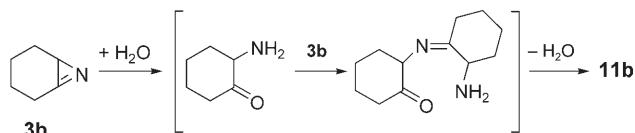
Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Daten der 2,3-verbrückten 2*H*-Azirine **3b** und **3c**.^[a]

3b: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}=1743\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, -40^\circ\text{C}$): $\delta=1.01$ (ddddd, $^2J=14.0$, $^3J=9.9, 8.9, 4.7, 2.6\text{ Hz}$, 1*H*, 4-*H_{endo}*), 1.28 (ddddd, $^2J=14.7$, $^3J=5.5, 4.7$, $^4J=1.1$, $^3J=0.6\text{ Hz}$, 1*H*, 5-*H_{endo}*), 1.41 (ddddd, $^2J=14.0$, $^3J=7.3, 5.5, 5.0, 2.6\text{ Hz}$, 1*H*, 4-*H_{exo}*), 1.54 (ddddd, $^2J=12.6$, 7.3, 6.9, 5.0, 2.6, $^4J=1.1\text{ Hz}$, 1*H*, 3-*H_{endo}*), 1.64 (dddd, $^2J=14.7$, $^3J=8.9, 5.0, 3.8, 1\text{ H}$, 5-*H_{exo}*), 1.82 (dddd, $^2J=12.6$, $^3J=9.9, 7.6, 7.1, 2.6\text{ Hz}$, 1*H*, 3-*H_{exo}*), 2.28 (dd, $^3J=3.8, 0.6\text{ Hz}$, 1*H*, 6-*H*), 2.84 (ddd, $^2J=12.7$, $^3J=7.1, 6.9\text{ Hz}$, 1*H*, 2-*H_{exo}*), 3.24 ppm (ddd, $^2J=12.7$, $^3J=7.6, 5.0\text{ Hz}$, 1*H*, 2-*H_{endo}*); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, -40^\circ\text{C}$): $\delta=21.39$ (t, C-4), 23.85 (t, C-3), 25.96 (d, $^1J_{\text{C},\text{H}} \approx 192\text{ Hz}$, C-6), 27.27 (t, C-2), 28.33 (t, C-5), 179.04 ppm (s, C-1).

3c: Farblose Flüssigkeit; IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}=1764\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=0.87$ (m, 1*H*), 1.27 (m, 1*H*), 1.41 (m, 1*H*), 1.54 (m, 1*H*), 1.66–1.76 (m, 3*H*), 2.07 (m, 1*H*), 2.13 (m, 1*H*), 2.79 (m, 1*H*, 2-*H*), 3.00 ppm (m, 1*H*, 2-*H*); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=26.37$ (t), 27.46 (t), 27.82 (t), 28.02 (t), 28.96 (d, $^1J_{\text{C},\text{H}}=183\text{ Hz}$, C-7), 31.53 (t), 175.35 ppm (s, C-1).

[a] Die Daten der anderen Brückenkopf-Azirine und weiterer neuer Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst. $^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz. Die Zuordnung der NMR-Signale und die Messung von Kopplungskonstanten erfolgten mithilfe von ^1H , ^1H -Doppelresonanz-Untersuchungen, $^1\text{H-NMR}$ -NOE-Differenzspektren, ^1H , ^1H -COSY-Experimenten, ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelationen, GATED- und 2D-J-Resolved-Experimenten sowie im Falle von **3b** auch durch Spektrensimulation. Die für **3b** gefundenen vicinalen ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten korrelieren über die Karplus-Beziehung mit semiempirisch (MOPAC) berechneten H-C-C-H-Torsionswinkeln.

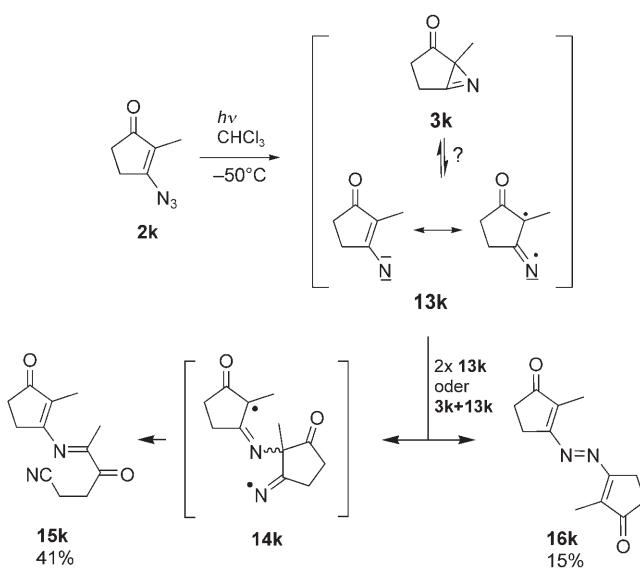
vermuten, dass bereits Wasserspuren als Katalysator wirken und die in Schema 3 gezeigte Reaktionssequenz initiieren. Das weniger gespannte Brückenkopf-Azirin **3c** dimerisiert erheblich langsamer als **3b** (3 Monate, 20°C , 54 % Ausbeute an **12c**), und für **3e** konnten wir eine entsprechende Reaktion nicht beobachten. Die aus den Aziden **2ij**^[6,f,g] erzeugten Azirine **3ij** bilden keine zu **11** oder **12** analogen Pyrazine und zersetzen sich über ungeklärte Folgereaktionen.



Schema 3.

Die in **3b** gegenüber **3c** sprunghaft angestiegene Ringspannung dokumentiert sich in den ^1H (^{13}C , ^1H)-NMR-Kopp lungskonstanten der C-H-Einheit am Brückenkopf (Schema 1). Dementsprechend ist **3b** erheblich reaktiver als Azirin **3c**, das ähnlich wie **3e** auch nach einer Thermolyse in Lösung zu beobachten ist (Tabelle 2) und das nach einer Blitzvakuumpyrolyse (300°C , 2×10^{-4} Torr) in 78 % Ausbeute isoliert werden kann. Dagegen war photochemisch erzeugtes **3b** nicht ohne vollständige Zersetzung vom Lösungsmittel zu befreien, und bei der Verfolgung der Thermolyse von **2b** in Chloroform oder Cyclohexan durch NMR-Spektroskopie ließ sich **3b** nicht einmal in Spuren nachweisen,^[16] während die Blitzvakuumpyrolyse zu geringen Ausbeuten an **3b** führte. Der Vergleich der Eigenschaften von **3b** und **3h** sowie von **3i** und **3j** zeigt, dass eine zusätzliche Methylgruppe am Brückenkopf die kinetische Stabilität der Azirine deutlich erhöht.

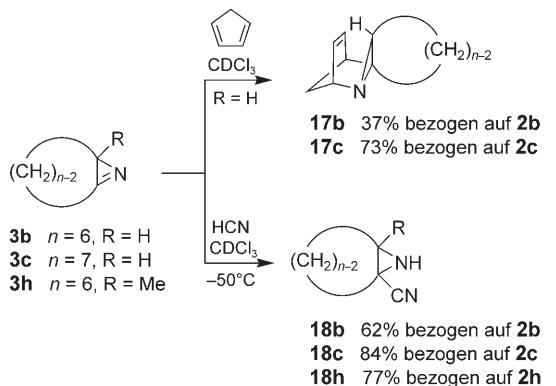
Unsere Versuche, mit einem Fünfring verbrückte Azirine wie **3a**, **3g** oder **3k** direkt spektroskopisch nachzuweisen, führten selbst nach Bestrahlungen und Messungen bei tiefen Temperaturen allenfalls zu stark verbreiterten NMR-Signalen der Ausgangsverbindungen (Tabelle 2 und Schema 4). Dennoch lieferten die Photolyseslösungen nach dem Auftauen definierte Produkte. Die Azide **2a** und **2g** ergaben die Pyrazin-Derivate **12a** bzw. **11g** (Tabelle 2), und nach der Photolyse von **2k** und chromatographischer Aufarbeitung konnten wir das Nitril **15k** und die Azoverbindung **16k** isolieren (Schema 4). Bei der Bildung von **15k** und **16k** spielen eventuell die im Schema 4 aufgeführten diradikalischen Zwi-



Schema 4.

schenstufen eine Rolle, sodass Schwierigkeiten beim NMR-spektroskopischen Nachweis des Azirins **3k** nicht nur auf dessen Kurzlebigkeit zurückgehen könnten.

Wegen der erhöhten Ringspannung gehen die 2,3-verbrückten Azirine **3b**, **3c** und **3h** Additions- und Cycloadditionsreaktionen ein, die für einfache 2*H*-Azirine nicht möglich sind. Während Alkyl- oder Aryl-substituierte Azirine nicht mit Cyclopentadien reagieren,^[2b] gelingen die entsprechenden Diels-Alder-Reaktionen von **3b** und **3c** bereits bei milden Bedingungen (1 h, -50°C für **17b** bzw. 4 Tage, 20°C für **17c**; siehe Schema 5). Von den jeweils vier denkbaren diastereomeren [4+2]-Cycloadditionsprodukten (*exo-exo*, *endo-exo*, *exo-endo*, *endo-endo*) isolierten wir stets das *exo-endo*-Stereoisomer **17**, bei dem sich Cyclopentadien an die

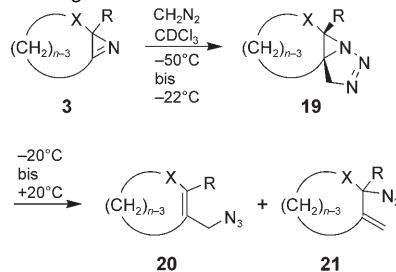


Schema 5.

exo-Seite des Brückenkopf-Azirins angelagert hat, um ein 5-Azanorbornen mit einem *endo*-ständig angefügten Dreiring zu bilden. Die Addition von Cyanwasserstoff an die hochgespannten Azirine erfolgt schon bei -50°C und führt in guten Ausbeuten zu den Aziridinen **18b,c,h**. Der weniger gespannte 2,3-verbrückte Heterocyclus **3e** addiert selbst nach 7 Tagen bei 90°C keinen Cyanwasserstoff.^[18] Dagegen kann die Photolyse des Azids **2l**^[19] zum Nachweis des hochgespannten, nicht mehr durch NMR-Spektroskopie detektierbaren Brückenkopf-Azirins **3l** in Gegenwart von Cyanwasserstoff durchgeführt werden. Das Abfangprodukt **18l** belegt die besonders kurzlebige Zwischenstufe **3l**, bei der die elektro-nenziehende Carbonylgruppe eine zusätzliche Destabilisierung der Azirin-Einheit verursacht.

Die Reaktion einfacher 2*H*-Azirine mit Diazoverbindungen ist seit mehr als vierzig Jahren bekannt und soll über 1,2,3-Triazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene (siehe analog Tabelle 3)

Tabelle 3: Umsetzungen 2,3-verbrückter 2*H*-Azirine mit Diazomethan.



| Substrat 3 n R X | max. Ausb. ^[a] 19 | Ausb. ^[a,b] 20 + 21 | anfängl. 20/21 ^[c] | 20/21 nach Äquilib. |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 3b 6 H CH ₂ | 89 | 89 | 4:1 (-20°C) | 4:1 |
| 3c 7 H CH ₂ | 97 | 84 (62) ^[d] | 1:1 (-20°C) | 2:1 |
| 3d 8 H CH ₂ | <8 | 96 (78) ^[d] | 2:1 (0°C) | 5:1 |
| 3j 6 Me C=O | 86 | 85 (37) ^[d] | 1:0 (-20°C) | 1:0 |

[a] Ausbeute (in %) bezogen auf einen ¹H-NMR-Standard. [b] Ausbeute bezogen auf **3**. [c] Anfängliches Verhältnis bei tiefer Temperatur. [d] Die Werte in Klammern geben die Ausbeuten isolierter Produkte **20 + 21** bezogen auf die Vorstufe **2** an.

zu Allylaziden führen.^[20] Die 1,3-dipolare Cycloaddition der Ausgangsverbindungen verläuft bei Raumtemperatur recht langsam gegenüber dem Zerfall der postulierten Zwischenstufe zu den Endprodukten. Deshalb konnten kurzlebige 1,2,3-Triazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene, die auch als Intermediate bei der Allylazid-Umlagerung diskutiert wurden,^[21] bisher nicht spektroskopisch nachgewiesen werden.

Unsere hochgespannten Brückenkopf-Azirine **3b** und **3j** setzten sich bei -50°C augenblicklich mit Diazomethan unter *exo*-Addition zu den Tricyclen **19b** bzw. **19j** um (Tabelle 3), die ähnlich wie **19c** über ihre ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten charakterisiert werden konnten. Die analogen Reaktionen von **3c** oder dem reaktionsträgeren Azirin **3d** erforderten 1 h bei -40°C bzw. 4 Tage bei -22°C. Die Zwischenstufen **19** zerfielen bereits ab -20°C zu den Allylaziden^[22] **20** und **21**, sodass insbesondere **19d** immer nur zu einem kleinen Anteil vorlag. Wir beobachteten, dass bei tiefen Temperaturen, bei denen noch keine Allylazid-Umlagerung eingesetzt hatte

(Äquilibrierung von **20** und **21**), aus **19b-d** sowohl **20b-d** als auch **21b-d** entstanden. Demnach reagiert **19** nicht nur unter Spaltung der beiden C-N-Bindungen des Dreirings, sondern auch unter Cycloreversion des Fünfrings.

Hochgespannte 2,3-verbrückte 2*H*-Azirine lassen sich auch mit Ketenen, Acylisocyanaten oder Nitriloxiden umsetzen. Über diese bemerkenswerten Reaktionen werden wir an anderer Stelle berichten.

Eingegangen am 6. Februar 2006,
veränderte Fassung am 10. März 2006
Online veröffentlicht am 9. Mai 2006

Stichwörter: Azide · Cycloadditionen · Dimerisierungen ·
Gespannte Moleküle · Stickstoffheterocyclen

- [1] W. E. Billups, M. M. Haley, G.-A. Lee, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1147–1159.
- [2] Übersichten zu 2*H*-Azirinen: a) J. Backes in *Houben-Weyl, Vol. E16c* (Hrsg.: D. Klamann), Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 321–369; b) V. Nair in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Small-Ring Heterocycles, Bd. 42, Teil 1* (Hrsg.: A. Hassner), Wiley, New York, **1983**, S. 215–332; c) W. H. Pearson, B. W. Lian, S. C. Bergmeier in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 1A* (Hrsg.: A. Padwa), Pergamon, New York, **1996**, S. 1–60; d) F. Palacios, A. N. Ochoa de Retana, E. Martinez de Marigorta, J. M. de los Santos, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2401–2414; e) T. L. Gilchrist, *Aldrichimica Acta* **2001**, *34*, 51–55; f) K. M. L. Rai, A. Hassner in *Advances in Strained and Interesting Organic Molecules, Bd. 8* (Hrsg.: B. Halton), Jai, Greenwich, **2000**, S. 187–257.
- [3] Zur Ringspannung in 2*H*-Azirinen siehe: E.-U. Würthwein, T. Hergenröther, H. Quast, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1750–1755.
- [4] a) A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2869–2875; b) A. Hassner, F. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 1545–1548; c) B. Rose, D. Schollmeyer, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1997**, 409–412.
- [5] R. S. Atkinson, M. J. Grimshire, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 1215–1224.
- [6] a) K. M. L. Rai, A. Hassner in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Bd. 1A* (Hrsg.: A. Padwa), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 61–96, zit. Lit.; b) J. Laue, G. Seitz, *Liebigs Ann.* **1996**, 645–648; c) M. Drögemüller, R. Jautelat, E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1669–1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1572–1574; d) M. Drögemüller, T. Flessner, R. Jautelat, U. Scholz, E. Winterfeldt, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2811–2831; e) E. Haak, E. Winterfeldt, *Synlett* **2004**, 1414–1418; f) Y. Tamura, Y. Yoshimura, T. Nishimura, S. Kato, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 351–354; g) Y. Tamura, S. Kato, Y. Yoshimura, T. Nishimura, Y. Kita, *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 1291–1296; h) S. Senda, K. Hirota, T. Asao, K. Maruhashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7661–7664; i) D. S. Pearce, M. J. Locke, H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6181–6186; j) M. Zidlewicz, I. G. Uzarewicz, *Heterocycl. Chem.* **1993**, *4*, 73–77.
- [7] W. E. Billups, G.-A. Lee, B. E. Arny, K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7980–7984.
- [8] Übersichten zu Vinylaziden: a) K. Banert in *Houben-Weyl, Vol. E15* (Hrsg.: H. Kropf, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1993**, S. 818–875; b) A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 35–76.
- [9] Nach Einwirkung von KOtBu auf 1-Azido-2-iodcycloheptan und chromatographischer Trennung erhielten wir **2e** (31 %) sowie 3-Azidocyclohepten (25 %). Ausgehend von Cyclododecen liefert die Hassner-Route **2e** (beide Schritte zusammen 73 % Ausbeute) in Form einer gelben Flüssigkeit.
- [10] A. Hassner, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 9–16.
- [11] a) A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2686–2691; b) J. Schweng, E. Zbiral, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1089–1095.
- [12] Wir erhielten nach der Hassner-Route aus Cyclohexen 3-Azidocyclohexen mit einem Anteil von ≤ 1% **2b**; siehe aber darüber Lit. [13].
- [13] a) F. Müller, Dissertation, Universität Münster, **1992**; b) F. Müller, J. Mattay, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 207–208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 209–210; c) F. Müller, J. Mattay, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 543–549.
- [14] C. E. Davis, J. L. Bailey, J. W. Lockner, R. M. Coates, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 75–82.
- [15] V. Nair, T. G. George, V. Sheeba, A. Augustine, L. Balagopal, L. G. Nair, *Synlett* **2000**, 1597–1598.
- [16] Unsere spektroskopischen Daten für die vier Azirine **3b-e** (Tabelle 1 und Hintergrundinformationen) und die für **3b** gefundenen Eigenschaften weichen sehr deutlich von den Angaben in Lit. [13] ab (siehe z.B. Daten von **3c** und **3e** in Lit. [13c]; korrekte Daten von **3d** siehe auch Lit. [4a,c]).
- [17] Alternative Synthesen von **11b,h** und **12a,b,c,e**: a) R. K. Grasselli, D. D. Suresh, D. R. Bridgeman, US Patent US4379925A, **1983**; b) D. G. Farnum, G. R. Carlson, *Synthesis* **1972**, 191–192; c) T. Kobayashi, S.-Y. Yamamoto, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1193–1197; d) C. Herzig, J. Gasteiger, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2348–2354; e) T. Kobayashi, S.-Y. Yamamoto, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1193–1197; f) H. E. Baumgarten, F. A. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4561–4564; g) J.-X. Chen, J.-P. Jiang, W.-X. Chen, T.-Y. Kao, *Heterocycles* **1991**, *32*, 2339–2342.
- [18] Zur Addition von genau 1 Äquiv. HCN an 2-Methylen-2*H*-azirine siehe: K. Banert, M. Hagedorn, E. Knözinger, A. Becker, E.-U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 60–62.
- [19] M. Mizuno, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7105–7108.
- [20] a) A. L. Logothetis, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3049–3052; b) V. Nair, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2121–2123; c) V. Nair, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4316; d) T. C. Gallagher, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2909–2912; d) K. Banert, M. Hagedorn, C. Liedtke, A. Melzer, C. Schöffler, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 257–267; e) T. M. V. D. Pinho e Melo, A. L. Cardoso, C. S. B. Gomes, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6313–6315.
- [21] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5956–5957.
- [22] Alternative Synthesen von **20b,d** und **21b**: a) E. Maxa, E. Zbiral, G. Schulz, E. Haslinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1705–1720; b) R. C. Hayward, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 2267–2270.