

Reaktionen ungesättigter Azide, 5<sup>1)</sup>

## Cycloadditions-Reaktionen der 2,3-Diazido-1,3-butadiene

Klaus Banert

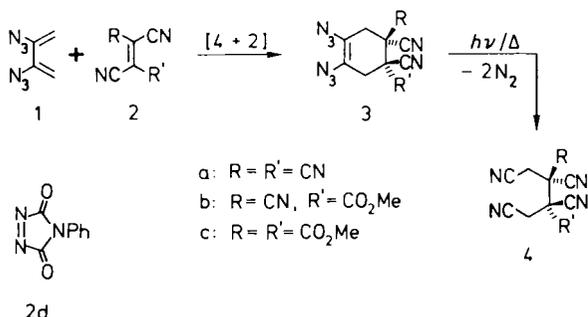
Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Siegen,  
Postfach 101240, D-5900 Siegen

Eingegangen am 1. Juli 1988

**Keywords:** Azidocyclobutane (ring enlargement) / Cycloaddition (vinyl azide to tetracyanoethylene) / Diazidobutadiene (Diels-Alder reaction) / Dipolar cycloaddition (azide to alkene, alkyne) / Vicinal vinyl diazide (photolysis, thermolysis)

Mit den elektronenarmen Alkenen **2a** und **5** oder der Azo-Verbindung **2d** reagieren die 2,3-Diazido-1,3-butadiene **1**, **10** und **12** unter [4 + 2]- oder [2 + 2]-Cycloaddition. Die Konkurrenz dieser beiden Reaktionen wird durch konformative und elektronische Effekte beeinflusst. Bei den Diels-Alder-Produkten **7** und **13** handelt es sich um isolierbare, vicinale Vinyl-diazide, die durch Photolyse oder Thermolyse in die 1,4-Dicyan-Verbindungen **9** und **16** übergeführt werden können. Dagegen erweisen sich die [2 + 2]-Cycloaddukte **6** und **15** ebenso wie die aus einfachen Vinylaziden analog erhaltenen Cyclobutylazide **19** als instabile Zwischenstufen, die unter Ringerweiterung in die Heterocyclen **8**, **17** oder **20** übergehen. Bei den Umsetzungen von **1** mit winkelgespannten Alkenen oder mit gespannten oder elektronenarmen Alkinen dominieren 1,3-dipolare Cycloadditionen.

2,3-Diazido-1,3-butadiene sind leicht durch nucleophile Substitution und nachfolgende Umlagerung zugänglich<sup>2-4)</sup>. Sie lassen sich mit elektronenarmen Alkenen in Diels-Alder-Reaktionen umsetzen: **1** reagiert z. B. mit den Dienophilen **2a-c** zu den vicinalen Vinyl-diaziden **3**, die durch Photolyse oder Thermolyse in die 1,4-Dicyan-Verbindungen **4** übergeführt werden können (**2d** reagiert analog)<sup>5)</sup>. Formal gelingt mit der Sequenz **1** + **2** → **3** → **4** die *cis*-Addition zweier NC-CH<sub>2</sub>-Gruppen an **2**<sup>5)</sup>.



Neben Diels-Alder-Reaktionen sollten 2,3-Diazido-1,3-butadiene als elektronenreiche Vinylazide auch [2 + 2]-Cycloadditionen eingehen können, und andererseits ermöglichen die Azid-Gruppen der Titelverbindungen 1,3-dipolare Cycloadditionen. In dieser Arbeit wird gezeigt, in welcher Weise sterische und elektronische Effekte jeweils eine der drei genannten Cycloadditions-Reaktionen dominieren lassen.

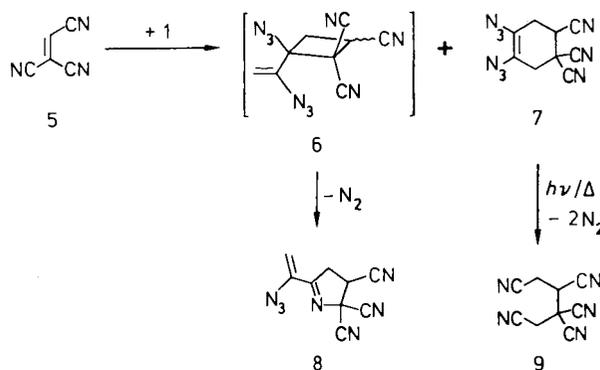
Beim Arbeiten mit Aziden bitte den Sicherheitshinweis im Exp. Teil beachten.

### Reactions of Unsaturated Azides, 5<sup>1)</sup>. — Cycloaddition Reactions of 2,3-Diazido-1,3-butadienes

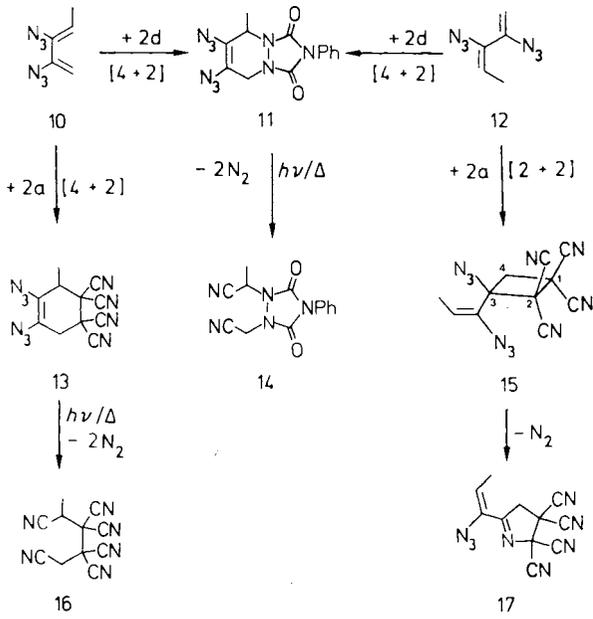
2,3-Diazido-1,3-butadienes **1**, **10**, and **12** undergo [4 + 2] or [2 + 2] cycloadditions when treated with electron-deficient alkenes **2a** and **5** or azo compound **2d**. The competition of these two reactions is influenced by conformational and electronic effects. Diels-Alder products **7** and **13** are isolable vicinal vinyl diazides, which can be converted to 1,4-dicyano compounds **9** and **16** by photolysis or thermolysis. On the other hand, [2 + 2] cycloadducts **6** and **15** as well as cyclobutyl azides **19**, which are synthesized from simple vinyl azides in an analogous way, prove to be unstable intermediates yielding heterocycles **8**, **17**, or **20** by ring expansion. When **1** is treated with angle-strained alkenes or strained or electron-deficient alkynes, 1,3-dipolar cycloaddition is the dominating reaction.

### Ergebnisse der Cycloadditions-Reaktionen

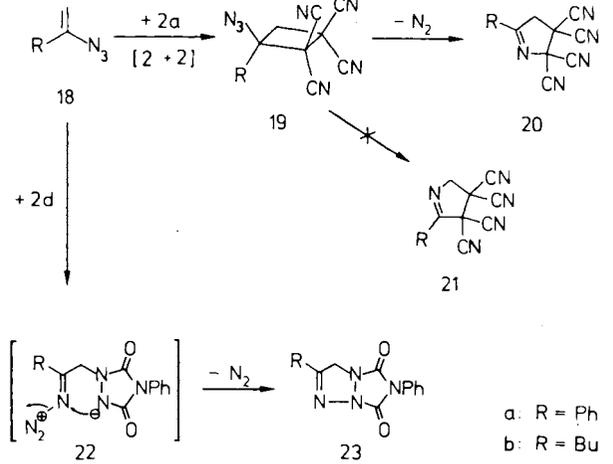
Bei der Reaktion des Diazids **1**<sup>2,3)</sup> mit Tricyanethylen (**5**)<sup>6)</sup> kann das Diels-Alder-Produkt **7** isoliert werden, das in Lösung durch Photolyse oder Thermolyse zu **9** zerfällt. Als Nebenprodukt liefern **1** und **5** den Heterocyclen **8**, der sich z. B. durch Olefin-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und das Signal des Imin-Kohlenstoff-Atoms im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum deutlich von **7** unterscheidet.



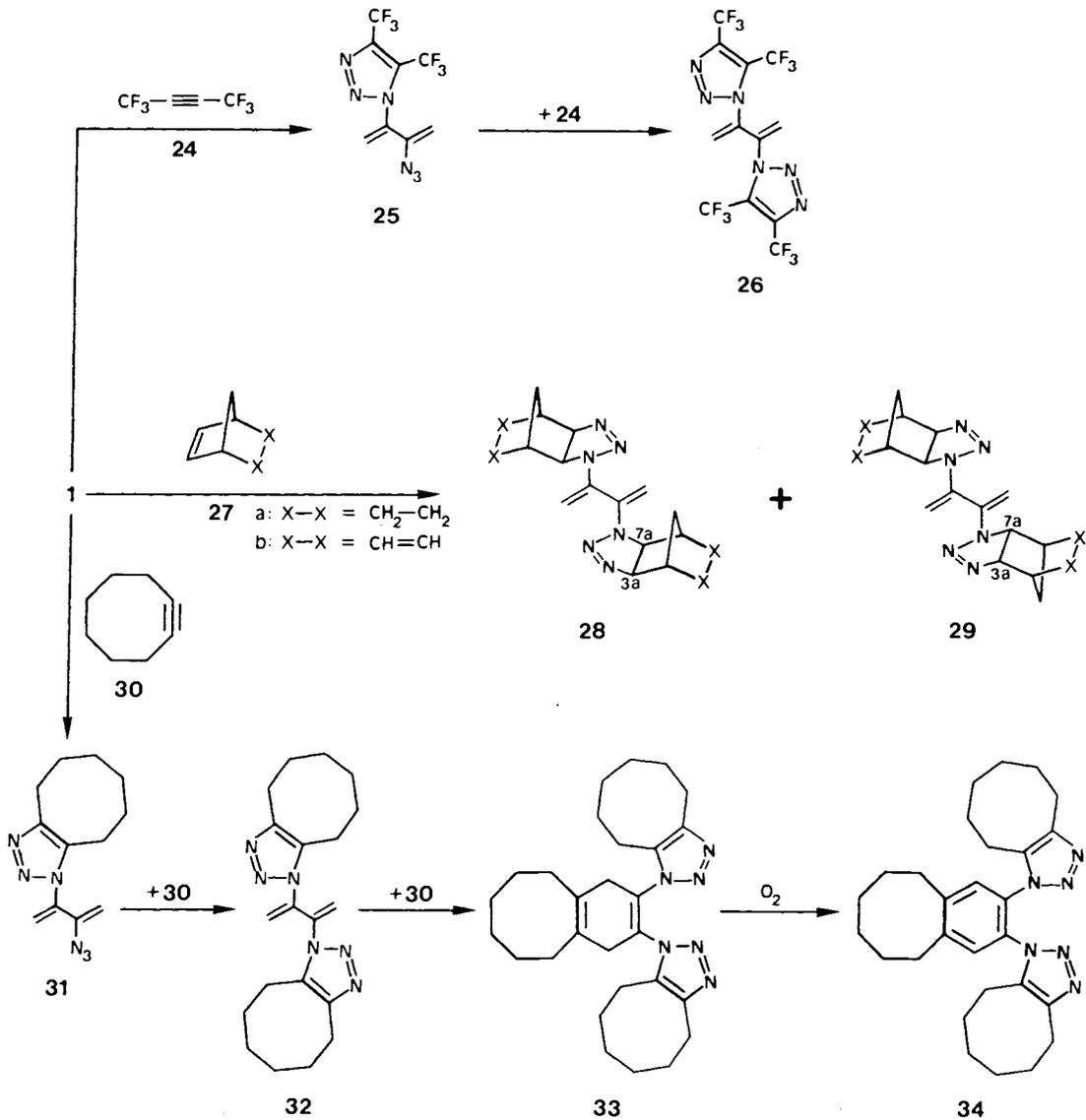
Mit **2a** ergibt das Diazid **10**<sup>4)</sup> erwartungsgemäß das [4 + 2]-Cycloaddukt **13**, das photolytisch oder thermisch in **16** übergeführt werden kann. Dagegen setzt sich **12**<sup>4)</sup> in einer deutlich langsameren Reaktion mit **2a** zum [2 + 2]-Cy-



cloaddukt **15** um. Dieses kann nicht isoliert werden, sondern zerfällt bereits in Lösung bei Raumtemperatur zum Pyrrolin **17**. Die Zwischenstufe **15** läßt sich aber durch NMR-Spektroskopie eindeutig nachweisen. Besonders aussagekräftig sind die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der miteinander koppelnden dia-



a: R = Ph  
b: R = Bu



stereotopen Protonen (für 4-H gilt:  $^2J = 14$  Hz). Während **10** und **12** mit **2a** zu völlig unterschiedlichen Produkten reagieren, haben frühere Untersuchungen gezeigt<sup>5)</sup>, daß sich beide 2,3-Diazido-1,3-pentadiene mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit mit **2d** zum Diels-Alder-Produkt **11** umsetzen. Dieses kann durch Photolyse oder Thermolyse in **14** übergeführt werden<sup>5)</sup>.

[2 + 2]-Cycloadditionen mit elektronenarmen Alkenen wie **2a** sind nicht auf die Titelverbindungen beschränkt, sondern gelingen auch mit den einfachen Vinylaziden **18a**<sup>7,8)</sup> und **18b**<sup>7,9)</sup>. In beiden Fällen verliert die nicht isolierbare Zwischenstufe **19** rasch Stickstoff und geht in den Heterocyclus **20** über. Beim Zerfall von **19a** kann die Bildung des bekannten Isomeren **21a**<sup>10)</sup> ausgeschlossen werden. Die Strukturen der Cyclobutylazide **19** werden durch ihre NMR-Spektren belegt, wobei z. B. **19a** die erwarteten zwölf <sup>13</sup>C-NMR-Signale zeigt.

Mit Hexafluor-2-butan (**24**) reagiert **1** unter 1,3-dipolarer Cycloaddition zum Triazol **25**, das sich mit **24** weiter zu **26** umsetzt. Mit Norbornen (**27a**) oder Norbornadien (**27b**) liefert **1** die Triazoline **28a** und **29a** bzw. **28b** und **29b**, die ebenfalls aus 1,3-dipolaren Cycloadditionen resultieren. Die *exo*-Strukturen bei den Diastereomeren **28** und **29** werden durch die vicinalen Kopplungen von 3a-H und 7a-H ( $^3J = 8.5 - 9$  Hz) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bewiesen<sup>11)</sup>. Aus **1** und einem Überschuß an Cyclooctin (**30**)<sup>12)</sup> bildet sich zunächst **31** und danach das Triazol **32**. Den raschen 1,3-dipolaren Cycloadditionen schließt sich eine langsamere Diels-Alder-Reaktion zum Hexacyclus **33** an, der durch Luftsauerstoff langsam zu **34** oxidiert wird. Daß es sich bei **34** um ein Benzol-Derivat handelt, belegen <sup>1</sup>H-NMR- und gekoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

## Diskussion

2,3-Diazido-1,3-butadiene reagieren mit elektronenarmen Alkenen bzw. Azo-Verbindungen sowohl unter [4 + 2]-Cycloaddition als auch unter [2 + 2]-Cycloaddition. Welche der beiden Reaktionen dominiert, wird durch beide Edukte bestimmt<sup>13)</sup>. In der Reihenfolge **2d**, **2a**, **5** nimmt die Bereitschaft zur [2 + 2]-Cycloaddition zu<sup>14)</sup>. Das Fehlen einer Cyan-Gruppe beim Übergang von **2a** nach **5** senkt die Diels-Alder-Reaktivität um mehrere Größenordnungen<sup>15)</sup>, während die Geschwindigkeit bei [2 + 2]-Cycloadditionen nur geringfügig variiert<sup>16)</sup>. Es ist daher nicht überraschend, daß **1** nur mit **5** [2 + 2]-Cycloadditionen eingeht. Substituenten am Dien beeinflussen ebenfalls die Konkurrenz von [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen. *Z*-ständige Methylgruppen wirken bei Diels-Alder-Reaktionen der Titelverbindungen elektronisch aktivierend, während *E*-ständige Methylgruppen *cisoid*e Konformationen sterisch behindern<sup>5)</sup> und ein Ausweichen auf [2 + 2]-Cycloadditionen begünstigen<sup>17)</sup>. Aus diesem Grund reagiert **2a** mit **10** zum Cyclohexen-Derivat **13** und mit **12** zum Cyclobutan-Produkt **15**<sup>18)</sup>.

Diels-Alder-Reaktionen der Titelverbindungen verlaufen stereospezifisch und sind deshalb vermutlich einstufig<sup>5)</sup>. Dagegen handelt es sich bei den [2 + 2]-Cycloadditionen wahrscheinlich um zweistufige Prozesse mit zwitterionischen

Zwischenstufen<sup>19,20)</sup>. Bei beiden Cycloadditions-Reaktionen der 2,3-Diazido-1,3-butadiene beobachtet man in vielen Fällen das Auftreten intensiver Farben der Charge-Transfer-Komplexe<sup>21)</sup>.

Die [2 + 2]-Cycloaddition von **2a** erfolgt an der weniger substituierten Doppelbindung des Diensystems von **12**<sup>22)</sup>. Sterische Effekte oder die Bildung eines Zwitterions mit höherer Stabilisierung der positiven Ladung könnten hierfür verantwortlich sein. Daß sich **5** regioselektiv an **1** zur postulierten (nicht direkt nachgewiesenen) Zwischenstufe **6** cycloaddiert, erkennt man an der Struktur des Folgeproduktes **8**. Die Ringerweiterung der Azidocyclobutane **6**, **15** und **19** erweist sich ebenfalls als regioselektiv: Nur das Kohlenstoff-Atom, das zwei Cyan-Gruppen trägt, wandert unter Bildung eines Imins zum Stickstoff-Atom<sup>23)</sup>.

Die Beobachtung der Zwischenstufen **15** und **19** macht **6** als Vorläufer von **8** plausibel. **6** konnte allerdings nicht direkt durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden; vermutlich erfolgt in diesem Fall die [2 + 2]-Cycloaddition erheblich langsamer als die Ringerweiterung. Die Zwischenstufen **15** und **19** können leicht übersehen werden, wenn die Reaktion der Vinylazide mit **2a** nicht direkt im NMR-Röhrchen (unter Kühlung) durchgeführt wird. Außerdem sollte durch hohe Konzentrationen der Edukte dafür gesorgt werden, daß die Cycloaddition als Reaktion 2. Ordnung gegenüber der Ringerweiterung (Reaktion 1. Ordnung) nicht zu langsam abläuft. Möglicherweise reagiert **18a** auch mit **2d**<sup>24)</sup> oder Diphenylketen<sup>25)</sup> über Azidocyclobutane als Zwischenstufen zu Fünfring-Heterocyclen. Für die Bildung von **23** aus **18a** und **2d** wurde in der Literatur<sup>24)</sup> der direkte Ringschluß der (nicht nachgewiesenen) Zwischenstufe **22** postuliert.

Wird **1** mit Alkenen wie **27**, die nicht durch Akzeptor-substituenten, sondern durch Ringspannung aktiviert sind, umgesetzt, so entstehen durch 1,3-dipolare Cycloadditionen **28** und **29**. Bei elektronenarmen Alkinen<sup>26)</sup> wie **24** dominiert ebenso wie beim winkelgespannten Cyclooctin (**30**) die 1,3-dipolare Cycloaddition mit den Azid-Gruppen von **1**. Die Dienophilie reicht im Falle von **24** und **27** nicht aus, um die vermutlich sehr geringe Konzentration an *cisoiden* (oder *gauche*-) Konformationen von **26** bzw. **28** oder **29** durch Diels-Alder-Reaktion abzufangen. Dagegen erfolgt mit dem wesentlich reaktiveren **30** und *cisoiden* (oder *gauche*-) Konformationen von **32** eine [4 + 2]-Cycloaddition zum Hexacyclus **33**.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit großzügig gefördert. Frau Elisabeth Reißaus danke ich für die Unterstützung bei der Synthese der Cycloaddukte.

## Experimenteller Teil

*Spektroskopie, Gaschromatographie und Photolysen:* Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten Spektrometer vom Typ Bruker WP 80 (<sup>1</sup>H-NMR, Kern-Overhauser-Differenzspektren) und Bruker WH 400 (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>15</sup>N-NMR). IR-Spektren wurden mit einem Gerät vom Typ Beckman Acculab 4 gemessen. Die analytische GC wurde mit einem Gaschromatographen vom Typ Siemens L 350 durchgeführt; wobei eine 25-m-Quarz-Kapillarsäule, belegt mit 5% Phenylmethylsilicon, bei 330 K und 2 bar Träger-

gasdruck (N<sub>2</sub>) eingesetzt wurde; Retentionszeit von **25**: 36.2 min. Bei der präparativen GC kam ein Gerät vom Typ Wilkens 1520 zum Einsatz (1-m-Säule mit 15% Silicon OV-101 auf Chromosorb P, 30 °C, 360 ml Helium/min); Retentionszeit von **25**: 125 min. Zur Aufnahme der Massenspektren diente das MS-Gerät Varian MAT 112 (Elektronenstoß-Ionisierung, 70 eV). Dieses Spektrometer war für GC-MS-Untersuchungen mit dem Gaschromatographen Varian 1400 in offener Kopplung verbunden (GC-Bedingungen: Trägergas He, sonst ähnlich wie die analytische GC). — Das verwendete Hexafluor-2-butan stammte von Ventron. — Lösungen von **7** oder **13** in Aceton (oder [D<sub>6</sub>]Aceton) wurden bei 0 bis -20 °C (Thermostat mit Methanol) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau, Lampenschacht und Photolysegefäß aus Duran) bestrahlt.

**Sicherheitshinweis:** Elementaranalysen von Aziden konnten wegen Unbeständigkeit und explosionsartigen Zersetzungen nicht erhalten werden. Insbesondere die vicinalen Vinylidiazide (**3**, **7**, **11**, **13**) sind stoßempfindlich und können schon beim Umfüllen mit einem Spatel heftig explodieren. Diese Substanzen sollten nur in sehr kleinen Mengen oder in Lösung gehandhabt werden.

**Reaktion von 2,3-Diazido-1,3-butadien (1) mit Ethen-1,1,2-tricarbonitril (5):** Eine Lösung von 0.50 g (4.9 mmol) **5**<sup>6)</sup> in 5 ml Aceton wurde mit 1.50 g (11.0 mmol) **1**<sup>2,3)</sup> versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt, wobei anfangs äußere Kühlung notwendig war. Man saugte den ausgefallenen gelben Feststoff ab (**Schutzscheibe!**) und erhielt 0.33 g (28%) reines **7**. Die abgesaugte Aceton-Lösung enthielt überschüssiges **1** sowie weiteres **7** und **8**. Die Reaktion konnte auch in [D<sub>6</sub>]Aceton durchgeführt und direkt durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Dabei zeigte sich, daß das Verhältnis **7/8** stark von der Temp. und davon, ob **1** oder **5** im Überschuß eingesetzt wurden, abhing. Mit überschüssigem **5** bildete **8** langsam Folgeprodukte.

**4,5-Diazido-4-cyclohexen-1,1,2-tricarbonitril (7):** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.97 (ddt, *J* = 17.5, 8.0, 2.0 Hz, 1H), 3.14 (ddt, *J* = 17.5, 5.5, ca. 2 Hz, 1H), 3.35 (br. s, 2H), 4.26 (dd, *J* = 8.0 und 5.5 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 26.8 (t), 33.1 (t), 33.3 (d), 34.6 (s), 113.0 (s), 113.3 (s), 115.7 (s), 116.2 (s), 118.7 (s).

**5-(1-Azidoethenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2,2,3-tricarbonitril (8):** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 3.73 (dd, *J* = 18, 7 Hz, 1H), 3.92 (dd, *J* = 18, 9 Hz, 1H), 4.61 (dd, *J* = 9, 7 Hz, 1H), 5.66 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 38.9 (d), 41.8 (t), 67.3 (s), 111.7 (s), 113.0 (s), 114.8 (t), 116.1 (s), 138.8 (s), 178.5 (s).

**1,2,2,3,4-Butanpentacarbonitril (9):** Eine Lösung von 0.32 g (1.3 mmol) **7** in Aceton wurde 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.22 g (90%) **9**; Schmp. 164 °C (Zers.) nach Umkristallisieren aus Aceton/Ether. **7** konnte auch durch Photolyse in **9** übergeführt werden. — IR (KBr): ν = 2970 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2265, 1415. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 3.54 (dd, *J* = 17.1, 8.7 Hz, 1H), 3.63 (dd, *J* = 17.1, 5.2 Hz, 1H), 4.07 (s, 2H), 4.71 (dd, *J* = 8.7, 5.2 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 19.2 (t), 26.2 (t), 35.8 (d), 38.2 (s), 111.2 (s), 111.6 (s), 113.9 (s), 114.4 (s), 115.1 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) 184 (5) [M<sup>+</sup> + 1], 156 (7) [M<sup>+</sup> - HCN], 143 (26), 129 (26) [M<sup>+</sup> - 2 HCN], 105 (61), 79 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (183.2) Ber. C 59.01 H 2.75 N 38.23  
Gef. C 59.14 H 2.83 N 38.12

**Reaktion der 2,3-Diazido-1,3-pentadiene 10 und 12 mit Ethen-tetracarbonitril (2a):** In 1 ml Aceton wurden 377 mg (2.51 mmol) eines Gemisches aus 54% **10**<sup>4)</sup> und 46% **12**<sup>4)</sup> gelöst. Unter Kühlung gab man portionsweise 173 mg (1.35 mmol) **2a** zu und ließ 15 min bei Raumtemp. rühren. Danach wurde das Lösungsmittel zusam-

men mit noch nicht umgesetzttem **12** bei 0.001 Torr und höchstens 30 °C umkondensiert (**Schutzscheibe!**). Als Rückstand erhielt man **13** in Form eines gelben Feststoffes. Eine Lösung von **13** in Aceton wurde 1.5 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb **16** als Feststoff, der aus Ether/Aceton umkristallisiert werden konnte, Schmp. 144.5 °C (Zers.). **13** konnte auch durch Photolyse in **16** übergeführt werden. Die oben erwähnte, umkondensierte Aceton-Lösung von noch nicht umgesetzttem **12** wurde mit 149 mg (1.16 mmol) **2a** versetzt und bei Raumtemp. gerührt, wobei sich zunächst in einer langsameren Reaktion **15** bildete, das unter Stickstoff-Abspaltung zu **17** zerfiel. Die Umwandlungen **12** + **2a** → **15** → **17** konnten durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wenn [D<sub>6</sub>]Aceton als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Neben der hier beschriebenen Umsetzung eines Gemisches aus **10** und **12** mit **2a**, bei der wegen des großen Reaktivitätsunterschieds eine Trennung der isomeren Diazide überflüssig ist, wurden auch kleinere, gaschromatographisch isolierte Mengen an **10** und **12** einzeln mit **2a** zur Reaktion gebracht.

**4,5-Diazido-3-methyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (13):** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.61 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 3.60 (qdd, *J* = 6.9, 3.1, 1.5 Hz, 1H), 3.92 (dd, *J* = 17.8, 3.1 Hz, 1H), 4.17 (dd, *J* = 17.8, 1.5 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 15.5 (q), 31.7 (t), 38.6 (d), 39.4 (s), 46.8 (s), 109.6 (s), 110.8 (s), 111.9 (s), 119.5 (s), 119.6 (s). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die mit der inversen Gated-Decoupling-Methode aufgenommen wurden, zeigen, daß das Signal bei δ = 111.9 doppelte Intensität besitzt und daher zwei zufällig isochronen CN-Signalen zuzuordnen ist.

**1,2,2,3,3,4-Pentanhexacarbonitril (16):** IR (KBr): ν = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2265, 1455, 1410. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 4.49 (s, 2H), 4.60 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 17.5 (qd, *J* = 134, 5 Hz), 27.0 (t, *J* = 146 Hz), 33.4 (dq, *J* = 147, 4 Hz), 42.2 (s), 47.5 (s), 108.5 (d, *J* = 3 Hz), 108.8 (d, *J* = 8 Hz), 109.4 (t, *J* = ca. 8 Hz), 109.5 (t, *J* = ca. 6 Hz), 113.0 (t, *J* = 11 Hz), 115.7 (dq, *J* = 10, 6 Hz). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 168 (2) [M<sup>+</sup> - 2 HCN], 103 (92), 54 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (222.2) Ber. C 59.46 H 2.72 N 37.82  
Gef. C 59.60 H 2.72 N 37.77

**3-Azido-3-(1-azido-1-propenyl)-1,1,2,2-cyclobutanetetracarbonitril (15):** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.95 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 3.74 (d, *J* = 14 Hz, 1H), 4.15 (d, *J* = 14 Hz, 1H), 6.06 (q, *J* = 7 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 13.0, 34.7, 43.2, 47.8, 70.7, 120.9, 131.6. — Bei der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie konnten die CN-Signale von **15** wegen Überlagerungen mit Signalen von **17** und **2a** nicht eindeutig bestimmt werden.

**5-[(E)-1-Azido-1-propenyl]-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2,2,3,3-tetracarbonitril (17):** IR (THF): ν = 2110 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.23 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 4.51 (s, 2H), 6.39 (q, *J* = 7.8 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 15.5 (q, *J* = 129 Hz, 1C), 43.8 (s, 1C), 51.5 (t, *J* = 145 Hz, 1C), 73.8 (s, 1C), 110.7 (s, 2C), 112.1 (t, *J* = 5 Hz, 2C), 130.3 (dq, *J* = 154, 8 Hz, 1C), 131.0 (s, 1C), 177.9 (s, 1C). — Die Intensitäten der <sup>13</sup>C-NMR-Signale wurden mit Hilfe der inversen Gated-Decoupling-Methode bestimmt. Die E-Konfiguration der C—C-Doppelbindung in **17** war im Einklang mit Kern-Overhauser-Differenzspektren. Folgender Befund stützt ebenfalls die Struktur von **17**: Bei der Thermolyse (Aceton, 60 °C, 24 h) ging **17** teilweise in eine andere Substanz über: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.31 (d, *J* = 5 Hz, 3H), 2.52 (q, *J* = 5 Hz, 1H), 4.83 (s, 2H). Wahrscheinlich handelt es sich um das aus **17** abgeleitete Azirin.

**Reaktion von (1-Azidoethenyl)benzol (18a) mit 2a:** Eine Lösung von 582 mg (4.01 mmol) **18a**<sup>7,8)</sup> in 4 ml Aceton wurde mit 514 mg (4.01 mmol) **2a** versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach

## Reaktionen ungesättigter Azide, 5

wurden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt, wobei 947 mg (96%) **20a** zurückblieben; Schmp. 144°C (aus Ether/Hexan). Die Reaktion konnte auch in  $[D_6]$ Aceton durchgeführt und direkt durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Um dabei möglichst hohe Konzentrationen an **19a** nachweisen zu können, setzte man **18a** und **2a** in hohen Konzentrationen bei 0°C um und führte  $^{13}C$ -NMR-Untersuchungen bei -20°C durch.

**3-Azido-3-phenyl-1,1,2,2-cyclobutanetracarbonitril (19a)**:  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 3.91 (d,  $J$  = 14.4 Hz, 1H), 4.37 (d,  $J$  = 14.4 Hz, 1H), 7.3–7.7 (m, 5H). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 34.1 (s), 41.9 (dd,  $J$  = 156, 145 Hz), 49.0 (s), 72.1 (s), 109.6 (s), 110.0 (s), 112.05 (s), 112.07 (s), 126.7 (d,  $J$  = 160 Hz), 130.2 (d,  $J$  = ca. 163 Hz), 131.8 (d,  $J$  = ca. 165 Hz), 133.3 (s).

**3,4-Dihydro-5-phenyl-2H-pyrrol-2,2,3,3-tetracarbonitril (20a)**: IR (KBr):  $\nu$  = 2990  $cm^{-1}$ , 2960, 2260, 1615, 1355, 760, 685. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.19 (s, 2H), 7.4–8.0 (m, 5H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 44.2 (s), 47.6 (t,  $J$  = 142 Hz), 71.4 (s), 108.8 (s), 109.9 (t,  $J$  = 5 Hz), 129.0 (t,  $J$  = 8 Hz), 129.4 (dt,  $J$  = 161, 7 Hz), 129.6 (dd,  $J$  = 163, 8 Hz), 135.3 (dt,  $J$  = 164, 7 Hz), 178.3 (s). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 245 (6)  $[M^+]$ , 218 (9)  $[M^+ - HCN]$ , 191 (4)  $[M^+ - 2 HCN]$ , 167 (100)  $[M^+ - C_6H_5]$ .

$C_{14}H_7N_5$  (245.2) Ber. C 68.57 H 2.88 N 28.56  
Gef. C 68.51 H 2.92 N 28.56

**Reaktion von 2-Azido-1-hexen (18b) mit 2a**: Eine Lösung von 420 mg (3.36 mmol) **18b**<sup>7,9)</sup> in 4 ml Aceton wurde mit 430 mg (3.36 mmol) **2a** versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt, wobei 681 mg (90%) **20b** zurückblieben. Nach dem Umkristallisieren aus Ether/Pentan erhielt man **20b** als hellgelben Feststoff, Schmp. 57–59°C. Die Reaktion konnte auch in  $[D_6]$ Aceton durchgeführt und direkt durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wobei sich die Zwischenstufe **19b** nachweisen ließ.

**3-Azido-3-butyl-1,1,2,2-cyclobutanetracarbonitril (19b)**:  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 0.8–2.5 (m, 9H), 3.41 (d,  $J$  = 14.4 Hz, 1H), 3.81 (d,  $J$  = 14.4 Hz, 1H).

**5-Butyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2,2,3,3-tetracarbonitril (20b)**: IR ( $CHCl_3$ ):  $\nu$  = 2960  $cm^{-1}$ , 2930, 2870, 2260, 1625. –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 0.8–1.9 (m, 7H), 2.75 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H), 4.36 (s, 2H). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton):  $\delta$  = 13.8 (q), 22.6 (t), 27.8 (t), 33.4 (t), 44.5 (s), 51.8 (t), 73.5 (s), 110.8 (s), 112.1 (s), 189.9 (s). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 226 (1)  $[M^+ + 1]$ , 225 (2)  $[M^+]$ , 224 (2)  $[M^+ - 1]$ , 210 (7)  $[M^+ - Me]$ , 196 (53)  $[M^+ - Et]$ , 183 (71)  $[M^+ - C_3H_6]$ , 156 (93), 147 (64), 68 (100).

$C_{12}H_{11}N_5$  (225.3) Ber. C 63.99 H 4.92 N 31.09  
Gef. C 63.83 H 4.99 N 31.19

**Reaktion von 1 mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butan (24)**: Eine Lösung von 309 mg (2.27 mmol) **1** in 2 ml Chloroform wurde mit ca. 2 ml (ca. 19 mmol) flüssigem **24** in einer Ampulle 71 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde überschüssiges **24** durch Umkondensieren zurückgewonnen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbliebene Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 674 mg (65%) **26** als hellgelben Feststoff, Schmp. 152°C. Die Reaktion konnte alternativ auch 10 d bei Raumtemp. und anschließend 7 d bei 40°C (Thermostat) durchgeführt werden; Ausb. nach Umkristallisieren: 53%. Wurde die Reaktion nach 2 d bei Raumtemp. abgebrochen, so erhielt man neben geringeren Anteilen an **1** und **26** hauptsächlich **25**, das umkondensiert, gaschromatographisch analysiert und durch präparative GC gereinigt werden konnte.

**1-(2-Azido-1-methylen-2-propenyl)-4,5-bis(trifluormethyl)-1H-1,2,3-triazol (25)**: IR ( $CCl_4$ ):  $\nu$  = 2140  $cm^{-1}$ , 1575, 1295, 1245, 1205,

1165, 1010. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.51 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H), 5.09 (dd,  $J$  = 3.8, 1.2 Hz, 1H), 5.67 (br. s, 1H), 6.22 (m, 1H). – GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (4)  $[M^+ - N_2]$ , 143 (52), 69 (90), 54 (100).

**1,1'-[1,2-bis(methylen)-1,2-ethandiyl]bis[4,5-bis(trifluormethyl)-1H-1,2,3-triazol] (26)**: IR ( $CDCl_3$ ):  $\nu$  = 1595  $cm^{-1}$ , 1305, 1300, 1255, 1215, 1170, 1010. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.44 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 2H), 5.90 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 2H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 118.0 (q,  $J_{CF}$  = 272 Hz), 119.0 (q,  $J_{CF}$  = 270 Hz), 122.2 (t,  $J_{CH}$  = 166.5 Hz), 128.3 (q,  $J_{CF}$  = 45 Hz), 136.1 (s), 138.1 (q,  $J_{CF}$  = 42 Hz). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 441 (12)  $[M^+ - F]$ , 432 (87)  $[M^+ - N_2]$ , 431 (100).  $C_{12}H_4F_{12}N_6$  (460.2) Ber. C 31.32 H 0.88 N 18.26  
Gef. C 31.19 H 0.85 N 18.34

**Reaktion von 1 mit 2-Norbornen (27a)**: Eine Lösung von 1.53 g (11.2 mmol) **1** in 9 ml Chloroform wurde mit 4.23 g (44.9 mmol) **27a** versetzt und 60 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. erhielt man 3.55 g (97%) **28a** + **29a** als hellgelben Feststoff. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum betrug das Isomerenverhältnis ca. 55:45.

**1,1'-[1,2-bis(methylen)-1,2-ethandiyl]bis(3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-benzotriazol) (28a und 29a)**: IR ( $CCl_4$ ):  $\nu$  = 2950  $cm^{-1}$ , 1600, 1480, 1410, 1090, 980.

$C_{18}H_{24}N_6$  (324.4) Ber. C 66.64 H 7.46 N 25.90  
Gef. C 66.55 H 7.45 N 26.00

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ether/Pentan konnten **28a** und **29a** teilweise voneinander getrennt werden. Dabei reicherte sich das im Rohprodukt stärker vertretene Isomere zunächst in den Mutterlauge an:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.1–1.6 (m, 12H), 2.69 (br. s, 4H), 3.54 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 4.37 (br. s, 2H), 4.45 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 4.51 (br. s, 2H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24.7 (t,  $J$  = 132 Hz), 25.3 (t,  $J$  = 133 Hz), 32.1 (tt,  $J$  = 135, 6 Hz), 39.2 (d,  $J$  = 146 Hz), 41.0 (d,  $J$  = 147 Hz), 60.7 (d,  $J$  = 151 Hz), 86.2 (d,  $J$  = 153 Hz), 91.6 (dd,  $J$  = 165, 158 Hz), 141.9 (s). –  $^{15}N$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $CH_3NO_2$  als externer Standard):  $\delta$  = -170.5 (N-1), -26.8 (N-3), 36.5 (N-2). – Das durch Umkristallisieren angereicherte Isomere (Schmp. 159°C):  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.1–1.6 (m, 12H), 2.69 (br. s, 4H), 3.56 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 4.38 (br. s, 2H), 4.44 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H), 4.51 (br. s, 2H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24.7 (t,  $J$  = 133 Hz), 25.3 (t,  $J$  = 133 Hz), 32.3 (tt,  $J$  = 135, 6 Hz), 38.8 (d,  $J$  = 146 Hz), 41.1 (d,  $J$  = 147 Hz), 60.1 (d,  $J$  = 153 Hz), 86.1 (d,  $J$  = 149 Hz), 91.9 (dd,  $J$  = 166, 158 Hz), 141.6 (s). –  $^{15}N$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $CH_3NO_2$  als externer Standard):  $\delta$  = -170.5 (N-1), -27.3 (N-3), 36.5 (N-2). – Für **28a** und **29a** erfolgte die Zuordnung der  $^{15}N$ -NMR-Signale durch Vergleich mit den Daten zahlreicher weiterer, teilweise  $^{15}N$ -markierter 4,5-Dihydro-1H-1,2,3-triazole<sup>27)</sup>.

**Reaktion von 1 mit 2,5-Norbornadien (27b)**: Eine Lösung von 1.18 g (8.67 mmol) **1** in 7 ml Chloroform wurde mit 3.19 g (34.6 mmol) **27b** versetzt und 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile i. Vak. erhielt man 2.51 g (90%) **28b** + **29b** als hellgelben Feststoff. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum betrug das Isomerenverhältnis ca. 1:1. Das Produkt konnte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Ether) und anschließendes Umkristallisieren aus Ether/Pentan gereinigt werden; Schmp. 125°C. Bei der Säulenchromatographie kam es zu einer geringfügigen Auftrennung der Diastereomeren: Dem schneller eluierten Isomeren waren  $^1H$ -NMR-Signale mit  $\delta$  = 3.89, 4.48 und 4.57 zuzuordnen; das andere Isomere zeigte Signale bei  $\delta$  = 3.87, 4.46 und 4.55.

**1,1'-[1,2-bis(methylen)-1,2-ethandiyl]bis(3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-benzotriazol) (28b und 29b)**: IR ( $CDCl_3$ ):  $\nu$  = 2990  $cm^{-1}$ , 1610, 1470, 1415, 1120, 1095, 1000, 975. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):

$\delta$  = 1.31 (br. d,  $J$  = 9.8 Hz, 4H), 1.55 (br. d,  $J$  = 9.8 Hz, 4H), 3.38 (br. s, 8H), 3.87 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 3.89 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.48 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 4.57 (s, 2H), 4.79 (d,  $J$  = 8.5 Hz und weitere kleine Kopplungen, 4H), 6.13 (m, 4H), 6.23 (m, 4H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 42.8 (t,  $J$  = 135 Hz), 42.9 (t,  $J$  = 136 Hz), 45.5 (d,  $J$  = 153 Hz), 45.9 (d,  $J$  = 152 Hz), 47.7 (d,  $J$  = 152 Hz), 47.8 (d,  $J$  = 152 Hz), 61.0 (d,  $J$  = 158 Hz), 61.6 (d,  $J$  = 157 Hz), 87.9 (d,  $J$  = 158 Hz), 88.0 (d,  $J$  = 158 Hz), 92.2 (dd,  $J$  = 158, 166 Hz), 92.6 (dd,  $J$  = 158, 166 Hz), 137.4 (d,  $J$  = 172 Hz), 137.5 (d,  $J$  = 172 Hz), 138.0 (d,  $J$  = 170 Hz), 138.1 (d,  $J$  = 170 Hz), 141.4 (s), 141.7 (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6$  (320.4) Ber. C 67.48 H 6.29 N 26.23  
Gef. C 67.56 H 6.24 N 26.16

**Reaktion von 1 mit Cyclooctin (30):** Eine Lösung von 319 mg (2.34 mmol) **1** in 2 ml Chloroform wurde portionsweise mit 1.100 g (10.20 mmol) **30**<sup>12)</sup> versetzt und 6 d bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit wurden portionsweise weitere 650 mg (6.00 mmol) **30** zugegeben. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand mehrfach mit Ether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand durch Säulenchromatographie [Kieselgel, Laufmittel Ether/Hexan (1:1)] gereinigt. Man erhielt 950 mg (88%) **33** als farblose Kristalle, Schmp. 106 °C (aus Ether/Pentan). Beim längeren Aufbewahren bei Raumtemp. wurde **33** langsam durch Luftsauerstoff zu **34** oxidiert. Nach 14 Monaten war der größte Teil in **34** übergeführt; leitete man einen Luftstrom durch eine Ether-Lösung von **33**, so verlief die Umwandlung **33** → **34** erheblich schneller. **34** konnte durch SC (wie oben, Elutionsreihenfolge: **33**, **34**) rein erhalten werden; farblose Kristalle, Schmp. 144.5 °C (aus Ether/Pentan). Die Reaktion von **1** mit **30** konnte auch in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt und direkt durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Dabei zeigte sich, daß in raschen Reaktionen zunächst **31** und danach **32** gebildet wurden und daß die sich anschließende Umwandlung **32** → **33** langsamer ablief. — Wegen zahlreicher Überlagerungen im aliphatischen Teil der gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **32**, **33** und **34** konnten einige Multiplizitäten nicht bestimmt werden.

**1-(2-Azido-1-methylen-2-propenyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclooctatriazol (31):**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.4–3.0 (m), 4.46 (d,  $J$   $\approx$  3 Hz, 1H), 4.92 (m, 1H), 5.35 (m, 1H), 5.94 (br. s, 1H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.6, 24.3, 25.1, 25.6, 26.8, 27.9, 101.4, 117.3, 134.4, 137.1, 142.2, 144.2.

**1,1'-[1,2-bis(methylen)-1,2-ethandyl]bis(4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclooctatriazol) (32):**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.3–2.2 (m), 2.7–3.0 (m, 8H), 5.21 (br. d,  $J$   $\approx$  0.5 Hz, 2H), 5.43 (br. d,  $J$   $\approx$  0.5 Hz, 2H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.7, 24.2, 25.0, 25.6, 26.8, 27.9, 117.9 (t), 134.6 (s), 138.7 (s), 144.4 (s).

**1,1'-(1,4,5,6,7,8,9,10-Octahydro-2,3-benzocyclooctendiyl)bis(4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclooctatriazol) (33):** IR (KBr):  $\nu$  = 2900  $\text{cm}^{-1}$ , 2850, 1555, 1460, 1435, 1250, 1240. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.23 (m, 4H), 1.42 (m, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.60–1.75 (m, 12H), 2.23 (br. t, 4H), 2.64 (br. t, 4H), 2.79 (br. t, 4H), 3.30 (br. s, 4H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.0, 23.7, 24.0, 25.4, 25.5, 26.1, 27.2, 28.0, 30.1 (t), 36.4 (t), 126.8 (s), 130.3 (s), 134.1 (s), 143.2 (s).

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6$  (460.7) Ber. C 73.00 H 8.75 N 18.24  
Gef. C 72.90 H 8.64 N 18.20

**1,1'-(5,6,7,8,9,10-Hexahydro-2,3-benzocyclooctendiyl)bis(4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclooctatriazol) (34):** IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu$  = 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 2850, 1515, 1465, 1240. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (m, 4H), 1.45 (m, 8H), 1.68 (m, 8H), 1.77 (m, 4H), 2.59 (br. t, 4H), 2.85 (br. t, 4H), 2.90 (br. t, 4H), 7.26 (s, 2H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  = 21.3, 23.6, 24.0, 25.3, 25.4, 25.5, 27.3, 31.4, 31.6, 128.6 (dt,  $J$  = 161, 6 Hz), 130.5 (s), 135.7 (s), 143.1 (s), 144.6 (s).

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6$  (458.6) Ber. C 73.33 H 8.35 N 18.32  
Gef. C 73.29 H 8.29 N 18.30

#### CAS-Registry-Nummern

1: 91686-86-1 / **2a**: 670-54-2 / **5**: 997-76-2 / **7**: 116351-30-5 / **8**: 116351-31-6 / **9**: 116351-32-7 / (**Z**)-**10**: 110204-77-8 / (**E**)-**12**: 110191-96-3 / **13**: 116351-33-8 / (**E**)-**15**: 116351-34-9 / **16**: 116351-35-0 / (**E**)-**17**: 116351-36-1 / **18a**: 16717-64-9 / **18b**: 34910-43-5 / **19a**: 116351-37-2 / **19b**: 116351-39-4 / **20a**: 116351-38-3 / **20b**: 116351-40-7 / **24**: 692-50-2 / **25**: 116351-41-8 / **26**: 116351-42-9 / **27a**: 498-66-8 / **27b**: 121-46-0 / **28a**: 116351-43-0 / **28b**: 116351-44-1 / **29a**: 116404-36-5 / **29b**: 116404-37-6 / **30**: 1781-78-8 / **31**: 116351-45-2 / **32**: 116351-46-3 / **33**: 116351-47-4 / **34**: 116351-48-5

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung; vgl. Lit.<sup>5)</sup>

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

<sup>3)</sup> K. Banert, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5261.

<sup>4)</sup> K. Banert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1891.

<sup>5)</sup> K. Banert, *Angew. Chem.* **99** (1987) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 879.

<sup>6)</sup> C. L. Dickinson, D. W. Wiley, B. C. McKusik, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6132.

<sup>7)</sup> G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3557.

<sup>8)</sup> A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2686.

<sup>9)</sup> F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2077.

<sup>10)</sup> A. Padwa, J. Smolanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 548; A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff, S. I. Wetmore, Jr., *ibid.* **95** (1973) 1945.

<sup>11)</sup> P. K. Kadaba, B. Stanovnik, M. Tisler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **37** (1984) 217.

<sup>12)</sup> L. F. Tietz, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 35, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.

<sup>13)</sup> Eventuell spielt auch die Polarität des Lösungsmittels eine Rolle, wie dies bei der Konkurrenz von [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen gefunden wurde: R. Hrcges, I. Ugi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 829.

<sup>14)</sup> Bei großer sterischer Hinderung des Diens weicht auch **2d** von der [4 + 2]-Cycloaddition auf andere Reaktionen aus: F. Jensen, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6376.

<sup>15)</sup> J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3183.

<sup>16)</sup> R. Huisgen, R. Schug, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7819.

<sup>17)</sup> Ausführliche kinetische Untersuchungen wurden für Kohlenwasserstoffe durchgeführt: C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Frige, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1663.

<sup>18)</sup> Analoge Ergebnisse erhielten: N. Wiberg, G. Fischer, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1605; E. L. Clennan, K. K. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2475.

<sup>19)</sup> Mechanistische Untersuchungen zu [2 + 2]-Cycloadditionen mit **2a**: R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 117, 199; J. Drexler, R. Lindermayr, M. A. Hassan, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2555, 2559.

<sup>20)</sup> Weitere Beispiele für [2 + 2]-Cycloadditionen mit **2a**: A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1986**, 249 und dort zitierte Lit.

<sup>21)</sup> Das Auftreten von Charge-Transfer-Komplexen bei der Durchführung von Cycloadditions-Reaktionen beweist nicht, daß es sich bei diesen Komplexen um Zwischenstufen der Cycloaddition handelt: R. Sustmann, M. Dern, R. Kasten, W. Sicking, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1315.

<sup>22)</sup> Analoge Ergebnisse vgl. Lit.<sup>17,18)</sup>

<sup>23)</sup> Für die Ringerweiterung von Dreiring- und Vierring-Aziden sind zahlreiche (auch regioselektive) Beispiele bekannt: A. B. Levy, A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2051; U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **98** (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 842; J. S. Millership, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1496.

<sup>24)</sup> A. Hassner, D. Tang, J. Keogh, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2102.

<sup>25)</sup> A. Hassner, A. S. Miller, M. J. Haddadin, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2682.

<sup>26)</sup> Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester setzt sich **1** analog um, vgl. Lit.<sup>27)</sup>

<sup>27)</sup> K. Banert, unveröffentlichte Ergebnisse.