

stark A-H-antibindendes MO. Je geringer in der ursprünglichen Geometrie (planare AH_3 , lineares AH_2) der Energieunterschied zwischen dem σ^* - und dem p-Orbital ist, desto stärker ist die Tendenz zur Winkelung. Für HTTITH gilt im wesentlichen das gleiche, nur daß hier das energetisch höherliegende Orbital (3b_u) p-Charakter hat. Dies kann auf den großen Tl-Tl-Abstand zurückgeführt werden. Sobald jedoch Abwinkelung und damit Mischung erfolgen, wird dieser Unterschied unwichtig. Im Gegensatz zum isoelektronischen linearen HCCH^{2+} liegen in **2** HOMO und LUMO energetisch nahe beieinander, was die höhere Tendenz zur Winkelung erklärt.

Während die Orbitale 2b_u und 3b_u im Bereich von 180 bis 120° stark wechselwirken und sich dabei der 2b_u -Charakter von stark antibindend nach schwach bindend ändert, zeigt das wesentlichste Tl-Tl-bindende Orbital 2a_g im gleichen Bereich nur eine geringe Wechselwirkung mit Orbitalen derselben Symmetrie, so daß es seinen stark bindenden Charakter beibehält (siehe Abb. 1). Von 120° an nimmt jedoch das Mischen von 2a_g mit anderen Niveaus zu, da Orbitale geeigneter Symmetrie ihm energetisch ähnlicher werden. Daher fällt die 2a_g -Tl-Tl-Überlappungspopulation zur Brückengeometrie hin schnell auf nichtbindend ab. Mit den Liganden in verbrückender Position können 2a_g und 2b_u als Orbitale für freie Elektronenpaare mit einer nur geringen Überlappungspopulation zwischen den Thalliumatomen betrachtet werden. Aus einem anderen Blickwinkel kann das von Orbitalenergien gesteuerte Mischen dahingehend interpretiert werden, daß es die Möglichkeit für ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar schafft.

Zusammenfassend können wir festhalten, daß HTTITH und CpTlICp eine Abwinkelung am Tl als Ergebnis einer energetischen Fast-Resonanz der Orbitale $2\text{b}_u(\sigma^*)$ und $3\text{b}_u(\pi)$ anstreben. Die Einflüsse, die eine Abwinkelung begünstigen, sind denen in EL_2 , EL_3 (und L_2EEL_2) ähnlich, nur daß die Triebkraft bei HTTITH ausgeprägter ist. Es existiert auf jeden Fall eine Tl-Tl-Bindung in diesen Verbindungen, die auf das Einmischen formal leerer p-Niveaus in die gefüllten s-Orbital-Kombinationen der formalen s^2-s^2 -Wechselwirkung abgeschlossener Unterschalen zurückzuführen ist. Eine Analyse des ganzen Bereichs von Tl-Tl-Wechselwirkungen in Molekül- und Festkörperstrukturen wird zur Zeit durchgeführt.

Eingegangen am 4. Juli 1989 [Z 3424]

CAS-Registry-Nummern:
TlH, 13763-69-4.

- [1] H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 789.
- [2] H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 243.
- [3] Für eine zweite Modifikation von **1a** siehe H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 7.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 480, zit. Lit.
- [5] R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures*, Vol. 1, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York 1963. Kürzester Tl-Tl-Abstand in der hexagonal dichten Packung 343.8 pm, im kubisch innenzentrierten Gitter 336.2 pm.
- [6] Siehe z. B. a) J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 1432, zit. Lit.; b) S. Harvey, M. F. Lappert, C. L. Raston, B. W. Skelton, G. Srivastava, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1216; c) M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **121** (1988) 943; d) J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **41** (1986) 1381; e) R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2627; f) L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 357.
- [7] K. H. Whitmire, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, T. A. Albright, S.-K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6831.
- [8] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **101** (1989) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 758.
- [9] Die Berechnungen wurden mit dem Extended-Hückel-Formalismus [10] und gewichteten H_{ij} -Elementen [10c] durchgeführt; folgende Atompara-

meter wurden verwendet (H_{ij}, ζ) [11]: Tl: 6s: -11.6 eV, 2.3; 6p: -5.8 eV, 1.6 [12]; H: 1s: -13.6 eV, 1.3 [10a]; C: 2s: -21.4 eV, 1.625; 2p: -11.4 eV, 1.625 [10a].

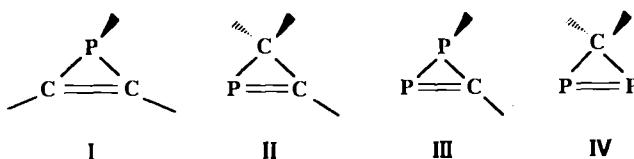
- [10] a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397; b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **36** (1962) 2179; *ibid.* **37** (1962) 2872; c) J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3686.
- [11] Dr. Gordon Miller, Stuttgart, hat uns auf einen weiteren Tl-Parametersatz hingewiesen (vgl. [9]), der auf Arbeiten von Timothy Hughbanks (College Station, persönliche Mitteilung) basiert (6s: -12.8 eV, 2.52; 6p: -5.1 eV, 1.77). Die Abhängigkeit der Überlappungspopulation von α bleibt bei Verwendung dieses Satzes erhalten, ihr Absolutwert beim 120° -Maximum ist aber nur ungefähr halb so groß.
- [12] T. A. Albright (Houston), persönliche Mitteilung 1988.
- [13] a) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187; b) K. M. Merz, R. Hoffmann, *ibid.* **27** (1988) 2120.
- [14] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2074.
- [15] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749.
- [16] Siehe a) W. C. Ermler, R. B. Ross, P. A. Christiansen, *Adv. Quantum Chem.* **19** (1988) 139; b) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **88** (1988) 563; c) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **101** (1989) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 463, zit. Lit.
- [17] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1985; b) B. M. Gimarc: *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1979.

Synthese und Struktur eines **1H**-Diphosphirenens **

Von Edgar Niecke*, Rainer Streubel, Martin Nieger und D. Stalke

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphirene sind in den letzten Jahren sowohl in der **1H**-Form **I** (Mathey et al.^[1]) als auch in der thermodynamisch weniger günstigen **2H**-Form **II** (Regitz et al.^[2]) bekannt geworden. Der Ersatz einer Methingruppe von **I** und **II** durch ein zweifach koordiniertes Phosphoratom führt zu den bislang unbekannten Diphosphirenen **III** bzw. **IV** (Schema 1). Wie Untersuchungen an α -funktionellen Ami-



Schema 1. Phosphirene und Diphosphirene; die Striche symbolisieren Bindungen zu beliebigen Substituenten.

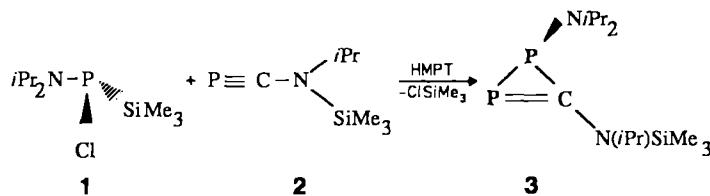
nophosphanen gezeigt haben, reagieren Halogen(silyl)phosphane wie **1** und Verbindungen mit polaren Doppelbindungen unter Dreiringbildung^[3]. Durch Ausweitung dieses Syntheseprinzips auf das P-C-Dreifachbindungssystem gelangten wir nun zu **3**, dem ersten **1H**-Diphosphiren **III**^[4].

Das bei der Reaktion zwischen dem funktionalisierten Aminophosphan **1**^[5] und dem Phosphaalkin **2**^[6] unter schonenden Bedingungen zugängliche **3** wird als extrem luftemp-

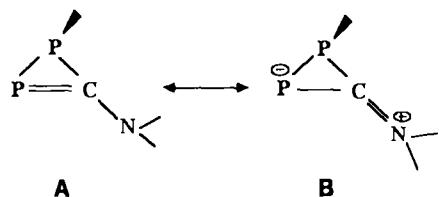
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. R. Streubel,
Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

[**] Vorgestellt auf der 11th International Conference on Phosphorus Chemistry, Tallinn, UdSSR, Juli 1989. – Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

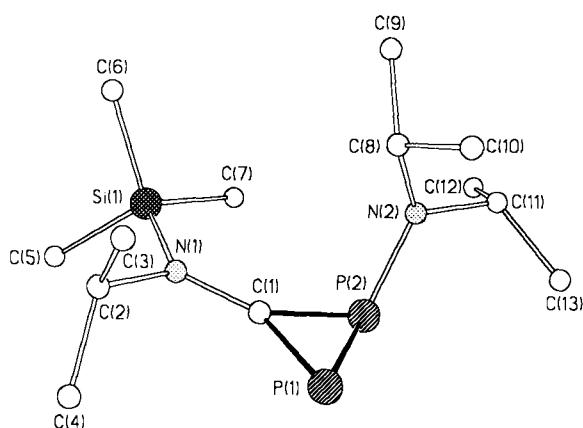
findliche tiefrote Flüssigkeit erhalten. Durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan kann **3** als kristalliner Feststoff ($F_p = -12$ bis -10°C) erhalten werden.



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindung sind durch Elementaranalyse, Massen-, ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch Röntgenbeugungsanalyse belegt. Die beiden Signalpaare im ^{31}P -NMR-Spektrum sprechen für das Vorliegen eines Diastereomerpaars (Verhältnis 3:1). Die Lage des Aminophosphan-Phosphorsignals ($\delta = -118.7$ (-116.3)) entspricht der von vergleichbar substituierten 1H -Phosphirenen^[9]. Ungewöhnlich hingegen ist die Hochfeldlage des σ^2 -Phosphoratomsignals (14.9(4.6)) im Vergleich zu den Signallagen anderer Dreiringsysteme mit einem Phosphaalken-Strukturelement^[2, 10]. Dies deutet darauf hin, daß für die Beschreibung des Grundzustandes von **3** neben der Grenzstruktur **A** auch die Grenzstruktur **B** wesentlich ist. Jedenfalls legt ein Vergleich mit der Abschirmung des ^{31}P -Kerns in 2-Amino-1,3-diphosphapropenen^[11] eine derartige Interpretation nahe. Zudem würde die auf eine Beteiligung von **B** zurückzuführende gehinderte Rotation um die exocyclische C-N-Bindung auch das Auftreten des in den NMR-Spektren erkennbaren Diastereomerpaars erklären.

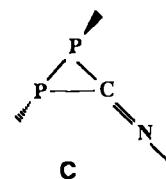


Das Vorliegen eines Vierelektronen-Dreizentren-PCN- p_{π} -Bindungssystems wird durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse nachdrücklich untermauert (Abb. 1). Die



annähernd planare Anordnung der Atome P(1)-C(1)-N(1)-Si(1) (Diederwinkel: 178.6°) ermöglicht eine effektive π -Donation des Aminostickstoffatoms, für die auch die Verkürzung der C(1)-N(1)-Bindung (135.0(4) pm) und die Dehnung der P(1)-C(1)-Bindung (170.2(4) pm) sprechen. Eine derartige Bindungssituation ist auch von dem 2-Amino-1,3-diphosphapropen $\text{PhP}=\text{C}(\text{PPhSiMe}_3)-\text{N}(\text{o}-\text{ClC}_6\text{H}_4)\text{SiMe}_3$ bekannt, das eine mit der von **3** vergleichbare P-C-Bindungs-länge (170.2 pm) aufweist^[11].

Der durch den exocyclischen π -Donor hervorgerufenen Dehnung der P-C-Doppelbindung steht eine Verkürzung der P(2)-C(1)-Bindung auf 178.7(4) pm gegenüber. Diese Angleichung beider P-C-Bindungslängen sowie die Verkürzung der exocyclischen C-N-Bindung deuten den Übergang des Amino- 1H -phosphirens in das thermodynamisch stabile Diphosphiranimin **C** an^[12].



Arbeitsvorschrift

3: 1.2 g (6.94 mmol) **2** werden bei 0°C vorgelegt und unter Rühen langsam mit 1.37 g (5.71 mmol) **1** versetzt. Dann gibt man drei Tropfen Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) hinzu und entfernt die Kühlung. Man läßt ca. 1.5 h bei Raumtemperatur röhren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Den roten, ölichen Rückstand nimmt man in wenig *n*-Pentan auf und erhält nach 1 d bei -80°C orange Kristalle von **3**, die bei tiefer Temperatur isoliert werden (1.18 g, 67.9%). Der Schmelzpunkt liegt bei -12 bis -10°C .

Eingegangen am 3. Juli 1989 [Z 3421]

CAS-Registry-Nummern:
1, 123542-38-1; 2, 118375-89-6; 3, 123542-39-2.

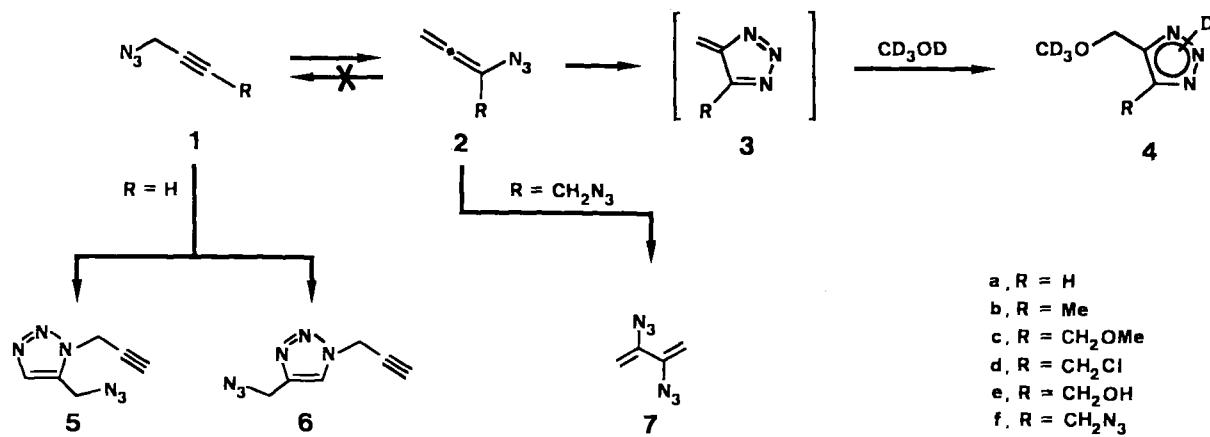
- [1] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [2] O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
- [3] R. Streubel, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1987, – vorgestellt auf der 11th Int. Conf. Phosphorus Chem. (Tallinn, UdSSR, Juli 1989).
- [4] Kürzlich wurde über die Synthese eines λ^5 -Diphosphirens berichtet: E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 459.
- [5] E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, unveröffentlicht.
- [6] R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* 101 (1989) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 53.
- [7] MS (30°C/50 eV): m/z 304 (M^+ , 6%), 261 (94), 231 (16), 204 (39), 162 ($i\text{Pr}_2\text{NP}_2^+$, 100).
- [8] Numerierung der Atome gemäß Abbildung 1. 32 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): Hauptisomer: $\delta = 14.9$ (P(1)), -118.7 (P(2)); $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 104.8$ Hz; Nebenisomer: $\delta = 4.6$ (P(1)), -116.3 (P(2)); $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 108.8$ Hz. – 400 MHz- ^1H -NMR(C_6D_6): Hauptisomer: $\delta = 0.26$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 1.51 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 3.15 (sept., $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{N}(2)\text{CH}$), 3.81 (sept., $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 1 H, $\text{N}(1)\text{CH}$); Nebenisomer: $\delta = 0.32$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.93 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 1.19 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 1.23 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.17 (sept., $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{N}(2)\text{CH}$), 3.89 (sept., $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 1 H, $\text{N}(1)\text{CH}$). – 100 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): Hauptisomer: $\delta = 0.8$ (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.7 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.1$ Hz, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 19.6 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.8$ Hz, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 23.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 43.8 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.2$ Hz, $\text{N}(2)\text{CH}$), 53.4 (s, $\text{N}(1)\text{CH}$), 196.8 (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 83.4$, 79.6 Hz, C(1)); Nebenisomer: $\delta = 0.2$ (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.2 (s, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 23.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 3.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 12.6$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 (d, $^4\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7.6$ Hz, $\text{N}(1)\text{CHCH}_3$), 43.4 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.6$ Hz, $\text{N}(2)\text{CH}$), 55.5 (s, $\text{N}(1)\text{CH}$), 202.6 (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 87.7$, 80.7 Hz, C(1)).
- [9] O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 225.

- [10] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.
[11] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2497; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
[12] M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* 120 (1987) 421.
[13] Röntgenstrukturanalyse von 3 ($C_{13}H_{30}N_2P_2Si$, $M_r = 304.4$): Raumgruppe $P2_12_12$, (Nr. 19), $a = 946.3(1)$, $b = 1324.3(2)$, $c = 1493.8(2)$ pm, $V = 1.872 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.08 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.28 \text{ mm}^{-1}$, $T = 188 \text{ K}$; 3283 symmetrieeunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 2897 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (163 Parameter) verwendet; Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.061$ ($R_w = 0.059$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53969, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erste Isolierung von Allenylaziden**

Von Klaus Banert* und Manfred Hagedorn

Während für Vinylazide zahlreiche Synthesemethoden existieren^[1], sind bisher alle Versuche gescheitert, Allenylazide zu isolieren^[2-4]. Kürzlich konnten wir zeigen, daß Propargylazide von Typ 1 durch Wanderung der Azidgruppe zu den Allenylaziden 2 isomerisieren^[5]. Diese erweisen sich als kurzlebige Zwischenstufen und cyclisieren rasch zu den Triazafulvenen 3, die sich mit Nucleophilen wie Methanol^[6] als 1,2,3-Triazole vom Typ 4 abfangen lassen. Die Überführung von Propargyl- in Allenylazide gelingt nicht nur durch Verschiebung der Azidgruppe, sondern auch durch Basenkatalyse (prototrope Umlagerung)^[7]. Hierbei entstehen – ähnlich wie bei den Folgereaktionen des Azidobutatriens^[8] – in präparativ interessanten Ausbeuten 1,2,3-Triazole.



Wir berichten hier über den erstmaligen spektroskopischen Nachweis und die Isolierung von Allenylaziden, die damit den Status einer postulierten Zwischenstufe verlieren. Verdünnte Lösungen der Propargylazide^[9] 1a–e^[9a, 10, 7, 8, 12, 5] in CDCl₃ oder [D₄]Methanol ergeben bei 40 °C polymere Triazole bzw. monomeres 4. Verfolgt man die Reaktionen ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch, so lassen sich die

[*] Dr. K. Banert, M. Hagedorn

Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität – Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[**] Reaktionen ungesättigter Azide, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Frau E. Reißaus und Herrn K. Vrohel für sorgfältige Mitarbeit. – 8. Mitteilung: [8].

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von 2a–f, 5 und 6 [a].

- 2a:** IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2170, 2110, 1330, 1255, 900$. ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 5.46$ (d, $J = 6.4$, 2H), 6.01 (br. t, $J \approx 6$, 1H). ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 88.0$ (td, $J = 170, 6.5$; C-3), 100.5 (dt, $J = 194, 9$; C-1), 204.8 (s; C-2). GC-MS: m/z 81 (M^+ , 94%), 53 ([M-N₂]⁺, 44), 52 (100). UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 6700$)
2b: IR (CDCl₃): $\tilde{\nu} = 2110, 1435, 1420, 1280, 1250, 1130$. ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 1.78$ (t, $J = 3.3$, 3H), 5.34 (q, $J = 3.3$, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.2$ (q; C-4), 86.2 (t; C-1), 108.8 (s; C-3), 201.3 (s; C-2). GC-MS: m/z 95 (M^+ , 45%), 66 (100), 52 (51)
2c: farblose Flüssigkeit. IR (CDCl₃): $\tilde{\nu} = 2120$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.37$ (s, 3H), 3.95 (t, $J = 2.0$, 2H), 5.47 (t, $J = 2.0$, 2H). ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 57.3$ (q; OCH₃), 71.7 (t; C-4), 87.4 (t; C-1), 110.4 (s; C-3), 202.6 (s; C-2)
2d: farblose Flüssigkeit. IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2120, 1270, 1245, 890$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.02$ (t, $J = 1.8$, 2H), 5.55 (t, $J = 1.8$, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃, –30 °C): $\delta = 43.3$ (t; C-4), 89.2 (t; C-1), 109.9 (s; C-3), 200.4 (s; C-2). UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5300$)
2e: ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 4.01$ (t, $J = 2.3$, 2H), 5.49 (t, $J = 2.3$, 2H). ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 61.8$ (t, $J = 147$; C-1), 87.9 (t; $J = 170$, C-4), 114.0 (s; C-2), 201.8 (s; C-3)
2f: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.72$ (br. t, $J \approx 2$, 2H), 5.57 (t, $J = 2.1$, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 50.6$ (t; C-4), 88.4 (t; C-1), 108.5 (s; C-3), 200.3 (s; C-2)
5: ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 3.06$ (t, $J = 2.5$, 1H), 4.72 (s, 2H), 5.33 (d, $J = 2.5$, 2H), 7.77 (s, 1H). ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 39.08$ (t, $J = 148$), 43.30 (t, $J = 146$), 76.50 (dt, $J = 52, 9$), 76.54 (dt, $J = 254, 4$), 133.93(s), 134.83 (d, $J = 196$)
6: farblose Flüssigkeit. IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 3300, 2100$. ¹H-NMR (CD₃OD): $\delta = 3.09$ (t, $J = 2.5$, 1H), 4.47 (s, 2H), 5.31 (d, $J = 2.5$, 2H), 8.14 (s, 1H). ¹³C-NMR (CD₃OD): $\delta = 40.63$ (t, $J = 148$), 45.94 (t, $J = 145$), 76.75 (dt, $J = 51, 10$), 76.78 (dt, $J = 254, 4$), 124.59 (d, $J = 196$), 144.02(s)

[a] ¹H-NMR bei 80 und 400 MHz, ¹³C-NMR bei 100.6 MHz, J in Hz; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ; GC-MS bei 70 eV.

Signale der Allenylazide 2a ($\leq 3\%$), 2b ($\leq 1\%$), 2c ($\leq 3\%$), 2d ($\leq 7\%$) und 2e ($\leq 8\%$) nachweisen (Tabelle 1). In allen Fällen bleibt das Verhältnis 1/2 im Laufe der Reaktion näherungsweise konstant; 2 ist also eine kurzlebige (quasistationäre) Zwischenstufe. Der Donorsubstituent R = Me be-

schleunigt offensichtlich den Ringschluß zu 3b, wodurch sich nur eine kleine Konzentration an 2b aufbauen kann. Dagegen reichert sich 2d, das den schwachen Acceptorsubstituenten R = CH₂Cl trägt, stärker an. In konzentrierter Lösung neigt insbesondere 1a zur 1,3-dipolaren Cycloaddition^[13]; dabei entstehen die Dimere 5 und 6 etwa im Verhältnis 1/3^[14]. Ausgehend von 1f^[15] kann das Allen 2f ($\leq 0.8\%$) nachgewiesen werden, das nicht zu 3f cyclisiert, sondern in einer raschen Folgeumlagerung zu 7 führt. Damit ist 2f erstmals als Zwischenstufe der bekannten^[15, 16] Reaktion 1f → 7 belegt.

Durch präparative Gaschromatographie (25–50 °C) lassen sich die Azide 2a–e von den isomeren Propargylverbin-