

Geminal Vinyl diazide, X¹⁾**3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester:
Synthese von Vinylaziden, 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-ylidenen, Oxazolen und
N-Cyaniminen**Rolf W. Saalfrank^{*a}, Claus-Jürgen Lurz^a, Jürgen Hassa^a, Daniel Danion^b und Loic Toupet^cInstitut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestraße 42, D-8520 ErlangenGroupe de Recherches de Physicochimie Structurale^b,
Laboratoire de Physique Cristalline, URA 804^c,
Faculté des Sciences de l'Université,
B.P. 25A, F-35042 Rennes

Eingegangen am 26. Juli 1990

Key Words: Azirines / Oxazoles / Pyrrolines / Vinyl azides / Tetrazoles / Pyridines, tetrahydro- / Cyanoacrylates /
Calculations, AM1**Geminal Vinyl Diazides, X¹⁾. – Methyl 3,3-Diazido-2-cyanoacrylate: Synthesis of Vinyl Azides, 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-ylidenes, Oxazoles, and N-Cyanimines**

Reaction of methyl 3,3-diazido-2-cyanoacrylate (**1**) with amines **2** at -30°C yields aminovinyl azides **4**. In the presence of equivalent amounts of triethylamine the vinyl azides **4** undergo 1,5'-ring closure to afford the triethylammonium salts **5**. Treatment of **5** with hydrochloric acid gives the corresponding 4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-ylidene derivatives **6**. In contrast thermolysis of **4** leads via azirines **7** to oxazoles **8**. Reaction of vinyl diazide **1** with lysine and cystine, respectively, yields bis(vinyl azides) **9**. Triethylamine-induced 1,5'-ring closure of **9** produces the bis(triethylammonium) salts **10**, which can be

transformed under acidic conditions into the corresponding bis(4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-ylidene) derivatives **11**. With methyl acrylate (**17**) oxazole **15** reacts via carbonyl ylide **16** in a 1,3-dipolar cycloaddition to give pyrroline **18** (X-ray structure analysis). Thermolysis of the geminal vinyl diazide **1** in the presence of alcohols **19** or primary amines **21** forms the cyanimines **20** and **22**, respectively, via methyl 3-aza-2,3-dicyanoacrylate **25**. **25** exists as *syn/anti* isomers which fully agrees with AM1 calculations carried out on cyanimine model systems.

Acylazide treten ausschließlich in der offenkettigen Form auf^{2,3)} während Thioacylazide zu 1,2,3,4-Thiatriazolen cyclisieren^{2,4)}. Bei Iminoaziden vermögen nur Elektronenakzeptor-Substituenten die Azid-Form zu stabilisieren, andernfalls erhält man Tetrazole^{2,5)}. Dagegen liefert die thermische Umwandlung von Vinylaziden, die ausschließlich Alkyl-/Aryl-Substituenten tragen, ohne Ausnahme 2H-Azirine. Für die Bildung von 2H-Azirinen wird ein 3,5-Ringschluß der korrespondierenden Vinylazide unter gleichzeitiger Stickstoff-Eliminierung gegenüber einer Route über freie Nitrene oder einem 1,5-Ringschluß zu 4H-1,2,3-Triazolen mit anschließender Stickstoff-Eliminierung favorisiert^{2a,6)}. Während die Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung⁷⁾ durch zahlreiche Beispiele dokumentiert ist, sind zur Vinylazid-4H-Triazol-Isomerisierung bislang nur wenige Arbeiten erschienen⁸⁾. Donor/Akzeptor-substituierte Vinylazide können auf drei verschiedenen Wegen (1,5-, 1,5'- bzw. 3,5-Ringschluß) cyclisieren. Dabei entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten und den angewandten Reaktionsbedingungen entweder über 4H-1,2,3-Triazole stabile 1,2,3-Triazole^{8a,b)} bzw. 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-yliden-Derivate⁹⁾ oder aber durch Eliminierung von Stickstoff 2H-Azirine^{1,8a,9a,b)}.

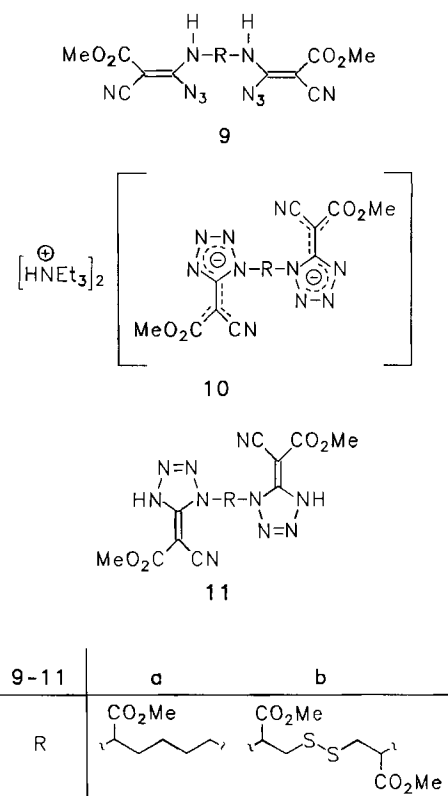
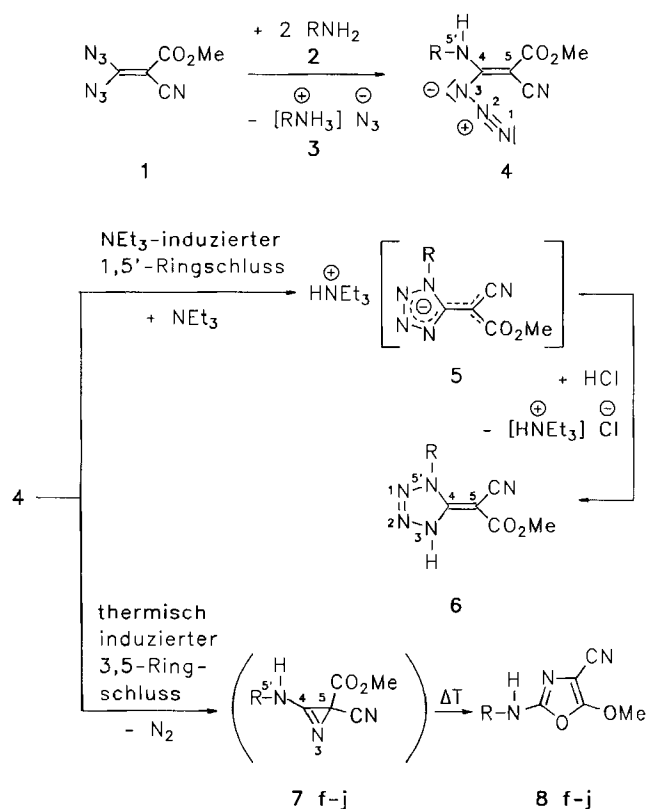
A) 1,5'- versus 3,5-Cyclisierung bei Vinylaziden – Synthese von 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-yliden-Derivaten und Oxazolen

Wie wir bereits früher zeigen konnten, reagieren geminale Vinyl diazide mit aromatischen Aminen, Hydrazin- und Hy-

droxylamin-Derivaten sowie primären und sekundären Aminen zu Donor/Akzeptor-substituierten Vinylaziden, die zum Teil beachtlich stabil sind^{1,8a,b,9)}. In Erweiterung hierzu haben wir 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) und primäre Amine **2** umgesetzt. Dabei entstehen durch Substitution einer Azido-Gruppe durch die Nucleophile **2** in Dichlormethan bei -30°C die Vinylazide **4**^{10,11)}. Die daneben auftretende Stickstoffwasserstoffsäure wird durch ein zweites Äquivalent Amin **2** in Form des korrespondierenden Ammoniumazids **3** abgefangen. Die IR-Spektren von **4** weisen alle für die CN- bzw. N₃-Gruppe im Bereich von 2140 bis 2200 cm⁻¹ zwei charakteristische Banden auf. Um die Vinylazide **4** einem 1,5'-Ringschluß zu unterwerfen, ist der Zusatz von einem Äquivalent Triethylamin erforderlich. Auf diese Weise entstehen zunächst die Triethylammonium-Salze **5**, die mit Salzsäure in die korrespondierenden Tetrazol-5-yliden-Derivate **6** umgewandelt werden können.

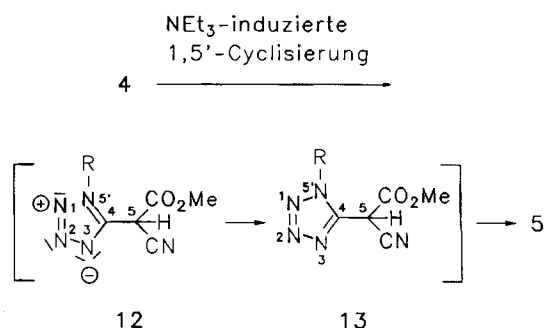
Thermolyse der Vinylazide **4f–j** in siedendem Toluol führt unter Stickstoff-Eliminierung durch 3,5-Cyclisierung über die zum Teil isolierbaren Azirine **7**¹⁰⁾ und anschließende Azirin-Oxazol-Isomerisierung zu den Oxazolen **8**.

In Analogie zu den Vinylaziden **4** und den daraus erhältlichen 4,5-Dihydro-1H-tetrazol-5-yliden-Derivaten **6** entstehen bei der Umsetzung von **1** mit den 1,ω-Diaminen Lysin-



2-8	R	2-8	R
a	Me ₂ CHCH ₂ -	j	Me CO ₂ Me
b	Me ₃ CCH ₂ -	k	MeCH ₂ CHCH ₂ -
c	[CH ₂] ₁₁ CH-	l	CO ₂ Et
d		m	MeSCH ₂ CH- </td
e		n	CO ₂ Me
f		o	HOCH ₂ CH- </td
g	Me[CH ₂] ₇ -	p	Me
h	(EtO) ₃ Si[CH ₂] ₃ -		
i	CO ₂ Me		
	Me ₂ CHCH-		

azid-Tautomerie (4 → 12), Iminoazid-Tetrazol-Isomerisierung (12 → 13) und Tetrazol-Alkylidendihydrotetrazol-Tautomerie (13 → 5)^{9b,c,13}. Die vorausgehenden Tautomerie-Schritte werden wohl von der anwesenden Base eingeleitet. Ein rein anionischer Mechanismus kann gegenwärtig nicht ausgeschlossen werden.

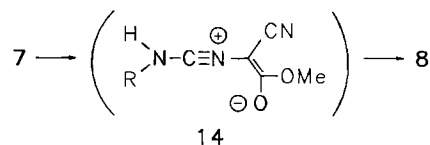


methylester bzw. Cystin-dimethylester die Bis(vinylazide) **9**¹¹). Durch Triethylamin-induzierte 1,5'-Cyclisierung können die Bis(vinylazide) **9** in die korrespondierenden Diammoniumsalze **10** übergeführt werden, aus denen sich durch Zusatz von Salzsäure die entsprechenden Bis(4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden)-Derivate **11** freisetzen lassen.

Mechanismen

Die baseninduzierte 1,5'-Cyclisierung der Vinylazide **4** mit RNH-Gruppen¹² in der 4-Position¹⁰ setzt sich aus drei aufeinanderfolgenden Schritten zusammen: Vinylazid-Imino-

Die Bildung von Azirinen **7** aus Vinylaziden **4** durch 3,5-Cyclisierung setzt voraus, daß die Azide **4** als (*E*)-Isomere^{9a,d} vorliegen. [Die korrespondierenden (*Z*)-Isomere cyclisieren unter synchroner Stickstoff-Eliminierung zu Isoxazolen^{1,14}.] Die Azirin-Oxazol-Isomerisierung (**7** → **8**) erfolgt über Nitrilide **14**¹⁴.



B) Oxazol-/Carbonylylid-Isomerisierung: Pyrroline durch 1,3-dipolare Cycloaddition

Bei der Umsetzung des Oxazols **15**¹⁾ mit Acrylsäure-methylester (**17**) entsteht eine farblose kristalline Substanz, deren Spektren weder mit dem korrespondierenden Diels-Alder-Addukt, noch mit dessen Pyridin-Folgeprodukt vereinbar sind. Die spektroskopischen Daten stimmen dagegen gut mit den für das Pyrrolin **18** zu erwartenden Werten überein. **18** entsteht wahrscheinlich durch 1,3-dipolare Cycloaddition des mit dem Oxazol **15** im Gleichgewicht stehenden Nitrilylids **16** an Acrylsäure-methylester (**17**)¹⁵⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse von **18** beweist zweifelsfrei die unerwartete Regiochemie der 1,3-dipolaren Cycloaddition sowie die angegebene Stereochemie. Einzelheiten der Strukturbestimmung von **18** sind Abb. 1 sowie Tab. 2–4 zu entnehmen¹⁶⁾.

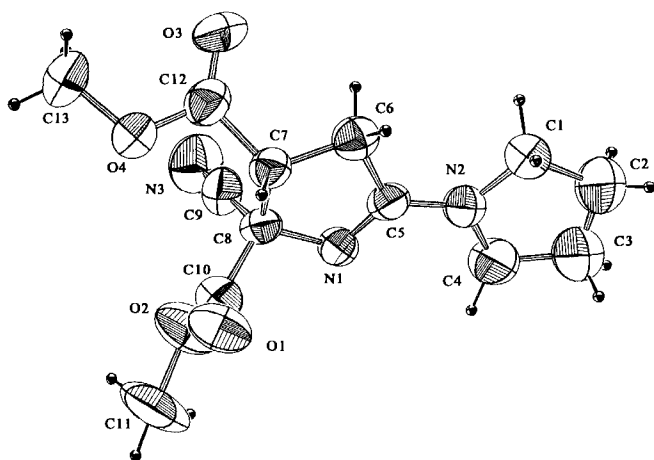
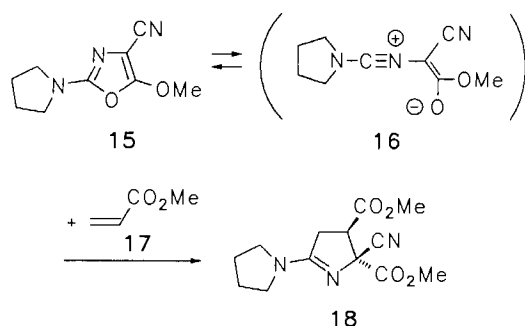
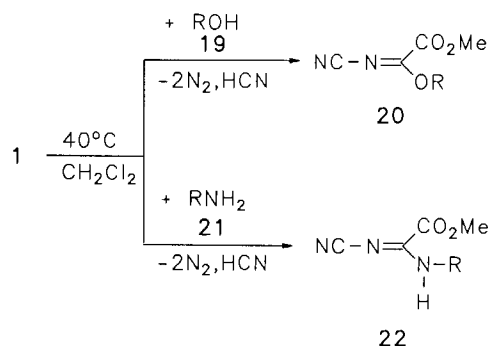


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) von **18** mit der Benennung der Atome analog Tab. 3, 4

C) Thermolyse von 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester

Bei 40°C reagiert 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) völlig anders als bei –30°C. Die Umsetzung von **1** in Dichlormethan bei 40°C in Gegenwart der Alkohole **19** bzw. Amine **21** liefert in guten Ausbeuten die isomerenreinen *N*-Cyanoxalimidsäurediester **20** bzw. *N*²-Cyanoxalimidinsäureester **22**. **20** und **22** entstehen durch Michael-Addition der Alkohole **19** bzw. Amine **21** an Cyan(cyanimino)essigsäure-methylester (**25**) (Bildungsmechanismus

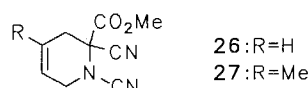
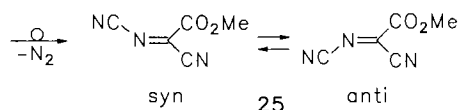
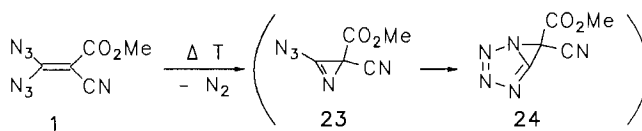
von **25** siehe unten) und anschließender Eliminierung von Blausäure.



19,20	R	21,22	R
a-d	$\text{Me}[\text{CH}_2]_{n-1}$ $n = 0-3$	a	$\text{Et}-\text{C}_6\text{H}_4-$
		b	$\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-$
		c	$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$
		d	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Me}$
		e	C_{10}H_7-

Mechanismus

Wir nehmen an, daß 3,3-Diazo-2-cyanacrylsäure-methylester (**1**) bei thermischer Belastung zunächst einen 3,5-Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickstoff eingeht^{2a,6)}. Das intermediär auftretende Azidoazirin **23**¹⁷⁾ (formal ein Iminoazid) cyclisiert spontan unter Bildung des korrespondierenden Tetrazols **24**, das anschließend unter erneuter Stickstoff-Eliminierung und Umlagerung Cyan(cyanimino)essigsäure-methylester^{8a,9c,18–20)} (**25**) liefert. Während **25** in Lösung mehrere Stunden stabil ist und spektroskopisch (¹H-, ¹³C-NMR, IR, UV; siehe Exp. Teil) eindeutig nachgewiesen werden kann, entzieht es sich Isolierung.



rungsversuchen bei Verminderung des Lösungsmittelvolumens durch rasche Polymerisation. **25** liegt in benzolischer Lösung als ein *syn/anti*-Isomergemisch (*anti/syn* $\approx$ 80:20, $^1\text{H-NMR}$) vor.

Das spektroskopisch für **25** ermittelte *syn/anti*-Isomerenverhältnis spiegelt sich in den durch Diels-Alder-Reaktion von **25** mit 1,3-Butadien und Isopren entstehenden Tetrahydropyridinen **26** bzw. **27** wider. Durch ein NOE-Experiment wird für **27** die Stellung der Methyl-Gruppe in 4-Position bestätigt.

AM1-Berechnungen

Aus AM1-Berechnungen geht hervor, daß das *anti*-Isomer von Cyan(cyanimino)essigsäure-methylester (**28a**) um 2.29 kcal/mol (Tab. 1, Abb. 2) stabiler ist als das *syn*-Isomer **29a**. Dieser Energieunterschied korreliert gut mit der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten Isomerenverteilung (*anti/syn* $\approx$ 80:20).

Hall et al.²¹⁾ finden hingegen einen Energieunterschied zwischen *syn*- und *anti*-Isomer **28a/29a** von 21.97 kcal/mol. Dieser Wert steht allerdings in krasssem Gegensatz auch zu ihren experimentellen Befunden.

Im Übergangszustand **30a** ist die vollständig konjugierte *N*-Cyanimino-Funktion nahezu linear. Die Bildungsenergie

R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, J. Hassa, D. Danion, L. Toupet

Tab. 1. Mit AM1 ermittelte Bildungsenergien von **28**, **29** und **30**

	28	29	30	29 – 28	30 – 28
Bildungsenergie [kcal/mol]					
a: R = CN ($\equiv$ 25)	24.10	26.39	44.88	2.29	20.78
b: R = NHPPh	14.38	18.22	35.79	3.84	21.41
c: R = OMe ($\equiv$ 20a)	-54.73	-48.58	-31.98	6.15	22.75

von **30a** liegt 20.78 kcal/mol über der des *anti*-Isomers **28a**. Die *syn/anti*-Isomerisierung, hervorgerufen durch eine Inversion am Imino-Stickstoff-Atom, erfolgt somit ab ca. 40°C²²⁾.

Bei *N*²-Cyan-*N*¹-phenyloxalamidinsäure-methylester (**28b** bis **30b**) und *N*-Cyanoxalimidsäure-dimethylester (**28c** bis **30c**) liegt der Energieunterschied zwischen *anti*- und *syn*-Form bei 3.84 bzw. 6.15 kcal/mol. Daher beobachtet man in diesen beiden Fällen nur ein Produkt, bei dem es sich aufgrund der ermittelten AM1-Rechenergebnisse jeweils um das korrespondierende *anti*-Isomer **28b/28c** handeln sollte.

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. H. dankt dem DAAD für die Bereitstellung von ERASMUS-Studentenmobilitätsmitteln.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorrigiert): Heitzschmikroskop Monoskop VS der Fa. Bock, Frankfurt/Main. — IR: Beckman Acculab 1, 3 und 8. — UV: Beckman Spektrophotometer DU-64. — $^1\text{H-NMR}$: Jeol C-60 HL und JNM-GX-400 (TMS als interner Standard). — $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol JNM-PS-100 und JNM-GX-400 (25.15 MHz bzw. 100.5 MHz, PFT-Technik, TMS als interner Standard, δ -Werte mit positivem Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung). — MS: Varian MAT CH-4 (Direkteinlaß, 70 eV). — Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus.

3,3-Diazido-2-cyanacrylsäure-methylester^{8a)} (**1**): Eine Lösung von 0.54 g (3.00 mmol) 3,3-Dichlor-2-cyanacrylsäure-methylester^{9b)} in 2.0 ml Aceton wird bei -15°C in einem Guß zu 1.00 g (15.4 mmol) Natriumazid, gelöst in 40 ml Aceton/Wasser (1:1), gegeben. Aus der zunächst klaren Lösung fällt nach einigen Sekunden spektroskopisch reines **1** aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Diethylether und trocknet **1** im Vakuum bei Raumtemperatur in einem PVC-Gefäß.

Warnung: Auf eine Kofler-Bank aufgetragene Kristalle zersetzen sich ab etwa 70°C explosionsartig. Aus Gründen der Sicherheit wurden von uns daher pro Ansatz nie mehr als 0.50 g **1** hergestellt. Ausb. 0.50 g (86%) blaß grüngelbe Kristalle, Schmp. 73°C (Zers.) (Dichlormethan/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2180, 2160 cm^{-1} (CN bzw. N_3); 1710 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.87 (s, 3H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 53.08 (OCH_3); 80.09 ($=\text{CC}_2$); 113.70 (CN); 159.99, 162.23 ($\text{N}_2\text{C}=\text{ bzw. C=O}$). — MS: m/z = 193 [M^+]. — Auf Grund der thermischen Instabilität wurde keine Analyse angefertigt.

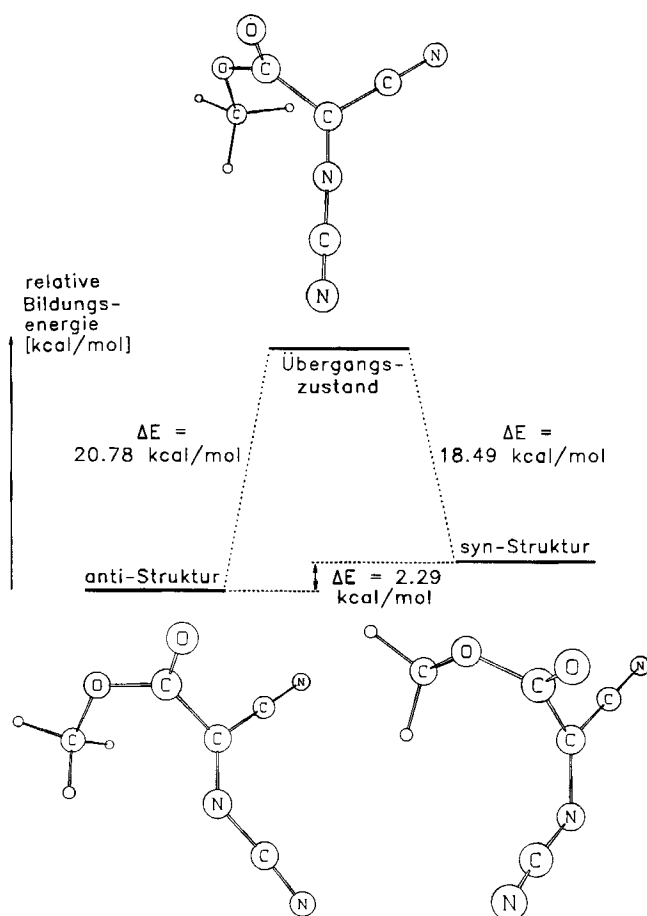


Abb. 2. Reaktionsprofil für die Isomerisierung von Cyan(cyanimino)essigsäure-methylester **28a**, **29a** und **30a** unter Angabe der mit AM1 optimierten Molekülgeometrien

Die Amine **2** wurden unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert oder sublimiert, die Lösungsmittel getrocknet.

A) *Synthese der Donor-substituierten Vinylazide 4 und 9.* — *Allgemeine Arbeitsweise:* Eine Lösung von 10.1 mmol **2** in 50.0 ml Dichlormethan tropft man innerhalb von 1 h zu einer -30°C kalten Lösung aus 1.00 g (5.18 mmol) **1** in 100 ml Dichlormethan (Stickstoff-Schutz). Man rührt 16 h bei -30°C , filtriert, engt die Lösung ein und fällt das Produkt mit Diethylether oder entfernt das Lösungsmittel vollständig.

Warnung: Die hier beschriebenen Vinylazide zersetzen sich beim Erwärmen auf $T > 40^{\circ}\text{C}$ unter heftigem Entflammen und müssen daher unter Beachtung entsprechender Schutzmaßnahmen gehandhabt werden.

3-Azido-2-cyan-3-(2-methylpropylamino)acrylsäure-methylester (4a): Ausb. 1.07 g (92%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2965, 2880\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1670 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.96$ (d, 6H, 2 CH_3); 1.85 (m , 1H, CH); 3.20 (t, 2H, CH_2); 3.78 (s, 3H, OCH_3); 9.53 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 19.49$ (2 CH_3); 28.13 (CH); 49.96 (CH_2N); 51.45 (OCH_3); 63.12 ($=\text{CC}_2$); 115.97 (CN); 160.75 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 167.64 (C=O). — MS: $m/z = 223\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ (223.2) Ber. C 48.42 H 5.87 N 31.37
Gef. C 48.29 H 6.03 N 31.61

3-Azido-2-cyan-3-(2,2-dimethylpropylamino)acrylsäure-methylester (4b): Ausb. 1.14 g (92%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 86°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950, 2905, 2870\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1660 (C=O). — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 317 nm (3.05); 328 (2.94). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ (s, 9H, 3 CH_3); 3.17 (d, 2H, CH_2N); 3.78 (s, 3H, OCH_3); 9.67 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 26.72$ (3 CH_3); 32.07 (C); 51.79 (CH_2N); 54.50 (OCH_3); 64.05 ($=\text{CC}_2$); 115.60 (CN); 160.73 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 169.08 (C=O). — MS: $m/z = 237\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$ (237.3) Ber. C 50.62 H 6.37 N 29.52
Gef. C 50.72 H 6.23 N 29.43

3-Azido-2-cyan-3-(cyclododecylamino)acrylsäure-methylester (4c): Ausb. 1.10 g (64%) gelbe Kristalle, Schmp. 98°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2945, 2870\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1665 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (m , 22H, 11 CH_2); 3.80 (s, 3H, OCH_3); 4.02 (m , 1H, CH); 9.53 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.69, 22.92, 23.08, 23.74, 23.81, 30.08$ (11 CH_2); 51.19 (CH); 51.53 (OCH_3); 63.57 ($=\text{CC}_2$); 115.77 (CN); 159.39 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 169.06 (C=O). — MS: $m/z = 333\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2$ (333.4) Ber. C 61.24 H 8.16 N 21.00
Gef. C 61.07 H 7.97 N 20.91

3-Azido-2-cyan-3-(1-indanylamino)acrylsäure-methylester (4d): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.68 g (5.10 mmol) 1-Aminoindan (**2d**). — Ausb. 0.83 g (56%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 110°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020, 2965\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1655 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93, 2.60, 2.85$ (3 m , 4H, 2 CH_2); 3.72 (s, 3H, OCH_3); 5.38 (m , 1H, CHN); 7.27 (s, 4H, Ar-H); 9.68 (br. d, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.01$ (CH_2Ar); 34.29 (NCHCH_2); 51.76 (OCH_3); 58.35 (NCH); 64.45 ($=\text{CC}_2$); 115.51 (CN); 123.68, 125.00, 127.09, 128.64 (4 Ar-CH); 140.74, 142.97 (2 Ar-C); 159.59 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 168.71 (C=O). — MS: $m/z = 283\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ (283.3) Ber. C 59.36 H 4.63 N 24.72
Gef. C 59.12 H 4.73 N 24.68

3-Azido-2-cyan-3-(tetrahydro-2-furymethylamino)acrylsäure-methylester (4e): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.50 g (5.10 mmol) 1-(Aminomethyl)furan (**2e**). — Ausb. 1.22 g (95%) zitronengelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2965, 2885\text{ cm}^{-1}$ (CH);

2205 (CN); 2140 (N_3); 1670 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.55$ (m , 1H, CH); 1.93 (m , 2H, CH_2O); 2.04 (m , 1H, CH); 3.37, 3.58 (2 m , 2H, CH_2N); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 3.80 (m , 1H, CH); 3.90 (m , 1H, CH); 4.01 (m , 1H, CH); 9.64 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.68$ (4-Tetrahydrofuran- CH_2); 28.53 (3-Tetrahydrofuran- CH_2); 46.64 (CH_2N); 51.76 (OCH_3); 64.42 ($=\text{CC}_2$); 68.38 (CH_2O); 76.55 (CH); 115.59 (CN); 160.30 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 168.61 (C=O). — MS: $m/z = 251\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$ (251.3) Ber. C 47.81 H 5.22 N 27.88
Gef. C 47.76 H 5.18 N 28.12

3-Azido-2-cyan-3-(3-phenylpropylamino)acrylsäure-methylester (4f): Ausb. 1.38 g (94%) gelbe Kristalle, Schmp. 35°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955, 2865\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2203 (CN); 2140 (mit Schulter bei 2165) (N_3); 1665 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (m , 2H, CH_2); 2.69 (t, 2H, ArCH_2); 3.37 (q, 2H, CH_2N); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 7.27 (s, 5H, ArH); 9.75 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.79$ (CH_2); 32.52 (ArCH_2); 42.17 (CH_2N); 51.75 (OCH_3); 64.19 ($=\text{CC}_2$); 115.52 (CN); 126.20, 128.14, 128.44, 140.06 (Ar-C); 160.20 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 168.84 (C=O). — MS: $m/z = 285\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$ (285.3) Ber. C 58.94 H 5.30 N 24.55
Gef. C 58.75 H 5.38 N 24.29

3-Azido-2-cyan-3-(1-methoxycarbonyl-2-methylpropylamino)-acrylsäure-methylester (4i): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.68 g (5.18 mmol) Valin-methylester (**2i**). — Ausb. 1.34 g (92%) gelbe Kristalle, Schmp. 73°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2205 (CN); 2140 (N_3); 1750 (C=O); 1675 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ (d, 6H, 2 CH_3); 2.27 (m , 1H, CH); 3.77, 3.80 (2 s, 6H, 2 OCH_3); 4.33 (2 d, 1H, CHN); 9.90 (br. d, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.32$ (CH_3); 18.87 (CH_3); 31.15 (CH); 51.93 (OCH_3); 52.54 (OCH_3); 60.79 (CHN); 65.40 ($=\text{CC}_2$); 115.00 (CN); 160.07 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 168.51 (C=O); 170.05 (C=O). — MS: $m/z = 281\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_4$ (281.3) Ber. C 46.97 H 5.38 N 24.90
Gef. C 47.09 H 5.44 N 24.73

3-Azido-2-cyan-3-(1-methoxycarbonyl-2-methylbutylamino)-acrylsäure-methylester (4j): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.75 g (5.18 mmol) Isoleucin-methylester (**2j**). — Ausb. 1.38 g (90%) beige Kristalle, Schmp. 83°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970, 2930$ (Schulter), 2880 cm^{-1} (CH); 2195 (CN); 2130 (N_3); 1735 (C=O); 1660 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ (m , 6H, 2 CH_3); 1.33 (m , 2H, CH_2); 2.03 (m , 1H, CH); 3.87 (s, 6H, 2 OCH_3); 4.48 (dd, 1H, CHN); 10.13 (br. d, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.47$ (CH_3); 15.56 (CH_3); 24.81 (CH_2); 37.92 (CH); 51.93 (OCH_3); 52.51 (OCH_3); 60.12 (CHN); 65.40 ($=\text{CC}_2$); 115.00 (CN); 159.96 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 168.54 (C=O); 170.05 (C=O). — MS: $m/z = 295\text{ [M}^+]$. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$ (295.3) Ber. C 48.81 H 5.80 N 23.72
Gef. C 48.85 H 5.90 N 23.75

3-Azido-2-cyan-3-(1-ethoxycarbonyl-2-phenylethylamino)acrylsäure-methylester (4k): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 1.00 g (5.18 mmol) Phenylalanin-ethylester (**2k**). — Ausb. 1.54 g (86%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 112°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000, 2955, 2860\text{ cm}^{-1}$ (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1740 (C=O); 1675 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, 3H, OCH_2CH_3); 3.17 (d, 2H, CH_2); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 4.23 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4.70 (m , 1H, CHN); 7.27 (s, 5H, Ar-H); 9.80 (br. d, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.93$ (OCH_2CH_3); 39.13 (CH_2); 51.91 (OCH_3); 57.02 (CHN); 62.09 (OCH_2CH_3); 65.48 ($=\text{CC}_2$); 114.98 (CN); 127.53 (Ar-C); 128.69; 129.08 (4 Ar-CH); 134.77 (Ar-C); 159.70 ($\text{N}_2\text{C}=\text{}$); 168.14 (C=O); 169.43 (C=O). — MS: $m/z = 343\text{ [M}^+]$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$ (343.3) Ber. C 55.97 H 4.99 N 20.40
Gef. C 55.67 H 5.05 N 20.10

3-Azido-2-cyan-3-(1-ethoxycarbonyl-3-methylthiopropylamino)-acrylsäure-methylester (4l): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.92 g (5.18 mmol) Methionin-ethylester (**2l**). — Ausb. 1.52 g (90%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 2950, 2910 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1735 (C=O); 1665 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 (t, 3H, OCH_2CH_3); 2.17 (s, 3H, CH_3S); 2.23 (t, 2H, CH_2S); 2.55 (m , 2H, CH_2); 3.83 (s, 3H, OCH_3); 4.30 (q, 2H, OCH_2CH_3); 4.70 (q, 1H, CH); 9.87 (br. d, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 14.01 (OCH_2CH_3); 15.28 (CH_3S); 29.58, 31.60 (2 CH_2); 51.99 (OCH_3); 54.34 (CH); 62.20 (OCH_2CH_3); 65.80 (=CC₂); 114.92 (CN); 160.03 ($\text{N}_2\text{C=}$); 168.41 (C=O); 169.88 (C=O). — MS: m/z = 327 [M^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ (327.4) Ber. C 44.03 H 5.23 N 21.39
Gef. C 44.32 H 5.34 N 21.68

3-Azido-2-cyan-3-(2-hydroxy-1-methoxycarbonyl-ethylamino)-acrylsäure-methylester (4m): Ausb. 0.68 g (49%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 106°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3470 cm^{-1} (OH); 2970, 2890 (CH); 2200 (CN); 2130 (N_3); 1850 (C=O); 1670 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): δ = 3.77 (s, 6H, OCH_3); 3.83 (d, 2H, CH_2); 4.50 (m , 1H, CHN); 5.13 (br. s, 1H, OH); 9.93 (br. d, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 51.80 (OCH_3); 52.72 (OCH_3); 57.70 (CHN); 61.24 (CH_2); 64.56 (=CC₂); 115.33 (CN); 160.43 ($\text{N}_2\text{C=}$); 167.60 (C=O); 169.48 (C=O). — MS: m/z = 269 [M^+].

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_5$ (269.2) Ber. C 40.15 H 4.12 N 26.01
Gef. C 39.87 H 4.09 N 26.21

3-Azido-2-cyan-3-(3,4-dimethylanilino)acrylsäure-methylester (4n): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.63 g (5.18 mmol) 3,4-Dimethylanilin (**2n**). — Ausb. 1.36 g (100%) gelbe Kristalle, Schmp. 79°C (Zers.) (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} (Ar-CH); 2960, 2930, 2860 (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1665 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.28 (s, 6H, 2 ArCH_3); 3.82 (s, 3H, OCH_3); 7.03 (m , 3H, Ar-CH); 11.20 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 19.17 (ArCH_3); 19.62 (ArCH_3); 51.97 (OCH_3); 66.15 (=CC₂); 115.24 (CN); 121.69, 125.41, 130.01 (3 Ar-CH); 130.25, 132.60, 136.17 (3 Ar-C); 158.59 ($\text{N}_2\text{C=}$); 168.64 (C=O). — MS: m/z = 271 [M^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ (271.3) Ber. C 57.56 H 4.83 N 25.82
Gef. C 57.70 H 4.91 N 25.80

3-Azido-2-cyan-3-(2-methoxyanilino)acrylsäure-methylester (4o): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.62 g (5.18 mmol) 2-Methoxyanilin (**2o**). — Ausb. 1.09 g (80%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 108°C (Zers.) (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010 cm^{-1} (Ar-CH); 2960, 2850 (CH); 2205 (CN); 2150 (N_3); 1680 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.82 (s, 3H, OCH_3); 3.90 (s, 3H, OCH_3); 7.12 (m , 4H, Ar-CH); 11.32 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 52.05 (OCH_3); 55.92 (OCH_3); 66.94 (=CC₂); 111.20 (Ar-CH); 115.42 (CN); 120.55 (Ar-CH); 124.43 (Ar-C); 124.57, 127.93 (2 Ar-CH); 151.97 (Ar-C); 158.53 ($\text{N}_2\text{C=}$); 168.42 (C=O). — MS: m/z = 273 [M^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_3$ (273.3) Ber. C 52.75 H 4.06 N 25.63
Gef. C 53.01 H 4.34 N 25.72

3-Azido-2-cyan-3-(4-ethylanilino)acrylsäure-methylester (4p): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.63 g (5.18 mmol) 4-Ethylanilin (**2p**). — Ausb. 1.36 g (100%) gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} (Ar-CH); 2970, 2940, 2880 (CH); 2210 (CN); 2150 (N_3); 1665 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$); 2.67 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$); 3.83 (s, 3H, OCH_3); 7.20 (dd, 4H, Ar-CH); 11.23 (br. s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 15.28 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$); 28.28 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$); 52.11 (OCH_3); 66.38

(=CC₂); 115.25 (CN); 124.42, 128.73 (4 Ar-CH); 132.65, 143.83 (2 Ar-C); 158.31 ($\text{N}_2\text{C=}$); 168.71 (C=O). — MS: m/z = 271 [M^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2$ (271.3) Ber. C 57.56 H 4.83 N 25.82
Gef. C 57.84 H 5.04 N 25.72

3,3'-[(1-Methoxycarbonyl)-1,5-pentandiylidimino]bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (9a): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 2.29 g (9.84 mmol) Lysin-methylester. — Ausb. 2.00 g (84%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 56°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2880 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 2140 (N_3); 1750 (C=O); 1675 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 (m , 2H, CH_2); 1.63 (m , 2H, CH_2); 1.88 (m , 2H, CH_2); 3.38 (m , 2H, CH_2N); 3.77 (s, 3H, Aminosäureester- OCH_3); 3.81 (s, 6H, 2 OCH_3); 4.47 (m , 1H, CHN); 9.49 (t, 1H, NHCH_2); 9.84 (d, 1H, NHCH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 22.17, 28.91, 31.90, 42.33 (4 CH_2); 51.83, 52.08, 52.96 (3 OCH_3); 55.16 (CH); 64.31, 65.72 (2 =CC₂); 114.90, 115.45 (2 CN); 159.82, 160.27 (2 $\text{N}_2\text{C=}$); 168.51, 168.89, 170.38 (3 C=O). — MS (FD): m/z = 460 [M^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_6$ (460.4) Ber. C 44.35 H 4.38 N 30.42
Gef. C 44.40 H 4.28 N 30.30

3,3'-Dithiobis[(1-methoxycarbonyl)-2,1-ethandiylidimino]bis(3-azido-2-cyanacrylsäure-methylester) (9b): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 1.39 g (5.18 mmol) Cystin-dimethylester. — Ausb. 2.29 g (78%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 52°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm^{-1} (CH); 2205 (CN); 2140 (N_3); 1740 (C=O); 1675 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.15 (d, 4H, 2 CH_2); 3.80 (s, 12H, 4 OCH_3); 4.82 (m , 2H, 2 CH); 9.93 (br. d, 2H, 2 NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 40.69 (2 CH_2); 52.15 (2 OCH_3); 53.32 (2 OCH_3); 54.43 (2 CH); 66.39 (2 =CC₂); 114.72 (2 CN); 159.86 (2 $\text{N}_2\text{C=}$); 168.26 (2 C=O); 168.89 (2 C=O). — MS (FD): m/z = 568 [M^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$ (568.5) Ber. C 38.03 H 3.55 N 24.64
Gef. C 37.96 H 3.70 N 24.73

B) Ammoniumazide 3. — Allgemeine Arbeitsweise: Siehe Darstellung von **4** und **9**. Die nach dem Zutropfen der aliphatischen Amine **2** und 16stdg. Rühren bei -30°C ausgefallenen, farblosen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und mit Dichlormethan gewaschen.

2-Methylpropylammonium-azid (3a): Ausb. 0.44 g (73%), Schmp. 112°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH); 2040 (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.52 (d, 6H, 2 CH_3); 1.43 (m , 1H, CH); 2.20 (d, 2H, CH_2); 6.97 (s, 3H, NH_3^+). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 19.93 (2 CH_3); 26.77 (CH); 46.07 (CH_2N). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4$ (116.2) Ber. C 41.36 H 10.41 N 48.23
Gef. C 41.10 H 10.64 N 48.20

2,2-Dimethylpropylammonium-azid (3b): Ausb. 0.29 g (42%), Schmp. 98°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm^{-1} (CH); 2030 (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.57 (s, 9H, 3 CH_3); 2.18 (s, 2H, CH_2N); 7.05 (br. s, 3H, NH_3^+). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 27.02 (3 CH_3); 30.41 (C); 50.19 (CH_2N). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4$ (130.2) Ber. C 46.13 H 10.84 N 43.03
Gef. C 46.29 H 10.58 N 42.77

Cyclododecylammonium-azid (3c): Ausb. 0.67 g (57%), Schmp. 124°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920, 2860 cm^{-1} (CH); 2020 (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): δ = 1.35 (m , 22H, 11 CH_2); 3.15 (m , 1H, CH); 6.27 (br. s, 3H, NH_3^+). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 20.33, 22.86, 22.94, 23.29, 23.58, 27.69 (11 CH_2);

47.83 (CH). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{12}H_{26}N_4$ (226.4) Ber. C 63.67 H 11.58 N 24.75
Gef. C 63.38 H 11.42 N 24.76

3-Phenylpropylammonium-azid (3f): Ausb. 0.80 g (86%), Schmp. 122°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} (Ar-H); 2940 (CH); 2040 (N_3); 1610, 1515 (Ar-H). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 1.50 (m , 2H, CH_2); 2.32 (q, 4H, Ar- CH_2 und CH_2N); 6.87 (s, 5H, Ar-H); 6.97 (s, 3H, NH_3^+). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 29.08 (CH_2); 32.14 (Ar- CH_2); 38.82 (CH_2N); 126.21, 128.49, 141.08 (Ar-C). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_9H_{14}N_4$ (178.2) Ber. C 60.65 H 7.92 N 31.43
Gef. C 60.37 H 7.78 N 31.46

1-Methoxycarbonyl-2-hydroxyethylammonium-azid (3m): Ausb. 0.47 g (62%), Schmp. 51°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3160 cm^{-1} (OH); 2020 (N_3); 1740 (C=O). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 3.13 (br. s, 1H, OH); 3.77 (s, 3H, OCH_3); 3.80 (d, 2H, CH_2); 3.93 (m , 1H, CH); 6.57 (s, 3H, NH_3^+). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 52.66 (OCH_3); 54.63 (CHN); 59.97 (CH_2); 169.15 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar. — Infolge der hohen thermischen Instabilität der Verbindung konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.

C) Baseninduzierte 1,5'-Cyclisierung — Synthese der Triethylammonium-Salze 5 und 10. — Allgemeine Arbeitsweise: 2.5 mmol **4** oder **9** werden bei Raumtemperatur in 50 ml Dichlormethan gelöst (Stickstoff-Schutz). Man tropft 0.35 ml (2.5 mmol) Triethylamin, gelöst in 30 ml Dichlormethan, zu und rührt 3 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der verbleibende Rückstand mit Diethylether gewaschen.

(E)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(2-methylpropyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5a): Ausb. 0.73 g (90%) gelbe Kristalle, Schmp. 64°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2880 cm^{-1} (CH); 2160 (CN); 1650 (C=O); 1520 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.92 (d, 6H, 2 CH_3); 1.30 (t, 9H, CH_3CH_2N); 2.33 (m , 1H, CH); 3.33 (q, 6H, CH_3CH_2N); 3.68 (s, 3H, OCH_3); 4.35 (d, 2H, CH_2N); 9.73 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (CH_3CH_2N); 19.44 (2 CH_3); 28.40 (CH); 44.61 (=CC₂); 45.69 (CH_3CH_2N); 50.20 (OCH_3); 54.22 (CH_2N); 123.81 (CN); 153.58 ($N_2C=$); 169.27 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{15}H_{28}N_6O_2$ (324.4) Ber. C 55.53 H 8.70 N 25.91
Gef. C 55.31 H 8.62 N 25.64

(E)-2-Cyan-2-[1-(2,2-dimethylpropyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5b): Ausb. 0.81 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 99°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980, 2910 (Schulter), 2870 cm^{-1} (CH); 2175 (CN); 1650 (C=O); 1515 (N=N). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 302 nm (2.86). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO/CDCl_3$): δ = 0.98 (s, 9H, 3 CH_3); 1.30 (t, 9H, CH_3CH_2N); 3.27 (q, 6H, CH_3CH_2N); 3.63 (s, 3H, OCH_3); 4.39 (s, 2H, CH_2N); 8.63 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 8.36 (CH_3CH_2N); 27.29 (CH_3); 33.05 (C); 43.22 (=CC₂); 45.79 (CH_3CH_2N); 49.46 (CH_2N); 56.77 (OCH_3); 124.27 (CN); 154.33 ($N_2C=$); 168.04 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{16}H_{30}N_6O_2$ (338.5) Ber. C 56.78 H 8.93 N 24.83
Gef. C 56.57 H 8.98 N 24.53

(E)-2-Cyan-2-(1-cyclododecyl-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden)-essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5c): Ausb. 1.04 g (96%) orange Kristalle, Schmp. 101°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940, 2870 cm^{-1} (CH); 2170 (CN); 1645 (C=O); 1510 (N=N). —

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.40 (m , 27H, 9 CH_2 und 3 NCH_2CH_3 , zusammenfallend); 1.93 (m , 4H, 2 CH_2); 3.30 (q, 6H, 3 NCH_2CH_3); 3.65 (s, 3H, OCH_3); 5.17 (m , 1H, CH); 9.37 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.28 (NCH_2CH_3); 21.46, 23.28, 23.33, 23.52, 23.60, 29.61 (11 CH_2); 43.55 (=CC₂); 45.70 (NCH_3); 50.10 (OCH_3); 55.58 (CH); 124.15 (CN); 153.56 ($N_2C=$); 169.41 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{23}H_{42}N_6O_2$ (434.6) Ber. C 63.56 H 9.74 N 19.34
Gef. C 63.33 H 9.74 N 19.64

(E)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-indanyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5d): Ausb. 0.83 g (86%) rötliches Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3020, 2990, 2950, 2855 cm^{-1} (CH); 2170 (CN); 1645 (C=O); 1508 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.27 (t, 9H, NCH_2CH_3); 2.73 (m , 2H, CH_2); 3.23 (q, 8H, NCH_2CH_3 und CH_2 , verdeckt); 3.88 (s, 3H, OCH_3); 6.62 (t, 1H, CHN); 7.25 (m , 4H, Ar-H); 9.45 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.30 (NCH_2CH_3); 30.63 (CH_2Ar); 33.01 ($NCHCH_3$); 44.09 (=CC₂); 45.75 (NCH_2CH_3); 50.29 (OCH_3); 62.20 (CHN); 124.48 (CN); 124.68, 124.77, 126.54, 128.31 (4 Ar-CH); 140.84, 143.68 (2 Ar-C); 153.78 ($N_2C=$); 169.36 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{20}H_{28}N_6O_2$ (384.5) Ber. C 62.48 H 7.34 N 21.86
Gef. C 62.75 H 7.57 N 21.64

(E)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(2-tetrahydrofurylmethyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5e): Ausb. 0.82 g (93%) dunkelgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2860 cm^{-1} (CH); 2165 (CN); 1650 (C=O); 1520 (N=N). — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, 9H, NCH_2CH_3); 1.69 (m , 1H, CH); 1.90 (m , 2H, CH_2O); 2.09 (m , 1H, CH); 3.31 (q, 6H, NCH_2CH_3); 3.67 (s, 3H, OCH_3); 3.76, 3.93 (2 q, 2H, CH_2CHO); 4.44 (q, 1H, CHO); 4.59 (d, 2H, CH_2N); 9.80 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.19 (NCH_2CH_3); 25.18 (4-Tetrahydrofuran- CH_2); 28.73 (3-Tetrahydrofuran- CH_2); 44.47 (=CC₂); 45.63 (NCH_2CH_3); 50.12 (OCH_3); 51.06 (CH_2N); 68.04 (OCH_2); 76.64 (CH); 124.06 (CN); 153.67 ($N_2C=$); 169.02 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{16}H_{28}N_6O_3$ (352.4) Ber. C 54.53 H 8.01 N 23.85
Gef. C 54.60 H 7.95 N 23.60

(E)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(3-phenylpropyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5f): Ausb. 0.94 g (97%), gelbliches Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2995, 2960, 2865 cm^{-1} (CH); 2180 (CN); 1652 (C=O); 1522 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.28 (t, 9H, CH_3CH_2N); 2.23 (m , 2H, CH_2); 2.68 (t, 2H, Ar- CH_2); 3.27 (q, 6H, CH_3CH_2N); 3.67 (s, 3H, OCH_3); 4.55 (t, 2H, CH_2N); 7.23 (s, 5H, Ar-H); 10.38 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.25 (CH_3CH_2N); 30.89 (CH_2); 32.30 (Ar- CH_2); 44.47 (=CC₂); 45.67 (CH_3CH_2N); 47.01 (CH_2N); 50.24 (OCH_3); 123.77 (CN); 125.80, 128.21, 128.35, 140.80 (Ar-C); 153.43 ($N_2C=$); 169.15 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{20}H_{30}N_6O_2$ (386.5) Ber. C 62.15 H 7.82 N 21.75
Gef. C 61.87 H 7.89 N 21.49

(E)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-methoxycarbonyl-2-methylpropyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (5i): Ausb. 0.72 g (95%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2975, 2950 (Schulter), 2875 cm^{-1} (CH); 2165 (CN); 1745 (C=O); 1645 (C=O); 1510 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.73 (2 d, 6H, 2 CH_3); 1.00 (t, 9H, NCH_2CH_3); 2.77 (m , 1H, CH); 3.33 (q, 6H, NCH_2CH_3); 3.67; 3.73 (2 s, 6H, 2 OCH_3); 5.67 (d, 1H, CHN); 9.80 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 8.34 (NCH_2CH_3); 19.08

(2 CH₃); 30.97 (CH); 44.20 (=CC₂); 45.84 (NCH₂CH₃); 50.26 (OCH₃); 52.38 (OCH₃); 64.68 (CHN); 124.07 (CN); 155.23 (N₂C=); 168.75 (C=O); 169.00 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₁₇H₃₀N₆O₄ (382.5) Ber. C 53.39 H 7.91 N 21.97
Gef. C 53.19 H 8.05 N 21.73

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-methoxycarbonyl-2-methylbutyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5j**): Ausb. 0.76 g (96%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2975, 2885 cm⁻¹ (CH); 2165 (CN); 1742 (C=O); 1645 (C=O); 1510 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (m_s, 6H, 2 CH₃); 1.30 (t, 11H, NCH₂CH₃ und CH₂, verdeckt); 2.53 (m_s, 1H, CH); 3.30 (q, 6H, NCH₂CH₃); 3.63, 3.73 (2 s, 6H, 2 OCH₃); 5.38 (d, 1H, CH₂N); 10.27 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.28 (NCH₂CH₃); 11.25 (CH₃); 15.53 (CH₃); 25.75 (CH₂); 37.28 (CH); 43.97 (=CC₂); 45.81 (NCH₂CH₃); 50.20 (OCH₃); 52.24 (OCH₃); 63.98 (CHN); 123.92 (CN); 155.10 (N₂C=); 168.81 (2 C=O, zusammenfallend). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₁₈H₃₂N₆O₄ (396.5) Ber. C 54.53 H 8.14 N 21.20
Gef. C 54.69 H 8.36 N 21.30

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(1-ethoxycarbonyl-2-phenylethyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5k**): Ausb. 0.88 g (99%) gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 2940, 2835 cm⁻¹ (CH); 2165 (CN); 1745 (C=O); 1650 (C=O); 1510 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (t, 3H, OCH₂CH₃); 1.23 (t, 9H, NCH₂CH₃); 3.23 (q, 6H, NCH₂CH₃); 3.60 (s, 3H, OCH₃); 3.63 (d, 2H, CH₂); 4.20 (q, 2H, OCH₂CH₃); 6.20 (t, 1H, CHN); 7.20 (s, 5H, Ar-H); NH ist nicht zu erkennen. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.19 (NCH₂CH₃); 13.89 (OCH₂CH₃); 37.07 (CH₂); 44.17 (=CC₂); 45.75 (NCH₂CH₃); 50.26 (OCH₃); 60.85 (CHN); 61.95 (OCH₂CH₃); 123.61 (CN); 126.50 (Ar-C); 128.17, 129.11 (4 Ar-CH); 135.81 (Ar-C); 155.01 (N₂C=); 168.36 (C=O); 168.72 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₂₂H₃₂N₆O₄ (444.5) Ber. C 59.44 H 7.26 N 18.91
Gef. C 59.54 H 7.55 N 18.74

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(1-ethoxycarbonyl-3-methylthiopropyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5l**): Ausb. 1.07 g (100%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2850 cm⁻¹ (CH); 2170 (CN); 1745 (C=O); 1650 (C=O); 1515 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (2 t, 12H, NCH₂CH₃ und OCH₂CH₃, zusammenfallend); 2.10 (s, 3H, CH₃S); 2.57 (m_s, 4H, 2 CH₂); 3.37 (q, 6H, NCH₂CH₃); 3.67 (s, 3H, OCH₃); 4.22 (q, 2H, OCH₂CH₃); 6.00 (t, 1H, CH); 9.95 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (NCH₂CH₃); 13.89, 15.16 (CH₃S und OCH₂CH₃); 30.19, 30.83 (2 CH₂); 44.75 (=CC₂); 45.82 (NCH₂CH₃); 50.30 (OCH₃); 59.03 (CHN); 61.94 (OCH₂CH₃); 123.90 (CN); 155.42 (N₂C=); 168.56 (C=O); 168.94 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₁₈H₃₂N₆O₄S (428.6) Ber. C 50.45 H 7.53 N 19.61
Gef. C 50.25 H 7.33 N 19.38

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-methoxycarbonyl-2-hydroxyethyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5m**): Ausb. 0.61 g (82%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3320 cm⁻¹ (OH); 2995, 2960 (CH); 2180 (CN); 1750 (C=O); 1655 (C=O); 1510 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (t, 9H, NCH₂CH₃); 3.77 (s, 3H, OCH₃); 3.78 (q, 6H, NCH₂CH₃); 3.85 (s, 4H, OCH₃ und OH, verdeckt); 4.83 (m_s, 3H, CH₂ und CH); 8.97 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): Auf Grund der hohen thermischen Instabilität der Verbindung konnte kein exaktes ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden. — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

dingungen nicht unersetzt verdampfbar. — Infolge der hohen thermischen Instabilität der Verbindung konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(3,4-dimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5n**): Ausb. 0.91 g (98%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 116°C (Dichlormethan/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (Ar-CH); 2960, 2925, 2840 (CH); 2170 (CN); 1645 (C=O); 1510 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, 9H, CH₃CH₂N); 2.33 (s, 6H, 2 ArCH₃); 3.33 (q, 6H, CH₃CH₂N); 3.62 (s, 3H, OCH₃); 7.25 (m_s, 3H, ArCH); 10.85 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (CH₃CH₂N); 19.49 (ArCH₃); 19.62 (ArCH₃); 45.35 (=CC₂); 45.70 (CH₃CH₂N); 50.12 (OCH₃); 121.96 (CN); 122.87, 126.45, 129.75 (3 Ar-CH); 132.62, 137.14, 137.84 (3 Ar-C); 154.02 (N₂C=); 169.32 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₁₉H₂₈N₆O₂ (372.5) Ber. C 61.27 H 7.58 N 22.56
Gef. C 61.02 H 7.42 N 22.41

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(2-methoxyphenyl)-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5o**): Ausb. 0.75 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 134°C (Dichlormethan/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ (Ar-CH); 2970, 2940, 2840 (CH); 2170 (CN); 1635 (C=O); 1505 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (t, 9H, CH₃CH₂N); 3.30 (q, 6H, CH₃CH₂N); 3.60 (s, 3H, OCH₃); 3.83 (s, 3H, OCH₃); 7.13 (br. m_s, 4H, Ar-CH); 10.93 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 (CH₃CH₂N); 45.64 (CH₃CH₂N); 46.11 (=CC₂); 50.06 (OCH₃); 55.69 (OCH₃); 111.85, 120.09 (2 Ar-CH); 121.19 (CN); 123.60 (Ar-C); 128.75, 131.65 (2 Ar-CH); 154.96 (Ar-C); 155.46 (N₂C=); 169.26 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₁₈H₂₆N₆O₃ (374.4) Ber. C 57.74 H 7.00 N 22.45
Gef. C 57.65 H 6.71 N 22.17

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(4-ethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester, Triethylammonium-Salz (**5p**): Ausb. 0.91 g (97%) zitronengelbe Kristalle, Schmp. 120°C (Dichlormethan/Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹ (Ar-CH); 2980, 2960, 2880 (CH); 2180 (CN); 1650 (C=O); 1510 (N=N). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (t, 3H, CH₃CH₂Ar); 1.30 (t, 9H, CH₃CH₂N); 2.72 (q, 2H, CH₃CH₂Ar); 3.32 (q, 6H, CH₃CH₂N); 3.61 (s, 3H, OCH₃); 7.36 (dd, 4H, Ar-CH); 10.62 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (CH₃CH₂N); 15.05 (CH₃CH₂Ar); 28.44 (CH₃CH₂Ar); 45.40 (=CC₂); 45.76 (CH₃CH₂N); 50.16 (OCH₃); 122.08 (CN); 125.59, 128.20 (4 Ar-CH); 132.70, 145.49 (2 Ar-C); 154.22 (N₂C=); 169.38 (C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unersetzt verdampfbar.

C₁₉H₂₈N₆O₂ (372.5) Ber. C 61.27 H 7.58 N 22.56
Gef. C 61.52 H 7.29 N 22.38

(*E*)-2,2'-[1-(Methoxycarbonyl)-1,5-pentandiyl]di-4,5-dihydro-1H-tetrazol-1-yl-5-yliden]bis(cyanessigsäure-methylester), Bis(triethylammonium)-Salz (**10a**): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.70 ml (5.0 mmol) Triethylamin. — Ausb. 1.66 g (100%) dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 36°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2990, 2950, 2865 cm⁻¹ (CH); 2170 (CN); 1750 (C=O); 1650 (C=O); 1515 (N=N). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (t, 18H, NCH₂CH₃); 1.45 (m_s, 2H, CH₂); 1.92 (m_s, 2H, CH₂); 2.43 (m_s, 2H, CH₂); 3.30 (q, 12H, NCH₂CH₃); 3.65, 3.66 (2 s, 6H, 2 OCH₃); 3.73 (s, 4H, OCH₃ und CHN, verdeckt); 4.45 (t, 2H, CH₂N); 7.33 (br. s, 2H, 2 NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (NCH₂CH₃); 22.84, 28.70, 30.67 (3 CH₂); 44.12, 44.41 (2 =CC₂); 45.79 (NCH₂CH₃); 47.04 (CH₂N); 50.12, 50.19, 52.59 (3 OCH₃); 59.85 (CHN); 123.84, 124.09 (2 CN); 153.38, 155.28 (2 N₂C=); 168.79,

169.05, 169.33 (3 C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{29}H_{50}N_{12}O_6$ (662.8) Ber. C 52.55 H 7.60 N 25.36
Gef. C 52.44 H 7.46 N 25.14

(*E*)-2,2'-Dithiobis[1-(methoxycarbonyl)-2,1-ethandiyl]di-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden-5-yliden]bis(cyanessigsäure-methylester), Bis(triethylammonium)-Salz (**10b**): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 0.70 ml (5.0 mmol) Triethylamin. — Ausb. 1.93 g (100%) dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 38 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2995, 2940, 2840 cm^{-1} (CH); 2170 (CN); 1745 (C=O); 1645 (C=O); 1510 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.30 (t, 18H, NCH_2CH_3); 3.33 (q, 16H, NCH_2CH_3 und 2 CH_2 , verdeckt); 3.65 (s, 6H, 2 OCH_3); 3.80 (s, 6H, 2 OCH_3); 6.20 (t, 2H, 2 CH); NH ist nicht zu erkennen. — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.35 (NCH_2CH_3); 39.37 (2 CH_2); 45.72 (2 = CC_2); 45.91 (NCH_2CH_3); 50.29 (2 OCH_3); 53.08 (2 OCH_3); 58.92 (2 CH); 123.96 (2 CN); 155.70 (2 $N_2C=$); 168.18 (2 C=O); 168.74 (2 C=O). — MS: Substanz unter EI-Bedingungen nicht unzersetzt verdampfbar.

$C_{30}H_{50}N_{12}O_8S_2$ (770.9) Ber. C 46.74 H 6.54 N 21.80
Gef. C 46.60 H 6.27 N 21.77

D) Freisetzung der 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden-Derivate 6 und 11. — Allgemeine Arbeitsweise: 2.0 mmol **5** oder **10** werden bei Raumtemperatur in 40 ml Dichlormethan gelöst. Man tropft 3 mmol HCl in 25 ml Wasser zu und rührt 1 h heftig. Anschließend trennt man beide Phasen, wäscht die organische Phase dreimal mit je 15 ml Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Man filtriert, entfernt das Dichlormethan im Wasserstrahlvakuum und wäscht die verbleibenden Kristalle mit Diethylether.

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(2-methylpropyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6a**): Ausb. 0.28 g (64%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 138 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2880, 2850 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 1655 (C=O); 1580 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.00 (d, 6H, 2 CH_3); 1.30 (m , 1H, CH); 3.90 (s, 3H, OCH_3); 4.40 (d, 2H, CH_2); 14.20 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.11 (2 CH_3); 28.90 (CH); 49.47 (= CC_2); 52.46 (CH_2N); 55.28 (OCH_3); 116.80 (CN); 148.70 ($N_2C=$); 169.32 (C=O). — MS: m/z = 223 [M^+].

$C_9H_{13}N_5O_2$ (223.2) Ber. C 48.42 H 5.87 N 31.37
Gef. C 48.69 H 6.06 N 31.07

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(2,2-dimethylpropyl)-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6b**): Ausb. 0.46 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 150 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2915, 2880 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 1660 (C=O); 1570 (N=N). — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 323 nm (3.09), 354 (3.02), 369 (2.90). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.10 (s, 9H, 3 CH_3); 3.90 (s, 3H, OCH_3); 4.47 (s, 2H, CH_2N); 13.97 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 26.90 (3 CH_3); 33.11 (C); 47.71 (= CC_2); 51.37 (CH_2N); 57.26 (OCH_3); 118.45 (CN); 148.90 ($N_2C=$); 166.74 (C=O). — MS: m/z = 237 [M^+]. $C_{10}H_{15}N_5O_2$ (237.3) Ber. C 50.62 H 6.37 N 29.52
Gef. C 50.62 H 6.47 N 29.29

(*E*)-2-Cyan-2-(1-cyclododecyl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden)-essigsäure-methylester (**6c**): Ausb. 0.53 g (80%) beige Kristalle, Schmp. 144 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2860 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 1650 (C=O); 1565 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.43 (m , 18H, 9 CH_2); 2.00 (m , 4H, 2 CH_2); 3.90 (s, 3H, OCH_3); 5.25 (m , 1H, CH); 14.02 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.51, 23.24, 23.38, 23.57, 29.46 (11 CH_2); 49.17 (= CC_2); 52.35 (OCH_3); 58.15 (CH); 116.91 (CN); 148.51 ($N_2C=$); 169.56 (C=O). — MS: m/z = 333 [M^+].

$C_{17}H_{27}N_5O_2$ (333.4) Ber. C 61.24 H 8.16 N 21.00
Gef. C 61.25 H 7.88 N 21.09

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-indanyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6d**): Ausb. 0.45 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 190 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940, 2840 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 1655 (C=O); 1580 (N=N). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 2.57 (m , 2H, CH_2); 3.13 (m , 2H, CH_2); 3.80 (s, 3H, OCH_3); 6.53 (t, 1H, CHN); 7.35 (m , 4H, Ar-H); 13.87 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $[D_6]DMSO$, 90 °C): δ = 29.71 (Ar- CH_2); 32.23 (NCH- CH_2); 48.23 (= CC_2); 51.58 (OCH_3); 62.79 (CHN); 116.47 (CN); 124.46, 124.55, 126.45, 128.63 (4 Ar-CH); 138.80, 143.64 (2 Ar-C); 147.94 ($N_2C=$); 165.29 (C=O). — MS: m/z = 283 [M^+].

$C_{14}H_{13}N_5O_2$ (283.3) Ber. C 59.36 H 4.63 N 24.72
Gef. C 59.09 H 4.65 N 24.67

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(2-tetrahydrofurylmethyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6e**): Ausb. 0.26 g (52%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 152 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2885 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 1645 (C=O); 1575 (N=N). — 1H -NMR (400 MHz, $[D_6]DMSO$): δ = 1.67 (m , 1H, CH); 1.86 (m , 2H, CH_2O); 2.06 (m , 1H, CH); 3.66 (m , 1H, CH); 3.70 (s, 3H, OCH_3); 3.80 (m , 1H, CH); 4.27 (t, 1H, CHO); 4.57 (d, 2H, CH_2N); 13.65 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $[D_6]DMSO$): δ = 24.99 (4-Tetrahydrofuran- CH_2); 28.21 (3-Tetrahydrofuran- CH_2); 47.61 (= CC_2); 51.05 (OCH_3); 51.67 (CH_2N); 67.64 (CH_2O); 75.98 (CH); 118.08 (CN); 148.44 ($N_2C=$); 166.72 (C=O). — MS: m/z = 251 [M^+].

$C_{10}H_{13}N_5O_3$ (251.3) Ber. C 47.81 H 5.22 N 27.88
Gef. C 47.92 H 5.44 N 27.69

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(3-phenylpropyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6f**): Ausb. 0.34 g (59%) farblose Kristalle, Schmp. 141 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2935, 2865 cm^{-1} (CH); 2210 (CN); 1645 (C=O); 1580 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.37 (m , 2H, CH_2); 2.77 (t, 2H, Ar- CH_2); 3.90 (s, 3H, OCH_3); 4.60 (t, 2H, CH_2N); 7.23 (s, 5H, Ar-H); 13.97 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.73 (CH_2); 31.93 (Ar- CH_2); 48.28 (CH_2N); 49.44 (= CC_2); 52.47 (OCH_3); 116.78 (CN); 126.34, 128.31, 128.53, 139.53 (Ar-C); 148.50 ($N_2C=$); 169.15 (C=O). — MS: m/z = 285 [M^+].

$C_{14}H_{15}N_5O_2$ (285.3) Ber. C 58.94 H 5.30 N 24.55
Gef. C 58.71 H 5.49 N 24.29

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-methoxycarbonyl-2-methylpropyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6i**): Ausb. 0.45 g (79%) beige Kristalle, Schmp. 113 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2880 cm^{-1} (CH); 2195 (CN); 1745 (C=O); 1650 (C=O); 1570 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.13 (2 d, 6H, 2 CH_3); 3.02 (m , 1H, CH); 3.87, 3.93 (2 s, 6H, 2 OCH_3); 5.67 (d, 1H, CHN); 14.27 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 18.99 (2 CH_3); 30.61 (CH); 49.81 (= CC_2); 52.51 (OCH_3); 53.30 (OCH_3); 65.65 (CHN); 116.45 (CN); 149.43 ($N_2C=$); 167.00 (C=O); 168.94 (C=O). — MS: m/z = 281 [M^+]. $C_{11}H_{15}N_5O_4$ (281.3) Ber. C 46.97 H 5.38 N 24.90
Gef. C 46.96 H 5.60 N 24.81

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-methoxycarbonyl-2-methylbutyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6j**): Ausb. 0.49 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 74 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2885 cm^{-1} (CH); 2200 (CN); 1745 (C=O); 1645 (C=O); 1575 (N=N). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.07 (m , 6H, 2 CH_3); 1.43 (m , 2H, CH_2); 2.63 (m , 1H, CH); 3.83, 3.90 (2 s, 6H, 2 OCH_3); 5.70 (d, 1H, CHN); 14.07 (br. s, 1H, NH). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 11.25 (CH_3); 15.65 (CH_3); 26.00 (CH_2); 36.92 (CH); 49.84 (= CC_2); 52.51 (OCH_3); 53.24 (OCH_3); 64.86 (CHN); 116.40 (CN); 149.43 ($N_2C=$); 167.21 (C=O); 168.94 (C=O). — MS: m/z = 295 [M^+].

$C_{12}H_{17}N_5O_4$ (295.3) Ber. C 48.81 H 5.80 N 23.72
Gef. C 48.95 H 5.88 N 23.42

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(1-ethoxycarbonyl-2-phenylethyl)-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6k**): Ausb. 0.53 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 123°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2195 cm⁻¹ (CN); 1735 (C=O); 1655 (C=O); 1560 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, 3H, OCH₂CH₃); 3.63 (d, 2H, CH₂); 3.80 (s, 3H, OCH₃); 4.30 (q, 2H, OCH₂CH₃); 6.10 (dd, 1H, CHN); 7.23 (s, 5H, Ar-H); 13.83 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.95 (OCH₂CH₃); 36.16 (CH₂); 49.87 (=CC₂); 52.42 (OCH₃); 62.10 (CHN); 63.31 (OCH₂CH₃); 116.45 (CN); 127.53 (Ar-C); 128.87 (4 Ar-CH); 134.45 (Ar-C); 149.52 (N₂C=); 166.57 (C=O); 168.84 (C=O). — MS: m/z = 343 [M⁺].

C₁₆H₁₇N₅O₄ (343.3) Ber. C 55.97 H 4.99 N 20.40
Gef. C 55.80 H 5.14 N 20.58

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(1-ethoxycarbonyl-3-methylthiopropyl)-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6l**): Ausb. 0.50 g (76%) gelbe Kristalle, Schmp. 92°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980, 2955, 2920 cm⁻¹ (CH); 2195 (CN); 1730 (C=O); 1655 (C=O); 1565 (N=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, 3H, OCH₂CH₃); 2.13 (CH₃S); 2.63 (m, 4H, 2 CH₂); 3.90 (s, 3H, OCH₃); 4.30 (q, 2H, OCH₂CH₃); 6.00 (t, 1H, CH); 14.07 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.86, 14.93 (CH₃S und OCH₂CH₃); 29.00, 29.92 (2 CH₂); 50.27 (=CC₂); 52.46 (OCH₃); 59.56 (CH); 63.23 (OCH₂CH₃); 116.44 (CN); 149.72 (N₂C=); 167.07 (C=O); 168.91 (C=O). — MS: m/z = 327 [M⁺].

C₁₂H₁₇N₅O₄S (327.4) Ber. C 44.03 H 5.23 N 21.39
Gef. C 44.32 H 5.17 N 21.15

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(1-methoxycarbonyl-2-hydroxyethyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6m**): Ausb. 0.30 g (55%) hellbeige Kristalle, Schmp. 122°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹ (OH); 2960, 2920, 2880 (CH); 2210 (CN); 1740 (C=O); 1675 (C=O); 1600 (N=N). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.77 (s, 3H, OCH₃); 3.85 (s, 3H, OCH₃); 3.86 (s, 1H, OH); 4.79 (t, 1H, CHN); 4.86 (d, 2H, CH₂); 8.94 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 51.76 (OCH₃); 53.44 (OCH₃); 56.61 (CHN); 57.24 (=CC₂); 71.43 (CH₂); 115.54 (CN); 168.04 (N₂C=); 168.55 (C=O); 171.85 (C=O). — MS: m/z = 269 [M⁺]. — Infolge der hohen thermischen Instabilität der Verbindung konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(3,4-dimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6n**): Ausb. 0.44 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 171°C (Zers.) (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹ (CH); 2200 (CN); 1640 (C=O); 1565 (N=N). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.29 (s, 3H, ArCH₃); 2.32 (s, 3H, ArCH₃); 3.66 (s, 3H, OCH₃); 7.35 (q, 3H, Ar-CH); 7.42 (s, 1H, Ar-CH); 10.57 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 19.30 (2 ArCH₃); 48.50 (=CC₂); 51.08 (OCH₃); 115.96 (CN); 124.81, 128.01, 129.97 (3 Ar-CH); 130.33, 137.48, 139.83 (3 Ar-C); 148.73 (N₂C=); 166.84 (C=O). — MS: m/z = 271 [M⁺].

C₁₃H₁₃N₅O₂ (271.3) Ber. C 57.56 H 4.83 N 25.82
Gef. C 57.52 H 4.78 N 25.82

(*E*)-2-Cyan-2-[4,5-dihydro-1-(2-methoxyphenyl)-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6o**): Ausb. 0.42 g (76%) hellgrüne Kristalle, Schmp. 174°C (Zers.) (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹ (Ar-CH); 2960, 2850 (CH); 2210 (CN); 1655 (C=O); 1570 (N=N). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.66 (s, 3H, OCH₃); 3.82 (s, 3H, OCH₃); 7.43 (m, 4H, Ar-CH); 9.93 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 48.76 (=CC₂); 51.10 (OCH₃); 56.11 (OCH₃); 112.51 (Ar-CH); 115.35 (CN); 120.53 (Ar-CH); 120.72 (Ar-C); 129.51, 133.52 (2 Ar-CH); 148.70 (Ar-C); 155.35 (N₂C=); 166.66 (C=O). — MS: m/z = 273 [M⁺].

C₁₂H₁₁N₅O₃ (273.3) Ber. C 52.75 H 4.06 N 25.63
Gef. C 52.75 H 4.13 N 25.88

(*E*)-2-Cyan-2-[1-(4-ethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden]essigsäure-methylester (**6p**): Ausb. 0.42 g (78%) farblose Nadeln, Schmp. 155°C (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2875 cm⁻¹ (CH); 2200 (CN); 1645 (C=O); 1575 (N=N). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.27 (t, 3H, CH₃CH₂Ar); 2.77 (q, 2H, CH₃CH₂Ar); 3.73 (s, 3H, OCH₃); 7.43 (s, 4H, Ar-CH); 13.23 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 15.27 (CH₃CH₂Ar); 27.96 (CH₃CH₂Ar); 48.46 (=CC₂); 51.08 (OCH₃); 115.90 (CN); 127.51; 128.48 (4 Ar-CH); 130.44, 147.24 (2 Ar-C); 148.84 (N₂C=); 166.91 (C=O). — MS: m/z = 271 [M⁺].

C₁₃H₁₃N₅O₂ (271.3) Ber. C 57.56 H 4.83 N 25.82
Gef. C 57.31 H 4.84 N 26.03

(*E*)-2,2'-[1-(1-Methoxycarbonyl)-1,5-pentandiyl]di-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-1-yl-5-yliden]bis(cyanessigsäure-methylester) (**11a**): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 6 mmol HCl, gelöst in 40 ml Wasser. — Ausb. 0.59 g (64%) farblose Kristalle, Schmp. 105°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2870 cm⁻¹ (CH); 2195 (CN); 1750 (C=O); 1645 (C=O); 1580 (N=N). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (m, 2H, CH₂); 2.08 (m, 2H, CH₂); 2.54 (m, 2H, CH₂); 3.84 (s, 3H, Aminosäureester-OCH₃); 3.90 (s, 6H, 2 OCH₃); 4.61 (t, 2H, CH₂N); 5.75 (t, 1H, CHN); 14.11 (br. s, 2H, 2 NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.31, 28.39, 29.40, 48.08 (4 CH₂); 49.27, 50.00 (2 =CC₂); 52.44, 52.49, 53.78 (3 OCH₃); 60.59 (CH); 116.83 (2 CN); 148.43, 149.66 (2 N₂C=); 167.35, 168.73, 168.92 (3 C=O). — MS (FD): m/z = 460 [M⁺].

C₁₇H₂₀N₁₀O₆ (460.4) Ber. C 44.35 H 4.38 N 30.42
Gef. C 44.16 H 4.58 N 30.35

(*E*)-2,2'-Dithiobis[1-(1-methoxycarbonyl)-2,1-ethandiyl]di-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-1-yl-5-yliden]bis(cyanessigsäure-methylester) (**11b**): Für die Herstellung dieser Verbindung benötigt man 6 mmol HCl, gelöst in 40 ml Wasser. — Ausb. 1.14 g (85%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (CH); 2200 (CN); 1750 (C=O); 1665 (C=O); 1575 (N=N). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): δ = 3.73 und 3.83 (2 s, 16H, 4 OCH₃ und 2 CH₂, verdeckt); 6.10 (t, 2H, 2 CH); 10.27 (br. s, 2H, 2 NH). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.07 (m, 4H, 2 CH₂); 3.80 (s, 6H, 2 OCH₃); 3.90 (s, 6H, 2 OCH₃); 6.25 (dd, 2H, 2 CH); NH ist nicht zu erkennen. — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 38.33 (2 CH₂); 47.11 (2 =CC₂); 51.20 (2 OCH₃); 53.66 (2 OCH₃); 59.61 (2 CH); 118.45 (2 CN); 150.52 (2 N₂C=); 166.26 (2 C=O); 166.87 (2 C=O). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]Aceton, -50°C): δ = 37.65 (2 =CC₂); 49.47 (2 CH₂); 51.87 (2 OCH₃); 54.28 (2 OCH₃); 59.75 (2 CHN); 117.37 (2 CN); 150.43 (2 N₂C=); 167.37 (2 C=O); 167.78 (2 C=O). — MS (FD): m/z = 568 [M⁺].

C₁₈H₂₀N₁₀O₈S₂ (568.5) Ber. C 38.03 H 3.55 N 24.64
Gef. C 38.28 H 3.77 N 24.63

E) Thermolyse der Vinylazide — Synthese der Oxazole **8**. — Allgemeine Arbeitsweise: 2.0 mmol **4f** — **j**^{8b)} werden in 50 ml absolutem Toluol 20–40 min (bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und filtriert den Rückstand, gelöst in Diethylether, durch Kieselgel. Festsubstanzen werden anschließend umkristallisiert.

5-Methoxy-2-(3-phenylpropylamino)oxazol-4-carbonitril (**8f**): Ausb. 0.31 g (60%) beige Kristalle, Schmp. 50°C (Diethylether/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980 (Schulter), 2950, 2870 cm⁻¹ (CH); 2220 (CN); 1680 (Oxazol); 1605 (C=N, Oxazol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 (m, 2H, CH₂); 2.67 (t, 2H, ArCH₂); 3.27 (q, 2H, CH₂N); 4.07 (s, 3H, OCH₃); 4.90 (t, 1H, NH); 7.23 (s, 5H, Ar-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 30.88 (CH₂); 32.88 (ArCH₂); 42.33 (CH₂N); 60.05 (OCH₃); 86.33 (CCN); 113.67 (CN); 126.08,

128.28, 128.47, 140.99 (Ar-C); 151.80 (C=N); 160.40 (COCH₃). — MS: $m/z = 257$ [M⁺].

C₁₄H₁₅N₃O₂ (257.3) Ber. C 65.36 H 5.88 N 16.33
Gef. C 65.08 H 5.84 N 16.23

5-Methoxy-2-octylaminooxazol-4-carbonitril (8g): Ausb. 0.21 g (43%) farblose Kristalle, Schmp. 56°C (Diethylether/*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2945$ (Schulter), 2910, 2850 cm⁻¹ (CH); 2215 (CN); 1705 (Oxazol); 1605 (C=N, Oxazol). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, 3H, CH₃); 1.29 (m₆, 10H, 5 CH₂); 1.59 (quint, 2H, CH₂CH₂N); 3.24 (q, 2H, CH₂N); 4.12 (s, 3H, OCH₃); 7.29 (br. s, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.98$ (CH₃); 22.52 (CH₂); 26.61 (CH₂); 29.08 (2 CH₂); 29.40 (CH₂); 31.68 (CH₂); 42.76 (CH₂N); 60.00 (OCH₃); 86.21 (CCN); 113.67 (CN); 152.09 (C=N); 160.29 (COCH₃). — MS: $m/z = 251$ [M⁺].

C₁₃H₂₁N₃O₂ (251.3) Ber. C 62.13 H 8.42 N 16.72
Gef. C 62.32 H 8.47 N 16.74

5-Methoxy-2-[3-(triethoxysilyl)propylamino]oxazol-4-carbonitril (8h): Ausb. 0.42 g (61%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$, 2930, 2890 cm⁻¹ (CH); 2215 (CN); 1690 (Oxazol), 1610 (C=N, Oxazol). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.67$ (m₆, 2H, CH₂Si); 1.23 (t, 9H, CH₃CH₂O); 1.73 (m₆, 2H, CH₂); 3.27 (q, 2H, CH₂N); 3.82 (q, 6H, CH₃CH₂O); 4.12 (s, 3H, OCH₃); 5.07 (t, 1H, NH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.54$ (CH₂Si); 18.19 (CH₃CH₂O); 22.55 (CH₂); 44.92 (CH₂N); 58.48 (CH₃CH₂O); 60.00 (OCH₃); 86.28 (CCN); 113.73 (CN); 151.92 (C=N); 160.33 (COCH₃). — MS: $m/z = 343$ [M⁺].

C₁₄H₂₅N₃O₅Si (343.5) Ber. C 48.96 H 7.34 N 12.24
Gef. C 48.96 H 7.24 N 12.22

2-(4-Cyan-5-methoxy-2-oxazolylamino)-3-methylbutansäure-methylester (8i): Ausb. 0.49 g (97%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$, 2875 cm⁻¹ (CH); 2225 (CN); 1740 (C=O); 1685 (Oxazol); 1605 (C=N, Oxazol). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.93$ (2 d, 6H, 2 CH₃); 2.20 (m₆, 1H, CH); 3.77 (s, 3H, OCH₃); 4.10 (s, 3H, OCH₃); 4.15 (2 d; 1H, CHN); 5.27 (br. d, 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.50$ (CH₃); 18.87 (CH₃); 30.97 (CH); 52.33 (OCH₃); 60.03 (OCH₃); 60.58 (CHN); 86.30 (CCN); 113.36 (CN); 151.22 (C=N); 160.50 (COCH₃); 172.45 (C=O). — MS: $m/z = 253$ [M⁺].

C₁₁H₁₅N₃O₄ (253.3) Ber. C 52.17 H 5.97 N 16.59
Gef. C 52.28 H 5.89 N 16.87

2-(4-Cyan-5-methoxy-2-oxazolylamino)-3-methylpentansäure-methylester (8j): Ausb. 0.51 g (95%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2965$, 2940 (Schulter), 2880 cm⁻¹ (CH); 2225 (CN); 1735 (C=O); 1665 (Oxazol); 1605 (C=N, Oxazol). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.95$ (m₆, 6H, 2 CH₃); 1.30 (m₆, 2H, CH₂); 1.90 (m₆, 1H, CH); 3.77 (s, 3H, OCH₃); 4.13 (s, 3H, OCH₃); 4.23 (2 d, 1H, CHN); 5.28 (br. d, 1H, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.41$ (CH₃); 15.35 (CH₃); 24.84 (CH₂); 37.56 (CH); 52.24 (OCH₃); 59.79 (CHN); 60.00 (OCH₃); 86.21 (CCN); 113.36 (CN); 151.13 (C=N); 160.44 (COCH₃); 172.45 (C=O). — MS: $m/z = 267$ [M⁺].

C₁₂H₁₇N₃O₄ (267.3) Ber. C 53.93 H 6.41 N 15.72
Gef. C 53.93 H 6.40 N 15.59

F) 1,3-Dipolare Cycloaddition von Oxazol-Derivat 15 mit Acrylsäure-methylester (17) — Synthese des Pyrrolin-Derivats 18: Eine Lösung von 1.0 g (5.20 mmol) **15**¹⁾ in 15 ml Toluol wird mit 0.9 g (10.4 mmol) **17** versetzt. Man erhitzt 2 d auf 60°C. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel, chromatographiert [Dichlormethan/Ether (8:2), Kieselgel Woelm 0.063–0.200] und kristallisiert den Rückstand zweimal um [1. Diethylether/*n*-Pentan (1:1); 2. Diethylether].

2-Cyan-3,4-dihydro-5-(1-pyrrolidinyl)-2H-pyrrol-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (18): Ausb. 0.75 g (52%) farblose Kristalle,

Schmp. 91°C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2219$ cm⁻¹ (CN); 1749, 1730 (C=O); 1580 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.98$ (br. s, 4H, 2 CH₂); 3.23 (m₆, 2H, CH₂); 3.44 (br. s, 4H, 2 CH₂); 3.80 (s, 3H, OCH₃); 3.94 (s, 3H, OCH₃); 4.10 (dd, 1H, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.01$, 25.76, 47.47, 48.55 (4-Dihydropyrrol-CH₂); 34.57 (CH₂); 50.96 (CH); 52.89, 54.16 (2 OCH₃); 74.63 [C(CN)-(CO₂CH₃)]; 117.10 (CN); 168.22, 168.52, 169.68 (2 C=O bzw. C=N). — MS: $m/z = 279$ [M⁺].

C₁₃H₁₇N₃O₄ (279.3) Ber. C 55.91 H 6.14 N 15.05
Gef. C 55.67 H 6.25 N 14.89

Kristallstrukturanalyse von 18¹⁶⁾: Von einem farblosen, transparenten Kristall (0.45 × 0.35 × 0.35 mm) wurden die Zellparameter auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexen und die Intensitäten von 2963 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit einem Digital PDP 11/60 Computer mit dem Programmsystem SDP²³⁾. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden aus einer Differenz-Fourier-Analyse entnommen und mit fixierten Lageparametern isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 2, die Atomparameter in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül **18** mit der Benennung der Atome.

Tab. 2. Kristallographische Daten von **18**

Summenformel: C₁₃H₁₇O₄N₃, Molmasse: $M_r = 278.3$. — $a = 8.725(7)$, $b = 16.027(3)$, $c = 21.108(5)$ Å; $V = 2952(1)$ Å³; $Z = 8$; $d(\text{ber.}) = 1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: *Pbca* (Nr. 61)²⁴⁾. — Diffraktometer: CAD4 Enraf-Nonius. — Strahlung: Mo-K α ($\lambda = 0.71069$ Å); Monochromator: Graphit. — Meßmethode: $\omega/2\theta$ -Scan; Meßbereich: $2.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$. — Ausschnitt reziprokes Gitter: $h = 0-13$; $k = 0-19$; $l = 0-25$. — Anzahl gemessener Intensitäten: 2963; Anzahl unabhängiger Reflexe: 2963; Anzahl Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 743. — Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 0.88 \text{ cm}^{-1}$; keine Absorptionskorrektur. — Verhältnis von Parametern/ F_o : 0.245. — $R = 0.054$; $R_w = 0.053$, $w = 1/\sigma(F_o)^2 = [\sigma^2(I) + (0.04 \cdot F_o^2)]^{-1/2}$.

Tab. 3. Ortsparameter und isotrope äquivalente Temperaturkoeffizienten von **18**

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
O(1)	-0.0422(6)	0.0486(3)	0.3830(2)	6.9(1)
O(2)	0.0369(6)	0.1339(4)	0.4575(2)	7.9(2)
O(3)	0.5018(6)	0.0001(4)	0.3193(3)	7.4(1)
O(4)	0.3323(6)	-0.0403(3)	0.3917(2)	7.0(1)
N(1)	0.1456(6)	0.1970(3)	0.3297(2)	4.5(1)
N(2)	0.1711(6)	0.2406(3)	0.2264(2)	5.0(1)
N(3)	0.4135(8)	0.1675(5)	0.4429(3)	8.1(2)
C(1)	0.2202(8)	0.2323(5)	0.1611(3)	5.9(2)
C(2)	0.169(1)	0.3123(6)	0.1306(4)	8.6(3)
C(3)	0.067(2)	0.3492(7)	0.1727(5)	9.8(4)
C(4)	0.0875(9)	0.3180(4)	0.2373(4)	7.1(2)
C(5)	0.1948(7)	0.1859(4)	0.2721(3)	4.3(2)
C(6)	0.2837(8)	0.1073(4)	0.2600(3)	4.8(2)
C(7)	0.2482(8)	0.0565(4)	0.3190(3)	4.2(1)
C(8)	0.1915(7)	0.1247(4)	0.3673(3)	4.0(2)
C(9)	0.3158(9)	0.1482(4)	0.4111(3)	5.5(2)
C(10)	0.0496(9)	0.0960(4)	0.4030(3)	5.0(2)
C(11)	-0.112(1)	0.1163(7)	0.4905(4)	10.9(3)
C(12)	0.3781(8)	0.0033(4)	0.3423(3)	5.2(2)
C(13)	0.447(1)	-0.0939(5)	0.4202(4)	9.5(3)

G) Umsetzung mit Alkylalkoholen — Synthese der N-Cyanoxalimidsäurediester 20: 1.00 g (5.18 mmol) **1** werden bei Raumtemperatur in 50 ml Dichlormethan gelöst, und die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Man tropft 5.18 mmol **19a–d**, gelöst in 20 ml Di-

Tab. 4. Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **18**

O(1)–C(10)	1.182(7)	N(3)–C(9)	1.129(7)
O(2)–C(10)	1.304(7)	C(1)–C(2)	1.501(9)
O(2)–C(11)	1.499(7)	C(2)–C(3)	1.39(1)
O(3)–C(12)	1.185(7)	C(3)–C(4)	1.46(1)
O(4)–C(12)	1.318(7)	C(5)–C(6)	1.501(7)
O(4)–C(13)	1.449(7)	C(6)–C(7)	1.520(7)
N(1)–C(5)	1.302(6)	C(7)–C(8)	1.573(7)
N(1)–C(8)	1.460(6)	C(7)–C(12)	1.502(8)
N(2)–C(1)	1.449(6)	C(8)–C(9)	1.474(8)
N(2)–C(4)	1.458(7)	C(8)–C(10)	1.521(8)
N(2)–C(5)	1.319(6)		
C(10)–O(2)–C(11)	113.3(6)	C(6)–C(7)–C(12)	114.7(5)
C(12)–O(4)–C(13)	115.6(5)	C(8)–C(7)–C(12)	114.8(5)
C(5)–N(1)–C(8)	108.0(5)	N(1)–C(8)–C(7)	106.6(4)
C(1)–N(2)–C(4)	112.1(5)	N(1)–C(8)–C(9)	109.8(5)
C(1)–N(2)–C(5)	126.1(5)	N(1)–C(8)–C(10)	106.6(5)
C(4)–N(2)–C(5)	121.9(5)	C(7)–C(8)–C(9)	110.6(5)
N(2)–C(1)–C(2)	104.1(6)	C(7)–C(8)–C(10)	111.5(5)
C(1)–C(2)–C(3)	106.2(7)	C(9)–C(8)–C(10)	111.4(5)
C(2)–C(3)–C(4)	111.6(8)	N(3)–C(9)–C(8)	177.6(7)
N(2)–C(4)–C(3)	101.9(6)	O(1)–C(10)–O(2)	123.8(7)
N(1)–C(5)–N(2)	122.8(5)	O(1)–C(10)–C(8)	124.7(6)
N(1)–C(5)–C(6)	116.3(5)	O(2)–C(10)–C(8)	111.4(6)
N(2)–C(5)–C(6)	120.9(5)	O(3)–C(12)–O(4)	125.3(6)
C(5)–C(6)–C(7)	101.8(5)	O(3)–C(12)–C(7)	125.3(7)
C(6)–C(7)–C(8)	102.9(4)	O(4)–C(12)–C(7)	109.3(6)

chlormethan, zu und rührt bei unveränderter Temperatur 2 h. Anschließend filtriert man, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, nimmt den Rückstand mit Diethylether auf und filtriert erneut ab. Der Rückstand wird chromatographiert [Aceton/Diethylether (1:1), Kieselgel Woelm 0.063–0.200] oder umkristallisiert.

N-Cyanoxalimid säure-dimethylester (**20a**): Ausb. 0.70 g (96%) farblose Kristalle, Schmp. 55°C (Diethylether/*n*-Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010, 2960 cm⁻¹ (CH); 2200 (CN); 1745 (C=O); 1635 (C=N); 1350 (C–O–C). – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 281 nm (2.40). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.03 (s, 3H, OCH₃); 4.08 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 54.20 (OCH₃); 57.81 (OCH₃); 110.12 (CN); 155.25, 164.42 (C=N bzw. C=O). – MS: m/z = 142 [M⁺].

C₅H₆N₂O₃ (142.1) Ber. C 42.26 H 4.26 N 19.71
Gef. C 42.05 H 4.31 N 19.97

N-Cyanoxalimid säure-2-ethyl-1-methyldiester (**20b**): Ausb. 0.63 g (78%) farbloses Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2990, 2955 cm⁻¹ (CH); 2010 (CN); 1750 (C=O); 1630 (C=N); 1335 (C–O–C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.40 (t, 3H, OCH₂CH₃); 3.98 (s, 3H, OCH₃); 4.47 (q, 2H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]Aceton): δ = 13.68 (OCH₂CH₃); 54.33 (OCH₃); 68.52 (OCH₂CH₃); 111.24 (CN); 156.58, 165.05 (C=N bzw. C=O). – MS: m/z = 156 [M⁺].

C₆H₈N₂O₃ (156.1) Ber. C 46.16 H 5.16 N 17.94
Gef. C 45.77 H 5.32 N 18.05

N-Cyanoxalimid säure-1-methyl-2-propyldiester (**20c**): Ausb. 0.79 g (90%) farbloses Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 2950, 2895 cm⁻¹ (CH); 2230 (CN); 1760 (C=O); 1640 (C=N); 1335 (C–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 (t, 3H, CH₃); 2.78 (m, 2H, CH₂); 4.02 (s, 3H, OCH₃); 4.35 (t, 2H, OCH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (CH₃); 21.14 (CH₂); 54.17 (OCH₃); 73.40 (OCH₂); 110.52 (CN); 155.60, 164.31 (C=N bzw. C=O). – MS: m/z = 170 [M⁺]. C₇H₁₀N₂O₃ (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46
Gef. C 49.69 H 5.68 N 16.23

N-Cyanoxalimid säure-2-butyl-1-methyldiester (**20d**): Ausb. 0.86 g (90%) farbloses Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2930, 2870 cm⁻¹ (CH); 2215 (CN); 1760 (C=O); 1640 (C=N); 1345 (C–O–C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (t, 3H, CH₃); 1.65 (m, 4H, 2 CH₂); 4.02

(s, 3H, OCH₃); 4.40 (t, 2H, OCH₂). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.39 (CH₃); 18.74 (CH₂); 29.64 (CH₂); 54.14 (OCH₃); 71.76 (OCH₂); 110.49 (CN); 155.61, 164.31 (C=N bzw. C=O). – MS: m/z = 184 [M⁺].

C₈H₁₂N₂O₃ (184.2) Ber. C 52.17 H 6.57 N 15.21
Gef. C 52.18 H 6.30 N 15.02

H) Umsetzung mit Aminen – Synthese von *N*²-Cyanoxalamidinsäureestern **22**: 1.00 g (5.18 mmol) **1** werden bei Raumtemperatur in 50 ml Dichlormethan gelöst, und die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Man tropft 5.18 mmol **21a–e**, gelöst in 20 ml Dichlormethan, zu und rührt 1 h bei unveränderter Temperatur. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und kristallisiert den Rückstand um.

*N*²-Cyan-*N*¹-(4-ethylphenyl)oxalamidinsäure-methylester (**22a**): Ausb. 0.78 g (65%) beige Kristalle, Schmp. 127°C (Dichlormethan/Diethylether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2940, 2890 cm⁻¹ (CH); 2175 (CN); 1750 (C=O); 1620 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (t, 3H, CH₃); 2.63 (q, 2H, CH₂); 4.05 (s, 3H, OCH₃); 7.40 (dd, 4H, Ar-H); 9.02 (br. s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.25 (CH₃); 28.29 (CH₂); 54.49 (OCH₃); 113.87 (CN); 121.63, 128.41 (4 Ar-CH); 133.12, 143.32 (2 Ar-C); 152.03, 157.66 (C=N bzw. C=O). – MS: m/z = 231 [M⁺].

C₁₂H₁₃N₃O₂ (231.3) Ber. C 62.33 H 5.67 N 18.17
Gef. C 62.30 H 5.70 N 18.27

*N*²-Cyan-*N*¹-(4-methoxyphenyl)oxalamidinsäure-methylester (**22b**): Ausb. 0.52 g (43%) grünliche Kristalle, Schmp. 157°C (Dichlormethan/Diethylether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2840 cm⁻¹ (CH); 2165 (CN); 1750 (C=O); 1620 (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): δ = 3.80 (s, 3H, OCH₃); 4.02 (s, 3H, OCH₃); 7.38 (dd, 2H, Ar-H); 11.13 (br. s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 53.94 (OCH₃); 55.30 (OCH₃); 113.98 (Ar-CH); 114.41 (CN); 124.18 (Ar-CH); 129.21 (Ar-C); 154.92, 157.44, 158.17 (Ar-C, C=N bzw. C=O). – MS: m/z = 233 [M⁺].

C₁₁H₁₁N₃O₃ (233.2) Ber. C 56.65 H 4.75 N 18.02
Gef. C 56.85 H 4.83 N 18.30

*N*²-Cyan-*N*¹-[4-(ethoxycarbonyl)phenyl]oxalamidinsäure-methylester (**22c**): Ausb. 0.90 g (63%) farblose Kristalle, Schmp. 164°C (Dichlormethan/Diethylether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040, 2910, 2865 cm⁻¹ (CH); 2200 (CN); 1755 (C=O); 1715 (C=O); 1625 (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.32 (t, 3H, OCH₂CH₃); 4.03 (s, 3H, OCH₃); 4.33 (q, 2H, OCH₂CH₃); 8.00 (dd, 4H, Ar-H); 11.58 (br. s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 14.12 (OCH₂CH₃); 54.07 (OCH₃); 60.75 (OCH₂CH₃); 113.63 (CN); 122.18 (Ar-CH); 127.13 (Ar-C); 129.97 (Ar-CH); 140.46 (Ar-C); 155.82, 157.65 (C=N bzw. C=O); 164.97 (Ar-C=O). – MS: m/z = 275 [M⁺].

C₁₃H₁₃N₃O₄ (275.3) Ber. C 56.73 H 4.76 N 15.27
Gef. C 56.62 H 4.89 N 15.10

*N*²-Cyan-*N*¹-[2-(methoxycarbonyl)phenyl]oxalamidinsäure-methylester (**22d**): Ausb. 0.84 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 171°C (Zers.) (Dichlormethan/Diethylether). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2855 cm⁻¹ (CH); 2185 (CN); 1755 (C=O); 1690 (C=O); 1625 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.02 (s, 3H, OCH₃); 4.13 (s, 3H, OCH₃); 7.28 (t, 1H, Ar-H); 7.67 (t, 1H, Ar-H); 8.17 (d, 1H, Ar-H); 8.80 (d, 1H, Ar-H); 12.90 (br. s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 52.90 (OCH₃); 54.72 (OCH₃); 113.05 (CN); 117.09 (Ar-C); 121.38, 125.35, 131.33, 134.70 (Ar-CH); 138.32 (Ar-C); 152.08, 157.40 (C=N bzw. Amidin-C=O); 168.24 (Ar-C=O). – MS: m/z = 261 [M⁺].

C₁₂H₁₁N₃O₄ (261.2) Ber. C 55.17 H 4.24 N 16.09
Gef. C 54.96 H 4.27 N 16.41

N'-(1-Anthryl)-*N*²-cyanoxalamidinsäure-methylester (**22e**): Ausb. 1.06 g (67%) gelbe Kristalle, Schmp. 136°C (Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2210 cm⁻¹ (CN); 1740 (C=O); 1640 (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 (s, 3H, OCH₃); 4.43 (br. s, 1H, NH); 7.37–8.48 (m, 9H, Anthracen-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 54.34 (OCH₃); 111.05 (CN); 119.67, 123.92, 126.37, 126.72, 126.85, 128.04, 128.28, 128.34, 128.92, 130.26, 130.63, 131.30, 132.35, 133.11 (14 Anthracen-C); 142.93 (C=N); 160.12 (C=O). — MS (FD): m/z = 303 [M⁺].

C₁₈H₁₃N₃O₂ (303.3) Ber. C 71.28 H 4.32 N 13.85
Gef. C 71.00 H 4.61 N 13.57

I) *syn*- und *anti*-Cyan(cyanimino)essigsäure-methylester (**25**): 1.00 g (5.18 mmol) **1** werden bei Raumtemperatur in 15 ml Benzol gelöst, und die Lösung wird auf 60°C (Ölbadtemperatur) erwärmt. Die Bildung des Reaktionsproduktes zeigt sich durch eine intensiv gelbe Farbe der Lösung. **25** polymerisiert beim Versuch der Isolierung, so daß es in Lösung nachgewiesen werden. Alternativ kann die Thermolyse auch in siedendem Toluol, Acetonitril, Dichlormethan oder Chloroform durchgeführt wurde. — Honiggelbes Öl (nach Polymerisation beiges Pulver). — IR (Benzol): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2920, 2870 cm⁻¹ (CH); 2260, 2140 (2 CN); 1770 (C=O); 1710 (C=N). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 311 nm (1.85), 286 (2.24), 227 (6.44). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.10, 4.17 (2 s, OCH₃); Isomerenverhältnis *anti/syn* $\approx$ 80:20. — ¹³C-NMR (100.5 MHz, C₆D₆): δ = 53.65, 54.03 (OCH₃); 109.03, 109.45, 110.59, 112.38 (2 CN); 148.78, 150.22, 152.62, 156.07 (C=O bzw. C=N).

J) *Diels-Alder-Abfangreaktionen* — *Synthese der Addukte 26 und 27*: Eine Lösung von 1.00 g (5.18 mmol) **1** in 60 ml Dichlormethan rührt man 1 h bei Raumtemperatur (Stickstoff-Schutz). Man versetzt mit 7.5 mmol frisch destillierter Dien-Komponente, gelöst in 20 ml Dichlormethan, und rührt 16 h bei Raumtemperatur. Anschließend trennt man vom ungelösten Rückstand, entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert (Diethylether, Kieselgel Woelm 0.063–0.200). Man kristallisiert aus Diethylether/*n*-Hexan um.

1,2-Dicyan-1,2,3,6-tetrahydropyridin-2-carbonsäure-methylester (**26**): Für die Herstellung dieser Verbindung werden ca. 1.00 g (19.0 mmol) Butadien in eine –10°C kalte Lösung aus 1.00 g (5.18 mmol) **1** in 100 ml Dichlormethan kondensiert. Anschließend rührt man 16 h bei Raumtemperatur. — Ausb. 0.80 g (81%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2930, 2860 cm⁻¹ (CH); 2230 (CN); 1760 (C=O); 1440 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.88 (2 dd, 2H, CH₂CCO₂CH₃, beide Isomere); 3.98 (s, 3H, OCH₃, Isomer 1); 4.00 (s, 3H, OCH₃, Isomer 2); 4.06 (m, 2H, CH₂N, beide Isomere); 5.83 (m, 2H, 2 CH, beide Isomere); Isomerenverhältnis Isomer 1/Isomer 2 = 80:20. — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 32.75 (CH₂, beide Isomere); 47.33 (CH₂, beide Isomere); 54.17 (OCH₃, Isomer 2); 54.90 (OCH₃, Isomer 1); 58.77 (CCN, beide Isomere); 110.47 (CN, Isomer 2); 113.28 (CN, beide Isomere); 113.70 (CN, Isomer 1); 120.05 (CH, beide Isomere); 122.28 (CH, beide Isomere); 163.82 (C=O, beide Isomere). — MS: m/z = 191 [M⁺].

C₉H₉N₃O₂ (191.2) Ber. C 56.54 H 4.75 N 21.98
Gef. C 56.83 H 5.00 N 21.71

1,2-Dicyan-1,2,3,6-tetrahydro-4-methylpyridin-2-carbonsäure-methylester (**27**): Ausb. 0.65 g (61%) farblose Kristalle, Schmp. 40–41°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2920, 2860 cm⁻¹ (CH); 2220 (CN); 1770 (C=O); 1440 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (s, 3H, CH₃, Isomer 2); 1.79 (s, 3H, CH₃, Isomer 1); 2.75 (dd, 2H, CH₂CH, beide Isomere); 3.97 (s, 3H, OCH₃, Isomer 2); 3.98 (s, 3H, OCH₃, Isomer 1); 4.00 (dd, 2H, CH₂N, beide Isomere); 5.49 (dd, 1H, CH, beide Isomere); Isomerenverhältnis Isomer 1/Isomer 2 = 90:10. — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.84

(CH₃, Isomer 2); 22.67 (CH₃, Isomer 1); 32.86 (CH₂, Isomer 2); 36.97 (CH₂, Isomer 1); 47.36 (CH₂, Isomer 1); 50.42 (CH₂, Isomer 2); 54.84 (OCH₃, beide Isomere); 58.68 (CCN, Isomer 2); 59.15 (CCN, Isomer 1); 113.23 (CN, Isomer 2); 113.35, 113.72 (2 CN, Isomer 1); 113.87 (CN, Isomer 2); 114.45 (CH, Isomer 2); 115.89 (CH, Isomer 1); 128.46 (CCH₃, Isomer 1); 130.08 (CCH₃, Isomer 2); 163.81 (C=O, Isomer 1); 163.96 (C=O, Isomer 2). — MS: m/z = 205 [M⁺].

C₁₀H₁₁N₃O₂ (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48
Gef. C 58.81 H 5.48 N 20.38

CAS-Registry-Nummern

1: 82140-87-2 / **2a**: 78-81-9 / **2b**: 5813-64-9 / **2c**: 1502-03-0 / **2d**: 34698-41-4 / **2e**: 4795-29-3 / **2f**: 2038-57-5 / **2g**: 111-86-4 / **2h**: 919-30-2 / **2i**: 4070-48-8 / **2j**: 2577-46-0 / **2k**: 3081-24-1 / **2l**: 3082-77-7 / **2m**: 2788-84-3 / **2n**: 95-64-7 / **2o**: 90-04-0 / **2p**: 589-16-2 / **3a**: 130148-88-8 / **3b**: 130148-89-9 / **3c**: 130148-90-2 / **3f**: 130148-91-3 / **3m**: 130148-92-4 / **4a**: 130148-73-1 / **4b**: 130148-74-2 / **4c**: 130148-75-3 / **4d**: 130148-76-4 / **4e**: 130148-77-5 / **4f**: 130148-78-6 / **4i**: 130148-79-7 / **4j**: 130148-80-0 / **4k**: 130148-81-1 / **4l**: 130148-82-2 / **4m**: 130148-83-3 / **4n**: 130148-84-4 / **4o**: 130148-85-5 / **4p**: 130148-86-6 / **5a**: 130148-94-6 / **5b**: 130148-96-8 / **5c**: 130148-98-0 / **5d**: 130149-00-7 / **5e**: 130149-02-9 / **5f**: 130149-04-1 / **5i**: 130149-06-3 / **5j**: 130149-08-5 / **5k**: 130149-10-9 / **5l**: 130149-12-1 / **5m**: 130149-14-3 / **5n**: 130149-16-5 / **5o**: 130149-18-7 / **5p**: 130149-20-1 / **6a**: 130148-93-5 / **6b**: 130148-95-7 / **6c**: 130148-97-9 / **6d**: 130148-99-1 / **6e**: 130149-01-8 / **6f**: 130149-03-0 / **6i**: 130149-05-2 / **6j**: 130149-07-4 / **6k**: 130149-09-6 / **6l**: 130149-11-0 / **6m**: 130149-13-2 / **6n**: 130149-15-4 / **6o**: 130149-17-6 / **6p**: 130149-19-8 / **8f**: 130149-24-5 / **8g**: 130149-25-6 / **8h**: 130149-26-7 / **8i**: 130149-27-8 / **8j**: 130149-28-9 / **9a**: 130149-41-6 / **9b**: 130148-87-7 / **10a**: 130196-41-7 / **10b**: 130149-22-3 / **11a**: 130149-23-4 / **11b**: 130149-21-2 / **15**: 122761-33-5 / **17**: 96-33-3 / **18**: 130149-29-0 / **20a**: 82523-13-5 / **20b**: 130149-30-3 / **20c**: 130149-31-4 / **20d**: 130149-32-5 / **21b**: 104-94-9 / **21c**: 94-09-7 / **21d**: 134-20-3 / **21e**: 610-49-1 / **22a**: 130149-33-6 / **22b**: 130149-34-7 / **22c**: 130149-35-8 / **22d**: 130149-36-9 / **22e**: 130149-37-0 / **25** (*anti*-Isomer): 130149-42-7 / **25** (*syn*-Isomer): 130149-38-1 / **26**: 130149-39-2 / **27**: 130149-40-5 / 3,3-Dichlor-2-cyanacrylsäure-methylester: 13063-44-0 / Butadien: 106-99-0

¹⁾ IX. Mitteilung: R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 115.

²⁾ Übersichten: ^{2a)} R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947; ^{2b)} M. Tisler, *Synthesis* **1973**, 123; ^{2c)} R. N. Butler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **21** (1977) 323.

³⁾ E. Lieber, R. L. Minnis, Jr., C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* **65** (1965) 377.

⁴⁾ A. Holm, *Adv. Heterocycl. Chem.* **20** (1976) 145; E. Lieber, C. N. Pillai, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1054; E. Lieber, J. Ramachandran, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 101.

⁵⁾ W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **98** (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 383; W. E. Hull, M. Künstlinger, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 924; R. Neidlein, E. Heukelbach, *Angew. Chem.* **78** (1966) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 520; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **72** (1960) 359.

⁶⁾ H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **99** (1987) 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 504; H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 301; H. Bock, R. Dammel, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4427; A. Hassner, N. H. Wiegand, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3176; T. Yamabe, M. Kaminoyama, T. Minato, K. Hori, K. Isomura, H. Taniguchi, *Tetrahedron* **40** (1984) 2095; L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3668; G. L'abbé, *Angew. Chem.* **87** (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 775.

⁷⁾ Wird anstelle der Bezeichnung „Azido-Tetrazolo-Isomerisierung“ ^{2b)} verwendet.

^{8a)} R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, U. Wirth, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2003. — ^{8b)} R. W. Saalfrank, U. Wirth, C.-J. Lurz, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 4356. — ^{8c)} H. Zimmermann, M. Gomm, U. Wirth, M. Fischer, C.-J. Lurz, R. W. Saalfrank, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46** (1990) 476. — ^{8d)} M. Henriot, M. Hountekie, B. Techy, R. Touillaux, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980)

- 223; C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 940.
- ⁹⁾ ^{9a)} R. W. Saalfrank, M. Fischer, U. Wirth, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1160. — ^{9b)} R. W. Saalfrank, U. Wirth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 519. — ^{9c)} R. W. Saalfrank, U. Wirth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 969.
- ¹⁰⁾ Die (unsystematische) Numerierung der Verbindungen **4**, **6**, **7**, **12** und **13** dient ausschließlich der mechanistischen Interpretation.
- ¹¹⁾ Die Vinylazide **4** und **9** liegen wahrscheinlich als (*E*)-Isomere vor (vgl. dazu Lit. ^{9a,d)}).
- ¹²⁾ Vinylazide mit R₂N-Gruppen in der 4-Position sind nicht zum 1,5'-Ringschluß befähigt und reagieren somit im Sinne einer 3,5-Cyclisierung (vgl. dazu Lit. ^{1,8a,b)}).
- ¹³⁾ Vgl. dazu: R. T. Chakrasali, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis* **1988**, 453; H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1285.
- ¹⁴⁾ G. L'abbé, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 627; D. J. Anderson, A. Hassner, *Synthesis* **1975**, 483.
- ¹⁵⁾ T. Ibata, Y. Isogami, H. Tamura, *Chem. Lett.* **1988**, 1551. — *Anmerkung bei der Korrektur* (8. Dezember 1990): Gegenwärtig kann der von Hassner diskutierte Mechanismus nicht ausgeschlossen werden; A. Hassner, B. Fischer, *Tetrahedron* **45** (1989) 3535.
- ¹⁶⁾ Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1 EW, United Kingdom.
- ¹⁷⁾ A. Gazit, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 679.
- ¹⁸⁾ G. Smolinsky, C. H. Pryde, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2411.
- ¹⁹⁾ R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **94** (1982) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 287; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 660.
- ²⁰⁾ S. Hoz, D. Speizman, *Tetrahedron Lett.* **50** (1979) 4855.
- ²¹⁾ M. Ramezani, A. Buyle Padias, F. D. Saeva, H. K. Hall, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 1768.
- ²²⁾ Privatmitteilung: P. v. R. Schleyer, Universität Erlangen-Nürnberg.
- ²³⁾ B. A. Frenz, *Enraf-Nonius Structure Determination Package; SDP Users Guide, Version 1985*, College Station, Texas, U.S.A., and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands. — C. K. Johnson, *ORTEP-Report*, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- ²⁴⁾ *International Tables for Crystallography*, Bd. A, D. Reidel, Dordrecht 1989.

[252/90]