

Reaktionen ungesättigter Azide, 8¹⁾

Azidobutatrien und Azidobutenine

Klaus Banert

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

Eingegangen am 11. Januar 1989

Key Words: Azidobutatriene, ring closure of / Triazole, preparation via azidobutatriene / Azirines

Aus 1,4-Dichlor-2-butin (10) erhaltenes 1-Azido-4-chlor-2-butin (11) setzt sich mit Natriumhydroxid in Methanol hauptsächlich zu 4-Ethynyl-1*H*-1,2,3-triazol (19) und daneben zu den beiden Triazolen 9 und 21 um. Bei der Bildung von 19 und 21 aus 11 wird höchstwahrscheinlich Azidobutatrien (14), das ähnlich wie Azidoallene Fünfring-Heterocyclen liefert, als kurzlebige Zwischenstufe durchlaufen. Im Gegensatz zu 14 erweisen sich die Azidobutenine 23 und 27 als relativ stabil. Sie ergeben bei Thermolysen und Photolysen hauptsächlich 2*H*-Azirine (24, 28).

Reactions of Unsaturated Azides, 8¹⁾. — Azidobutatriene and Azidobutenynes

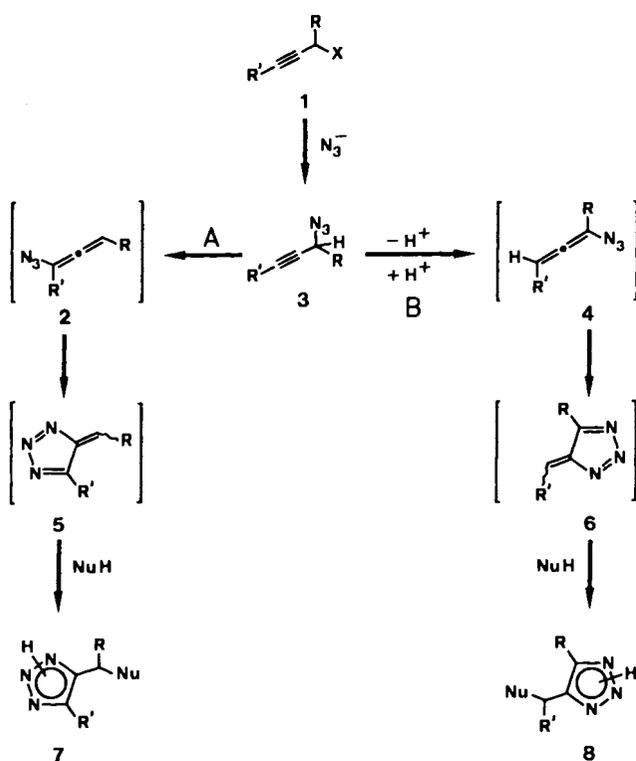
When 1-azido-4-chloro-2-butyne (11), obtained from 1,4-dichloro-2-butyne (10), is treated with sodium hydroxide in methanol, 4-ethynyl-1*H*-1,2,3-triazole (19) is the main product besides the two triazoles 9 and 21. On the way from 11 to 19 and 21 azidobutatriene (14) most probably acts as a short-lived intermediate leading to five-membered heterocyclic compounds as azidoallenes do. In contrast to 14, the azidobutenynes 23 and 27 are relatively stable. They mainly give 2*H*-azirines (24, 28) on thermolysis and photolysis.

Propargylazide können sowohl durch Wanderung der Azidogruppe²⁾ (Weg A: 3 → 2) als auch durch prototrope Acetylen-Allen-Umlagerung³⁾ (Weg B: 3 → 4) zu Allenylaziden isomerisieren. Azidoallene⁴⁾ vom Typ 2 oder 4 erweisen sich als kurzlebige Zwischenstufen^{5,6)} und cyclisieren rasch zu den Triazafulvenen 5 bzw. 6, die sich mit Nucleophilen (NuH) als 1,2,3-Triazole 7 bzw. 8 abfangen lassen. Ausgehend von dem Vorläufer 1 (X = Halogen oder Sulfonat) können die Heterocyclen 7 und 8 bequem im Ein-

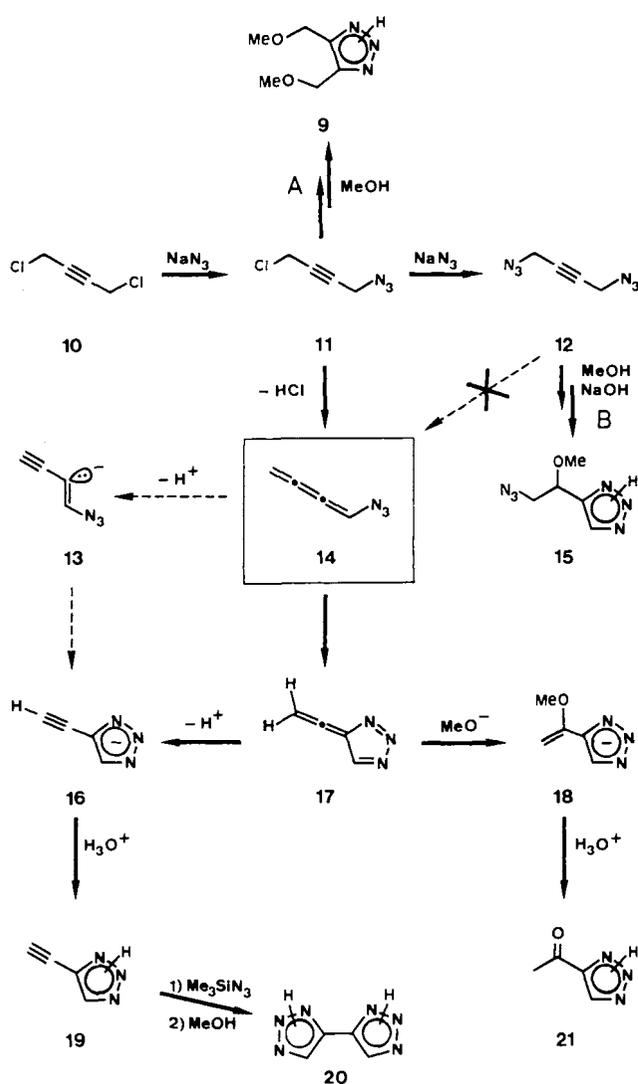
topf-Verfahren über die Routen A oder B synthetisiert werden^{2,3)}. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß es sich bei Azidobutatrien (14) ebenfalls um eine kurzlebige Zwischenstufe handelt, die nach raschem Ringschluß zu 1,2,3-Triazolen führt.

Reaktionen über Azidobutatrien (14)

Wird das Dichlorid 10 zunächst mit einem Unterschub an Natriumazid in wäßrigem Methanol und dann mit methanolischer Natronlauge umgesetzt, so resultieren die Triazole 9²⁾ (2% Ausb.), 15³⁾ (5%), 19 (45%) und 21⁷⁾ (1%). Das Monoazid 11 kann als Zwischenstufe isoliert (Ausb. 83%) und durch Behandlung mit Natriumhydroxid in Methanol in 9, 19 und 21 übergeführt werden. Offensichtlich entsteht 9 über Weg A aus 11, wobei zusätzlich das Chloratom nucleophil durch eine Methoxy-Gruppe substituiert wird. Für die Bildung von 19 und 21 scheint folgender Weg plausibel: Durch 1,4-Eliminierung von Chlorwasserstoff wird aus 11 die kurzlebige Zwischenstufe 14 freigesetzt⁸⁾. Analog 2 und 4 cyclisiert Azidobutatrien (14) rasch zu 17. Deprotonierung bzw. nucleophile Addition von Methanolat⁹⁾ überführt 17 in die Aromaten 16 und 18, die bei der Aufarbeitung mit wäßriger Säure 19 und 21 ergeben. Alternativ könnte 19 über den Weg 11 → 14 → 13 → 16 → 19 entstehen¹⁰⁾; Vinylazid-Carbanionen des Typs 13 sind für rasche Ringschlußreaktionen bekannt¹¹⁾. Butadiin (25), ein Produkt, das durch zweifache Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 10 gebildet werden kann¹²⁾, scheidet als Vorstufe für 19 aus: Kontrollversuche zeigen, daß 25 unter den Reaktionsbedingungen keine Triazole liefert. Ausgehend von 11 kann die prototrope Acetylen-Allen-Umlagerung¹³⁾ (Weg B) offenbar nicht mit der 1,4-Eliminierung zu 14 konkurrieren. Dagegen trägt das Diazid 12¹⁴⁾ zwei weniger reaktive Abgangsgruppen¹⁵⁾; bei



der Einwirkung von methanolischer Natronlauge dominiert Weg B über die 1,4-Eliminierung $12 \rightarrow 14$. Daher wird aus 12 kein 19 , wohl aber 15 erzeugt³⁾. Die Bildung von 15 aus 10 erklärt sich demnach über die Zwischenstufen 11 und 12 .

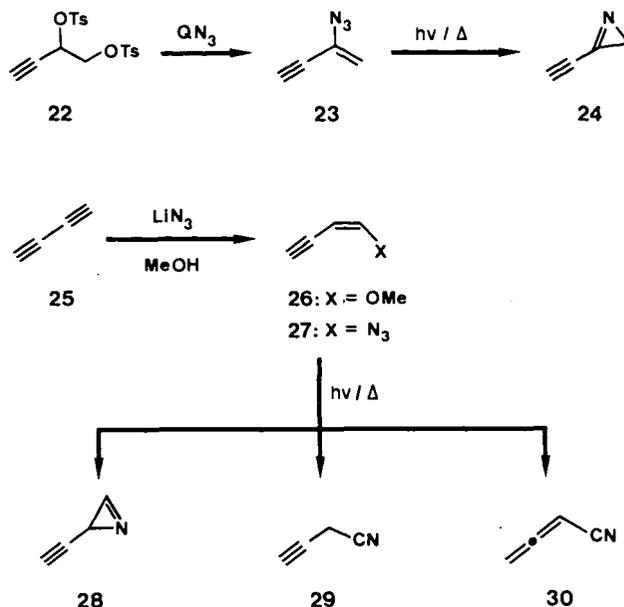


Aus 10 hergestelltes 19 kann leicht von Nebenprodukten befreit und zur Synthese weiterer Heterocyclen eingesetzt werden: Die Umsetzung mit Azidotrimethylsilan führt nach der anschließenden Behandlung mit Methanol in 96proz. Ausbeute zum Bitriazol 20 .

Synthese, Thermolyse und Photolyse von Azidobuteninen

Während es sich bei Azidobutatrien (14) um eine postulierte, kurzlebige Zwischenstufe handelt, darf man für die zu 14 isomeren Azidobutenine 23 und 27 eine höhere Stabilität erwarten. Durch Einwirkung von Tributylhexadecylphosphoniumazid (= QN_3)¹⁶⁾ auf Ditosylat 22 ¹⁷⁾ entsteht das Azid 23 . Bei der Reaktion von Butadiin (25)¹²⁾ mit Lithiumazid¹⁸⁾ in Methanol bildet sich neben wenig 26 ¹⁹⁾ die *cis*-Verbindung 27 . Sowohl 23 als auch 27 erweisen sich in Lösung als relativ stabil und können durch präparative Gaschromatographie gereinigt werden. Im Gegensatz zu 14 cyclisieren die Azi-

dobutenine nicht zum Fünfring, sondern zerfallen bei Thermolyse oder Photolyse zu den Azirinen 24 bzw. 28 ²⁰⁾; 27 liefert zusätzlich die Nebenprodukte 29 ²¹⁾ und 30 ²¹⁾.



Die Azidobutenine 23 und 27 sind also hinsichtlich ihrer Stabilität und Reaktionen als „innere“²²⁾ bzw. „terminale“²²⁾ Vinylazide aufzufassen²³⁾. Dagegen wird die Reaktivität von 14 durch die Azidoallen-Struktur bestimmt.

Frau E. Reißaus sei für die Unterstützung bei zahlreichen Synthesen gedankt.

Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatographie (GC): Gaschromatograph Siemens L 350, 25-m-Quarz-Kapillarsäule, 5% Phenylmethylsilicon, 0,55–2,0 bar Trägergasdruck (N_2). – Präparative GC: Gerät Wilkens 1520; für 11 : 1-m-Säule, 15% Marlophen auf Chromosorb P, $30^\circ C$; für 23 , 26 und 27 : 3-m-Säule, PPG, $30^\circ C$. – Photolysen wurden bei $10^\circ C$ (Thermostat mit Wasser) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau, Lampenschacht und Photolysegefäß aus Duran) durchgeführt. – IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS und GC-MS siehe Lit.²⁴⁾

Sicherheitshinweis: Elementaranalysen von Azirinen und Aziden konnten wegen Unbeständigkeit und explosionsartigen Zersetzungen nicht erhalten werden. Insbesondere Propargylazide sollten nur in kleinen Mengen oder in Lösung gehandhabt werden, vgl. Lit.^{14,25)}. Zur Stabilität von Azirinen siehe Lit.²⁶⁾.

4-Acetyl-1H-1,2,3-triazol (21): Zu Vergleichszwecken wurde 21 analog einem Literaturverfahren²⁷⁾ aus 3-Butin-2-on und Natriumazid in DMF mit 87% Ausb. hergestellt, Schmp. $136,5^\circ C$ (Cyclohexan) (Lit.⁷⁾ $129–132^\circ C$). – IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu} = 3430\text{ cm}^{-1}$, 3150, 1685. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 2,57$ (s, 3H), 8,30 (s, 1H, 14,7 (br. s). – ^{13}C -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 27,3, 130,9, 147,6, 192,2$.

4-Ethynyl-1H-1,2,3-triazol (19): In eine Lösung von 6,5 g (100 mmol) Natriumazid in 30 ml Wasser gab man 24,7 g (201 mmol) 10 sowie 120 ml Methanol und ließ 24 h bei ca. $30^\circ C$ rühren. Das Fortschreiten der Reaktion zeigte sich durch einen Niederschlag von Natriumchlorid und durch ein Abfallen des pH-Wertes auf ca. 4–6. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Lösung von 24 g

(600 mmol) Natriumhydroxid in 600 ml Methanol versetzt und 24 h bei ca. 30°C gerührt. Danach wurde der größte Teil des Methanols i. Vak. entfernt, mit 500 ml Wasser verdünnt und dreimal mit Ether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit verd. Salzsäure auf pH 5–6 gebracht und kontinuierlich mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 5.40 g einer Mischung aus **9** (2%), **15** (5%), **19** (45%) und **21** (1%); Analyse über ¹H- und ¹³C-NMR-Daten^{2,3}). Das Hauptprodukt **19** konnte leicht durch Sublimation bei ca. 70°C/0.001 Torr oder durch Umkristallisieren aus Dichlormethan gereinigt und durch Gaschromatographie (100°C/Retentionszeit: 7.6 min) analysiert werden; farbloser Feststoff, Schmp. 127.5°C. – IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3430 cm⁻¹, 3300 (HC≡C), 3160. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.86 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 11.8 (br. s, 1H, Lage konzentrationsabhängig). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 74.1 (d, *J* = 51 Hz), 82.8 (d, *J* = 255 Hz), 129.8 (dd, *J* = 12; 4 Hz), 134.5 (d, *J* = 197 Hz). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 93 (100) [M⁺], 66 (35).

C₄H₃N₃ (93.1) Ber. C 51.61 H 3.25 N 45.14
Gef. C 51.72 H 3.39 N 45.26

In ähnlicher Weise wie **10** konnten auch 1,4-Dibrom-2-butin^{28,29} oder das Ditosylat des 2-Butin-1,4-diols²⁹ mit einem Unterschub an Natriumazid und anschließend mit Natriumhydroxid in Methanol zu 1,2,3-Triazolen umgesetzt werden.

1-Azido-4-chlor-2-butin (**11**): Eine Lösung von 3.25 g (50.0 mmol) Natriumazid in 13.5 ml Wasser wurde mit 6.15 g (50.0 mmol) **10** sowie 50 ml Methanol versetzt und 24 h bei ca. 30°C gerührt. Danach wurde mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit. Dabei verblieben 6.1 g einer farblosen Flüssigkeit, die laut ¹H-NMR-Spektrum neben **11** ca. 8% **10** und 4% 2,3-Diazido-1,3-butadien¹⁴) sowie kleine Mengen an **12**¹⁴) enthielt; Ausb. an **11**: 83%; Reinigung durch präparative GC, Retentionszeit 90 min. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2140 cm⁻¹, 2100, 1260. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 (br. s, 2H), 4.19 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.9 (t), 39.9 (t), 78.7 (s), 82.1 (s).

Ähnlich wie **10** im Eintopfverfahren in Triazole übergeführt wurde, ließen sich diese Heterocyclen auch durch Einwirkung von methanolischer Natronlauge auf **11** herstellen. Die Umsetzung **11** → **19** bzw. **11** → **16** konnte auch direkt durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wenn **11** einer Lösung von Natrium in [D₄]Methanol/D₂O zugesetzt wurde.

4,4'-Bi-1H-1,2,3-triazol (**20**): Eine Mischung aus 2.00 g (21.5 mmol) **19** und 11.5 g (99.8 mmol) Azidotrimethylsilan wurde im Argonstrom langsam auf 120°C aufgeheizt und 3 d bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde mit weiteren 5.2 g (45 mmol) Azidotrimethylsilan versetzt und wiederum 3 d bei 120°C gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Azids bei 50°C/10 Torr wurde der Rückstand bei 160°C/0.001 Torr umkondensiert und mit 300 ml Methanol 30 min unter Rückfluß gerührt. Leichtflüchtige Bestandteile wurden i. Vak. entfernt, wobei 2.81 g (96%) **20** als farbloser Feststoff zurückblieben, der durch Sublimation (200°C/0.001 Torr) oder besser durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt werden konnte, Schmp. 280°C (Zers.) (Methanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3120 cm⁻¹, 2700 (br.), 1460, 1235, 1195, 1085, 1000, 960, 840. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.22 (s, 2H), 13.1 (br. s, 2H, Lage konzentrationsabhängig). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 127.7 (d), 137.3 (s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 136 (100) [M⁺], 109 (34).

C₄H₄N₆ (136.1) Ber. C 35.30 H 2.96 N 61.74
Gef. C 35.38 H 3.08 N 61.70

2-Azido-1-buten-3-in (**23**): Eine Lösung von 660 mg (1.4 mmol) QN₃ (= Tributylhexadecylphosphoniumazid¹⁶) in 1 ml Ether, Chloroform oder Benzol (bzw. CDCl₃ oder C₆D₆) wurde mit 170 mg (0.43 mmol) **22**¹⁷) versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung kondensierte man bei 0.001 Torr um, wobei eine Lösung von **23** mit 85–93proz. Ausb. erhalten wurde (interner Standard bei ¹H-NMR-Analysen); Reinigung durch präparative GC (Retentionszeit: 21 min). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹, 2130, 2110, 1605, 1280, 865. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.43 (s, 1H), 4.60 (s, 1H), 4.76 (s, 1H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 75.4 (ddd, *J* = 50, 12.5, 6 Hz), 81.0 (d, *J* = 255 Hz), 109.7 (t, *J* = 165 Hz), 127.3 (s). – GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 93 (100) [M⁺], 65 (48) [M⁺ – N₂], 64 (96), 51 (46) [M⁺ – N₃].

Wurde die Umsetzung von **22** mit QN₃ in C₆D₆ bei Raumtemp. durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt, so konnte die Bildung einer Zwischenstufe beobachtet werden, die langsam in **23** überging. Höchstwahrscheinlich handelte es sich um das Tosylat des 2-Azido-3-buten-1-ols. Versuche, **23** durch Behandlung von **22** mit Natriumazid in wässrigem Ethanol zu synthetisieren, verliefen unbefriedigend.

3-Ethynyl-2H-azirin (**24**): Bei der Photolyse (1.5–5 h) einer Lösung von **23** in Ether, Chloroform oder Benzol (bzw. CDCl₃ oder C₆D₆) wurde **24** mit 88% Ausb. bei 78proz. Umsatz des Azids gebildet (interner Standard bei ¹H-NMR-Analysen). Längere Photolysezeiten führten zur Zersetzung von **24**. Durch Thermolyse (1–13 d, 60°C, C₆D₆-Lösung im Thermostaten) entstand aus **23** ebenfalls **24**. Die Umsetzungen konnten auch durch analytische GC verfolgt werden (50°C, Retentionszeiten: **23** 8.7 min, **24** 6.0 min). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.26 (s, 2H), 3.44 (s, 1H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 22.2 (t, *J* = 183 Hz), 70.4 (d, *J* = 51 Hz), 101.4 (d, *J* = 259 Hz), 157.2 (s). – GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 65 (100) [M⁺], 64 (31).

(Z)-1-Azido-1-buten-3-in (**27**): Bei 0°C wurden 20 ml Methanol, das laut ¹H-NMR-Spektrum 10 mol-% **25**¹²) (ca. 47 mmol) enthielt, mit 4.0 g (82 mmol) Lithiumazid¹⁸) versetzt und 4–6 d bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben gerührt. Danach wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und portionsweise mit insgesamt 50 ml Pentan extrahiert. Dabei sollte die Reaktionsmischung gekühlt werden, da sonst freiwerdendes, überschüssiges **25** ein heftiges Aufschäumen verursacht. Die organischen Phasen wurden kurz mit Calciumchlorid getrocknet und durch Destillation im Argonstrom (Normaldruck, **Schutzscheibe!**) vom größten Teil des Pentans befreit. Der Rückstand wurde durch präparative GC (Retentionszeiten: **26** 65 min, **27** 115 min) gereinigt, wobei **27** als gelbe Flüssigkeit anfiel. – IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3300 cm⁻¹, 2115, 2105, 1605, 1270. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.34 (dd, *J* = 2.5; 1 Hz, 1H), 4.98 (dd, *J* = 8; 2.5 Hz, 1H), 6.45 (br. d, *J* = 8 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 77.2, 85.5 (dd, *J* = 252; 5 Hz), 96.9 (ddd, *J* = 170; 7, 5 Hz), 137.2 (dt, *J* = 181; 2.5 Hz). – GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 93 (100) [M⁺], 65 (71) [M⁺ – N₂].

2-Ethynyl-2H-azirin (**28**): Bei der Photolyse (1 h) einer Lösung von **27** in CDCl₃ wurde das Azid quantitativ zu **28** (90%), **29** (8%) und **30** (2%) umgesetzt (interner Standard bei ¹H-NMR-Analysen). Die Nebenprodukte wurden durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren und der analytischen Gaschromatogramme (50°C, Retentionszeiten: **28** 5.76 min, **29** 6.84 min, **30** 7.85 min, **27** 12.57 min) mit denen authentischer Proben²¹) sowie durch GC-MS nachgewiesen; **28** zersetzte sich in konz. Chloroform-Lösung bei Raumtemp. rasch. – IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm⁻¹, 1660. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 (dd, *J* = 1.6; 0.8 Hz, 1H), 2.27 (dd, *J* = 2.2; 1.6 Hz, 1H), 9.86 (dd, *J* = 2.2; 0.8 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.0 (d, *J* =

196 Hz), 66.3 (dd, $J = 252$; 6 Hz), 83.8, 160.1 (d, $J = 248$ Hz). – GC-MS (70 eV): $m/z = 65$ [M^+].

Bei Thermolysen (1–7 d, 60°C, $CDCl_3$ -Lösung im Thermostaten) ergab **27** neben **28** nur Spuren von **29** und **30**. Längere Reaktionszeiten führten zu weitgehender Zersetzung von **28** unter Bildung zahlreicher Folgeprodukte.

CAS-Registry-Nummern

10: 821-10-3 / **11**: 119720-88-6 / **19**: 119720-87-5 / **20**: 119720-89-7 / **22**: 57249-81-7 / **23**: 119720-90-0 / **24**: 119720-91-1 / **25**: 460-12-8 / **27**: 119720-92-2 / **28**: 119720-93-3 / **29**: 2235-08-7 / **30**: 1001-56-5

- ¹⁾ 7. Mitteilung; vgl. Lit.³⁾
²⁾ K. Banert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 911.
³⁾ K. Banert, *Chem. Ber.*, Manuskript eingereicht.
⁴⁾ Werden Azidgruppe und Allensystem durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so resultiert eine isolierbare Verbindung: K. Banert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 216.
⁵⁾ Dies erklärt, warum bisher alle Versuche gescheitert sind, Allenylazide zu isolieren: ^{5a)} V. J. Shiner, jr., J. S. Humphrey, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 622. – ^{5b)} G. L'abbé, M. Mahy, M. Bollyn, G. Germain, G. Scheefer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92** (1983) 881; G. L'abbé, *ibid.* **93** (1984) 579. – ^{5c)} A. Hassner, J. Keogh, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2767.
⁶⁾ Die in Lit.^{5a)} erwähnten ¹H-NMR-Signale stammen nicht, wie von den Autoren vermutet, von 1-Azido-3-methyl-1,2-butadien, vgl. Lit.²⁾
⁷⁾ M. Rasberger, E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **100** (1969) 64.
⁸⁾ Eine ähnliche 1,4-Eliminierung kann **10** eingehen: R. Vestin, A. Borg, T. Lindblom, *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 685, 687.
⁹⁾ Untersuchungen zur Reaktion von Triazafulvenen mit Methanol: E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 176; **39** (1974) 940.
¹⁰⁾ Ein Carbanion vom Typ **13** ist möglicherweise Zwischenstufe der basenkatalysierten Umlagerung von Butatrien zu Butenin: A. Dücker, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3555.
¹¹⁾ J. S. Meek, J. S. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1967; *J. Org. Chem.* **33** (1968) 985; N. S. Zefirov, N. K. Chapovskaya, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **4** (1968) 1252.
¹²⁾ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., S. 179, Elsevier, Amsterdam 1988; I. G. Farbenindustrie A. G. (E. Keyssner, E. Eichler, Erf.), D. R. P. 740637 (Cl. 120. 19.01) (2. Sept. 1943) [*Chem. Abstr.* **40** (1946) P 586³]. Siehe auch Lit.¹⁹⁾
¹³⁾ Übersichten zu prototropen Acetylen-Allen-Umlagerungen: P. D. Landor in *The Chemistry of the Allenes* (S. R. Landor, Hrsg.), Bd. 1, S. 19, Academic Press, London 1982; W. D. Huntsman in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Teil 2, S. 521, Wiley, Chichester 1980.
¹⁴⁾ H. Priebe, *Angew. Chem.* **96** (1984) 728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 736.
¹⁵⁾ Bei analogen Dialkoxy-Verbindungen bestimmen die Struktur des Substrats und die Art der Base über Ausmaß von Alkin-Allen-Isomerisierung und 1,4-Eliminierung: P. P. Montijn, H. M. Schmidt, J. H. van Boom, H. J. T. Bos, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **84** (1965) 271; J. H. van Boom, P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens, *ibid.* **84** (1965) 31; siehe auch R. G. Visser, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *ibid.* **100** (1981) 34.
¹⁶⁾ D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2796; *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 575; D. Landini, A. Maia, F. Montanari, F. Rolla, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3774; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3766; K. Banert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1564.
¹⁷⁾ S. Holand, R. Epsztein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1367.
¹⁸⁾ C. Grundmann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 784, Thieme, Stuttgart 1965.
¹⁹⁾ T. Herberitz, *Chem. Ber.* **85** (1952) 475.
²⁰⁾ Die Bildung von Azirinen bei der Thermolyse von „terminalen“ ²²⁾ Vinylaziden ist relativ selten, vgl. Lit.²³⁾
²¹⁾ P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, *Liebigs Ann. Chem.* **624** (1959) 1.
²²⁾ G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2411.
²³⁾ Übersichten zu Vinylaziden: G. Smolinsky, C. A. Pryde in *The Chemistry of the Azido Group* (S. Patai, Hrsg.), S. 555, Wiley-Interscience, London 1971; G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* **83** (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 98; F. W. Fowler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **13** (1971) 45; G. L'abbé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775; *New Synthetic Methods* **5** (1979) 1; A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (E. F. V. Scriven, Hrsg.), S. 35, Academic Press, Orlando, FL (USA) 1984; A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3176.
²⁴⁾ K. Banert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1891; **122** (1989) 123.
²⁵⁾ M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, *J. Polymer Sci., Part B*, **5** (1967) 803; J. Almlöf, G. O. Braathen, P. Klæboe, C. J. Nielsen, H. Priebe, S. H. Schei, *J. Mol. Struct.* **160** (1987) 1.
²⁶⁾ K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4073.
²⁷⁾ A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **158** (1964) 408 [*Chem. Abstr.* **61** (1964) 14664g].
²⁸⁾ A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1009.
²⁹⁾ G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3650.

[5/89]