

Blausäure-N-methylid: Darstellung, spektroskopische Eigenschaften und seine Beziehung zu anderen C_2H_3N -Isomeren*

Günther Maier^a, Christiane Schmidt^a, Hans Peter Reisenauer^a, Edgar Endlein^a, Dieter Becker^a, Jürgen Eckwert^a, B. Andes Hess, Jr.^b und Lawrence J. Schaad^b

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a, Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen, F.R.G.

Department of Chemistry, Vanderbilt University^b, Nashville, Tennessee 37235, USA

Eingegangen am 15. Juni 1993

Key Words: Matrix isolation / Calculations, ab initio / Flash pyrolysis / Photochemistry / Hydrogen cyanide N-methylide

Hydrogen Cyanide N-Methylide: Preparation, Spectroscopic Identification, and Its Relationship to Other C_2H_3N Isomers

With the intention of isolating $1H$ -azirene (**8**) we studied several precursors which should offer an entry into the C_2H_3N potential energy hypersurface. It was found that in addition to the known isomers **1**, **2**, **3**, and **6** hydrogen cyanide N-methylide (**5**) – and probably aminoacetylene (**4**) – can be detected in an argon matrix at 10 K. No spectroscopic evidence for the

formation of $1H$ -azirene (**8**) was found. In other words, the first six members **1**–**6** are now all identified. The elucidation of the structure of the new C_2H_3N species is based on the comparison of the observed IR spectra with those calculated by ab initio methods.

Von allen C_2H_3N -Isomeren ist Acetonitril (**1**) am längsten bekannt. Auch Methylisonitril (**2**)^[1] und Ketenimin (**3**)^[2] sind schon vor rund dreißig Jahren experimentell nachgewiesen worden. $2H$ -Aziren (**6**) wurde 1977 zum ersten Mal von Ford^[3] bei der Pyrolyse von Vinylazid entdeckt und inzwischen mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden^[4] zweifelsfrei charakterisiert.

Ab-initio-Berechnungen^[5] über die energetischen Verhältnisse der gesamten C_2H_3N -Familie ermöglichen eine Abschätzung der Existenzfähigkeit der verschiedenen Isomeren (Schema 1).

Neue Zielmoleküle

Aminoacetylen (**4**) ist auf der Energiehyperfläche 40.9 kcal/mol über Acetonitril (**1**) angesiedelt und inzwischen durch sein Massenspektrum^[6a] identifiziert. Wentrup^[6b] beansprucht, **4** in einer Matrix gefaßt zu haben.

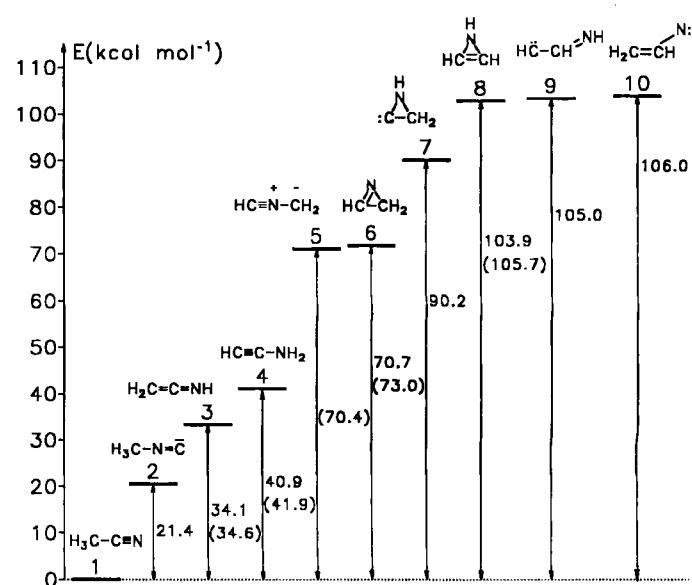
Nochmals ca. 30 kcal/mol energiereicher ist *Blausäure-N-methylid* (**5**), dessen Isolierung in einer Argon-Matrix bei 10 K in vorliegender Arbeit beschrieben wird. Unser Interesse an **5** ist im Zusammenhang mit Versuchen zur Matrix-Iisolierung von anderen Yliden, z. B. Thioformaldehyd-S-methylid^[7], zu sehen, wobei unser Bemühen vor allem auf die unsubstituierten Grundkörper gerichtet ist. Für die Chance einer erfolgreichen Darstellung von Nitrilylid **5** spricht, daß das energetisch vergleichbare $2H$ -Aziren (**6**) relativ leicht zugänglich ist^[4].

Zwischen $2H$ -Aziren (**6**) und $1H$ -Aziren (**8**) besteht eine Energiedifferenz von 33.2 kcal/mol, die das Scheitern aller bisher durchgeführten Versuche zum Nachweis von $1H$ -Verbindung **8** erklären kann. Rees et al.^[8] konnten immerhin substituierte $1H$ -Azirene als kurzlebige Zwischenprodukte

wahrscheinlich machen: Bei der Stickstoff-Abspaltung aus ungleich substituierten 1,2,3-Triazolen war jeweils das gleiche Produktgemisch entstanden.

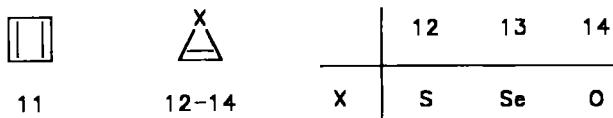
Der energetische Unterschied zwischen $1H$ -Aziren (**8**) und den Elektronenmangel-Verbindungen Iminocarben **9** und Vinylnitren (**10**) beträgt nur ca. 1 kcal/mol. Das heterocyclische Carben **7** sollte 13.7 kcal/mol unter $1H$ -Aziren (**8**) auf der Energiehyperfläche zu finden sein und ist ebenfalls bis heute unbekannt.

Schema 1. Relative Energien [6-31G^[5a] (4-31G^[5c])] der C_2H_3N -Isomeren



Insgesamt läßt sich folgern, daß von den unbekannten C_2H_3N -Isomeren $1H$ -Aziren (**8**) vermutlich nur äußerst schwierig, Ylid **5** dagegen sehr viel leichter experimentell zugänglich sein dürfte.

Die Instabilität von **8** wird zum einen durch die in dem heterocyclischen Dreiring herrschende Ringspannung verursacht, zum anderen liegt sie in der elektronischen Struktur der Verbindung. Diese erinnert an die cyclische Anordnung der vier π -Elektronen in Cyclobutadien (**11**), welches in einer Argon-Matrix bei 10 K stabilisiert und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte^[9].



Von den „antiaromatischen“ Dreiring-Heterocyclen sind bisher nur Thiiren (**12**) und Seleniren (**13**) bekannt. Krantz und Laurenz^[10] erhielten sie 1977 bei der Belichtung von Thia- bzw. Selenadiazol in einer Argon-Matrix bei 8 K. Markierungsexperimente bestätigten die angenommene Struktur. Im Falle von **12** war der Vergleich des experimentellen mit dem berechneten^[11] IR-Spektrum eine zusätzliche Stütze.

Der erste Hinweis auf das intermediäre Auftreten eines Oxiren ergab sich bei der von Strausz et al.^[12b] durchgeführten Photolyse von ^{13}C -markierten α -Diazoketonen. Tanigaki und Ebbesen^[12c] postulierten ein benzokondensiertes Oxiren als Zwischenprodukt bei der Laser-Blitzphotolyse eines α -Diazoketons. Oxiren (**14**) selbst oder ein einfach substituiertes Derivat als Produkte der Photospaltung von α -Diazoketonen konnten bis heute mit Hilfe der Matrix-Isolationstechnik noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Diese Aussage gilt unseres Erachtens auch für eine kürzlich erschienene Arbeit von Bodot et al.^[12d]. Die dort getroffene Zuordnung einer Bande bei 2128 cm^{-1} zu perdeuteriertem Dimethyloxiren (Xe-Matrix) hat zur Voraussetzung, daß die Intensität dieser IR-Absorption der von Dimethylketen (mehrere Banden im Bereich 2110 – 2130 cm^{-1}) entspricht. Solange entsprechende Rechnungen nicht vorliegen, erscheint uns dieser Schluß sehr gewagt.

In Anlehnung an die erfolgreiche Darstellung von Cyclobutadien (**11**) hatten auch wir schon früher versucht, Oxiren (**14**) oder sein Dimethyl-Derivat aus den entsprechenden Diazoketonen^[13a] oder durch photochemische Cycloreversion geeigneter Oxirane^[13b] zu erhalten, aber ohne Erfolg.

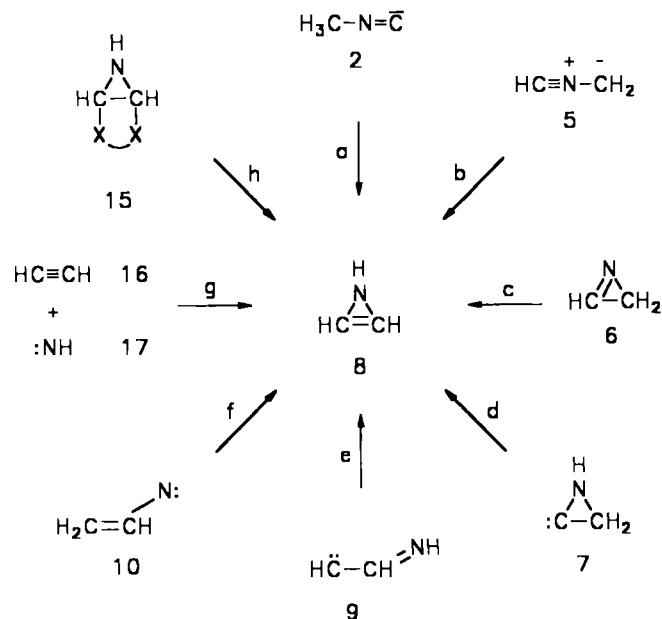
In Kenntnis der Fehlschläge bei unseren Bemühungen um Oxiren (**14**) erschien es verwegener, die Matrix-Isolation von $1H$ -Aziren (**8**) zu versuchen. Nichtsdestoweniger, oder gerade deshalb, stand dieses Ziel am Anfang unserer „Wanderung auf der C_2H_3N -Hyperfläche“.

Mögliche Wege zu $1H$ -Aziren (**8**)

Für eine Synthese von **8** gibt es verschiedene Möglichkeiten; einige sind nachstehend aufgeführt.

Wege a und b: Jede Vorstufe mit einem C–N–C-Grundgerüst bietet sich prinzipiell zur Synthese von $1H$ -Aziren (**8**) an.

Von den offenkettigen C_2H_3N -Isomeren sind dies Methylisonitril (**2**) und das bis jetzt unbekannte Blausäure- N -methylid (**5**). Eine Bildung von **8** aus den Isomeren **1**, **3** und **4** mit einer C–C–N-Kette ist nicht zu erwarten.



Weg c: Die Tautomerisierung von $2H$ -Aziren (**6**) zu **8** widerspricht chemischer Erfahrung^[8] und kann daher nicht ohne weiteres erwartet werden. Ein Vorteil wäre, daß **6** via Vinylnitren (**10**) leicht aus Vinylazid^[4] erhalten werden kann.

Weg d: Die Erzeugung von Aziranylen **7** könnte z.B. aus Meldrumsäure-, Norbornadien- oder Pyrazolindion-Derivaten^[14] gelingen. Versuche, auf analoge Weise Oxirene zu erhalten, hatten in den beiden ersten Fällen allerdings nur zu Keten^[12a,b] geführt.

Weg e: Der Ringschluß von α -Iminocarben **9** sollte ein idealer Reaktionspfad zu **8** sein. Als Edukt für **9** pyrolysierte Bock^[4a,b,d,e] 1,2,3-Triazol und fand in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen $2H$ -Aziren (**6**) bzw. Acetonitril (**1**), die durch ihre PE-Spektren identifiziert wurden.

Weg f: Eine Einschiebung des Nitren-Stickstoffs in **10** unter direkter Ausbildung von $1H$ -Aziren (**8**) wäre eine Überraschung. Der Ringschluß zu **6** ist bevorzugt^[3].

Weg g: Jacox und Milligan^[2a] unternahmen 1963 den Versuch, das unsubstituierte Nitren (**17**) an Acetylen (**16**) zu addieren. Sie belichteten eine Mischung von HN_3 und Acetylen in einer Argon-Matrix bei 4 K, stellten aber lediglich die Bildung von Ketenimin (**3**) fest. Bei der Untersuchung der Reaktion von HN_3 mit Acetylen in der Gasphase konnte Kodama^[15] nur eine Fragmentierung der C_2H_3N -Spezies beobachten. Aus der Zusammensetzung der Produkte folgerte er jedoch, daß die Primärreaktion $1H$ -Aziren (**8**) und Ammonoacetylen (**4**) liefert hatte.

Umsetzungen substituierter Nitrene mit Acetylenen^[16a–c] erbrachten allenfalls indirekte Hinweise auf $1H$ -Aziren-Derivate.

Weg h: Eine prinzipiell andere Route zu **8** besteht in der β -Eliminierung bei geeignet substituierten Aziridinen **15**. Dabei sind insbesondere jene Moleküle vielversprechend,

bei denen konzertierte Cycloreversionen, z.B. unter Abspaltung eines Aromaten, erfolgen können.

Rechnungen

Um die neuen Zielmoleküle zweifelsfrei identifizieren zu können, war es notwendig, ihre Erwartungs-IR-Spektren zu kennen. Für alle Berechnungen wurde das Programm CADPAC^[17a] benutzt. Die Strukturen minimaler Energie und die Übergangsstrukturen wurden durch die Suche nach Punkten auf der Potentialfläche gefunden, bei denen der Gradient gleich Null ist. Für jedes Extremum wurde die Matrix der zweiten Ableitungen der Energie nach kartesischen Koordinaten berechnet und diagonalisiert, um die Extrema auf Minima (kein negativer Eigenwert) oder Übergangsstrukturen (ein negativer Eigenwert) zu untersuchen. Aus den Eigenwerten und Eigenvektoren dieser Matrix wurden auch die Eigenschwingungen und -frequenzen erhalten. Die integrierten Absorptionsintensitäten im Infrarotbereich, jeweils relativ zur intensivsten Bande, wurden aus den Ableitungen der elektrischen Dipolmomente mittels der Harmonizitätsnäherung berechnet.

Die Strukturen 4, 5 und 6 sowie deren theoretische Infrarotspektren, die in den Abbildungen 1, 2 und 4 zu sehen sind, wurden auf RMP2/6-31G*-Niveau mit einem SCS-40-Computer berechnet. Die in Abb. 6 und Tab. 10 aufgeführten Strukturen und Energien, einschließlich jener von 5, wurden mit einem VAX 6620-Computer auf RHF/6-31G*-Niveau berechnet. Die Mullikensche Populationsanalyse der RHF/6-31G*-Wellenfunktion von 5 ergibt Ladungen von -0.21 e am Methylenkohlenstoff, von -0.24 e am Stickstoff, von -0.11 e am Methinkohlenstoff, von 0.20 e an den Methylenwasserstoffatomen sowie von 0.17 e am Methinwasserstoffatom. Diese Ladungsverteilung stimmt weder mit den beiden Grenzstrukturen von 5 noch mit einer Kombination beider gut überein. Natürlich schließen die Resonanzstrukturen keine Induktionseffekte ein, und gewöhnlich wird bei einer Mullikenschen Populationsanalyse solch eine Verringerung der Ladungsdichte am Wasserstoffatom durch Elemente der ersten Reihe gefunden^[17b]. Andererseits weist die optimierte RHF/6-31G*-Geometrie von 5 (Abb. 6) der zweiten Resonanzstruktur eine größere Bedeutung zu: Die C—N-Bindungslängen sind nahezu gleich, der H—C—H-Winkel beträgt 120° und der H—C(Methin)—N-Winkel 111° .



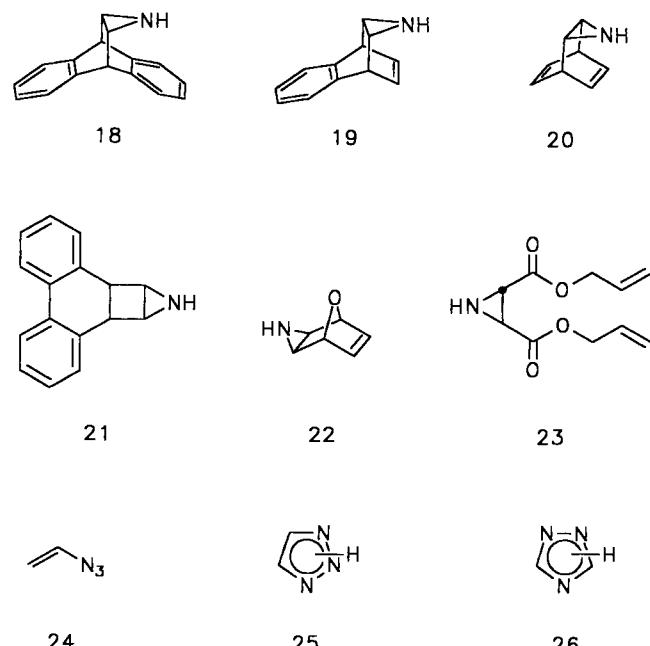
Die berechnete Ladungsverteilung gibt ebensowenig eine befriedigende Antwort auf die Regioselektivität von Nitrilyliden – in den meisten Fällen greift das Nitril-Kohlenstoffatom am positivierten C-Atom des Dipolarophils an^[18] – wie frühere störungstheoretische Betrachtungen^[19].

Auswahl der Startmoleküle

Für die oben genannte Synchron-Eliminierung unter direkter Bildung von 1*H*-Aziren (8) (Weg h) bieten sich die

Verbindungen 18–22 an. Ihre Fragmentierung wurde mit Hilfe der Matrix-Isolations-Technik untersucht.

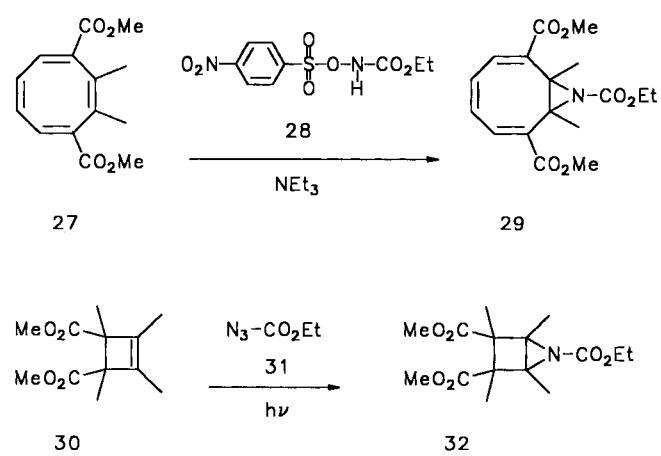
Eine andere gute Abgangsgruppe X ist z.B. CO₂, so daß auch Diallylester 23 einen potentiellen Vorläufer für C₂H₃N-Isomere darstellen sollte. Hierbei ist davon auszugehen, daß die radikalische Abspaltung der beiden Reste stufenweise erfolgt. Auch diese Möglichkeit wurde geprüft.



Einen besonders guten Einstieg verheißen außer Vinylazid (24) die beiden Triazole 25 und 26. Unter Abspaltung von Stickstoff sollte man zu den Zwischenstufen 5, 9 oder 10 gelangen. Dementsprechend wurden 24–26 in die matrixspektroskopische Studie einbezogen.

Darstellung der Startmoleküle

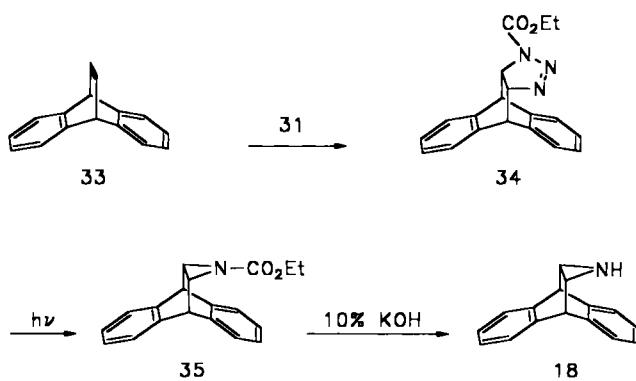
Offenkundigster Weg für die Synthese der Eduktmoleküle 18–22 ist die Addition von (Ethoxycarbonyl)nitren an das entsprechende Olefin. Das Nitren wird dabei entweder durch α -Eliminierung von *N*-(*p*-Nitrophenylsulfonyloxy)urethan (28) mit Hilfe einer Base (z.B. Triethylamin)^[20a] oder durch Thermolyse oder Photolyse von Azidoameisensä-



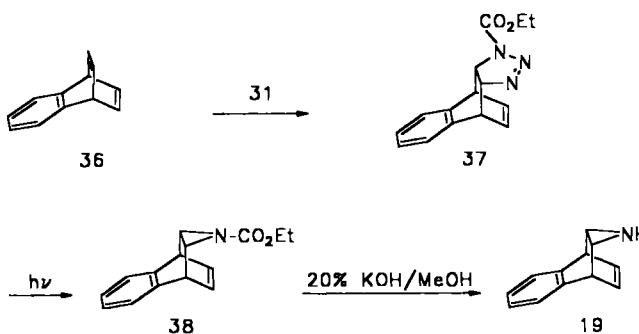
reester **31**^[20b] erzeugt. Beispiele für diese Varianten sind die Bildung von **29** aus **27**^[21] oder von **32** aus **30**. Diese Reaktionen wurden von uns durchgeführt, um in Analogie zur Darstellung von Tetramethylcyclobutadien via überbrückte Bicyclooctadien^[22]- oder Diazabicyclooctadien^[23]-Derivate zum Dimethyl-1*H*-aziren zu kommen. Diese Versuche scheiterten jedoch.

Die Addition von (Ethoxycarbonyl)nitren erwies sich auch bei der Darstellung der Aziren-Vorstufen **18**–**20** als schwieriger Weg. Besser war die primäre Addition von Azidoameisensäureester **31** zum Triazolin-Derivat^[24], gefolgt von einer photochemischen Stickstoffabspaltung und anschließende Hydrolyse des gebildeten Aziridinylcarbamats mit methanolischer Kalilauge.

Dibenzobarrelen **33**^[25] ergibt bei der Reaktion mit Azidoameisensäure-ethylester (**31**) das Addukt **34**. Analoge Triazoline entstehen, wenn **33** mit Azidoameisensäure-methylester oder Tosylazid umgesetzt wird. Bei der thermischen Deazotierung von **34** werden neben dem gewünschten Aziridinderivat **35** drei weitere Produkte gebildet. Deshalb ist es von Vorteil, die Stickstoffabspaltung photochemisch zu bewirken, denn bei der Bestrahlung (254 nm) werden keine Nebenprodukte gefunden. Röhren von **35** in 10proz. Kalilauge liefert schließlich das Zielmolekül **18** in farblosen Kristallen.

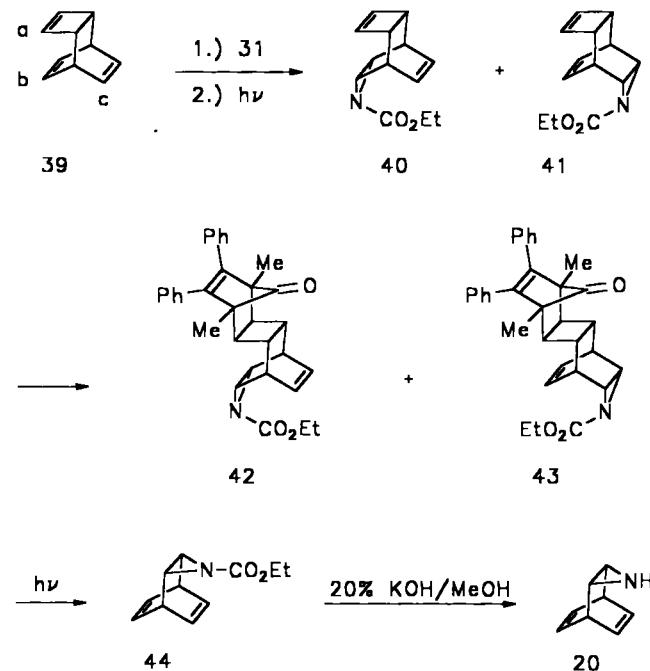


Auf gleichem Wege ist auch aus Monobenzobarrelen **36**^[26] das Triazolin **37** zugänglich. Dabei darf die Temperatur 40°C nicht überschritten werden, weil sonst bereits eine Cycloreversion von **37** in Naphthalin und den Triazol-1-carbonsäure-ethylester eintritt. Die photochemische Stickstoff-Eliminierung verläuft glatt und schnell. Die für das kristalline, farblose Produkt angegebene Struktur **38**, mit der *exo*-Stellung des Aziridinringes relativ zum Benzolrest, wird



durch NOE-Experimente belegt. Beim Einstrahlen in die Resonanzfrequenz der Aziridin-Ring-Protonen beobachtet man nur eine Intensitätszunahme der Signale der Brückenkopf-, aber nicht der vinylichen Protonen. Die Hydrolyse von Carbamat **38** ist mit 20proz. alkalischer Methanolösung möglich. Man isoliert das gewünschte Aziridin als farbloses Öl.

Der Aufwand für die Synthese von Barrenen-Derivat **20** ist höher. Am besten geht man von dem Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **39**^[27] aus. Versetzt man diesen bei 40°C mit Azidoester **31**, lässt sich im NMR-Spektrum eine Vielzahl neuer Signale beobachten, die den erwarteten stereoisomeren Triazolinestern zuzuordnen sind. Nach Belichten und Trennen über DC-Platten erhält man ein Gemisch zweier Substanzen. Zur Gewinnung der reinen Komponenten ist eine nochmalige HPLC-Trennung erforderlich. Die Konstitution der beiden Aziridin-Derivate **40** und **41** folgt aus der Lage der Signale der olefinischen Protonen im NMR-Spektrum. Nimmt man den Kohlenwasserstoff **39** als Referenz, erkennt man den Einfluß der magnetischen Anisotropie durch den Aziridinring. Signale von Protonen in der Ebene des Dreirings werden zu tiefem, solche über der Ringebene zu hohem Feld verschoben (Tab. 1). In siedendem Benzol reagieren die Urethane **40** und **41** mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on^[28] zu den Addukten **42** und **43**. Diese spalten bei Belichtung (254 nm) zunächst CO und anschließend 1,4-Dimethyl-2,3-diphenylbenzol unter Entstehung von Carbamat **44** ab. Hydrolyse mittels methanolischer KOH-Lösung gibt schließlich den unsubstituierten Grundkörper **20** (farbloses Öl).

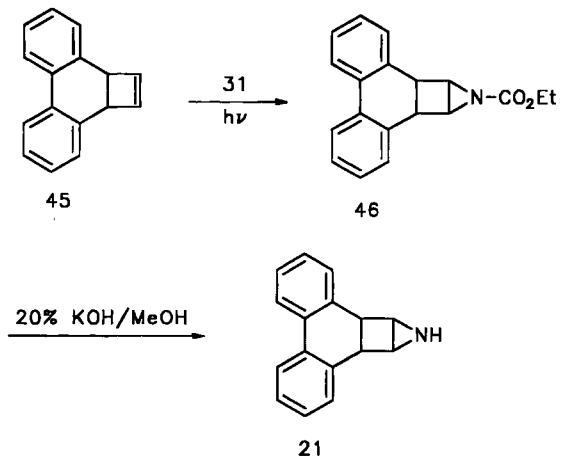


Auch Cyclobutaphenanthren **45**, hergestellt durch photochemische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Phenanthren^[29], anschließende Hydrolyse zur Dicarbonsäure und deren oxidative Bisdecarboxylierung nach der Methode von Paquette^[30], lässt sich in das zugehörige Azi-

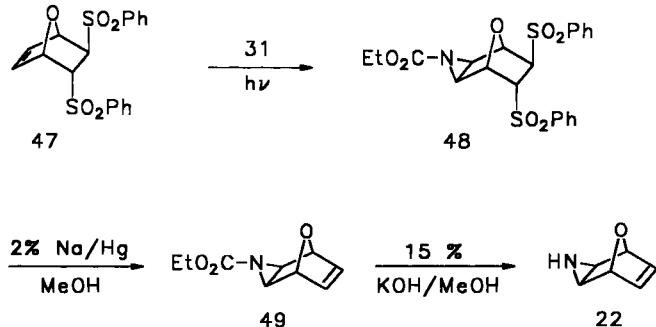
Tab. 1. Chemische Verschiebungen der olefinischen Protonen a, b und c in **39**, **40** und **41**

	39	40	41
H(a), s	6.10	6.35	5.90
H(b), m	6.05	—	5.60
H(c), m	6.40	5.95	—

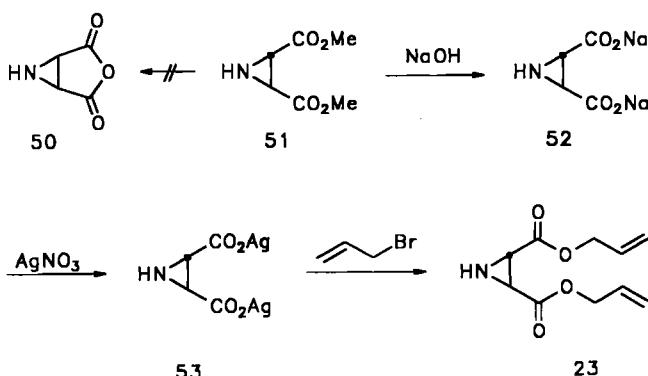
ridin **21** überführen. Hier versagt aber die 1,3-dipolare Cycloaddition von Azidoameisensäureester **31**. Vielmehr muß in diesem Falle das (Ethoxycarbonyl)nitren durch Bestrahlung von **31** in situ erzeugt werden. Dieses reagiert dann mit **45** zum Urethan **46**. Durch Hydrolyse unter den gängigen Bedingungen erhält man dann farbloses, kristallines Endprodukt **21**.



Angesichts der Tatsache, daß Furanaddukte von Olefinen eine besondere Neigung zu einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zeigen, haben wir auch Tricyclus **22** synthetisiert. Bei der Reaktion von **47**^[31] mit Azidoester **31** darf man Raumtemperatur nicht überschreiten, weil sonst eine Rückspaltung in Furan und das Bis(phenylsulfonyl)ethen stattfindet. Das entsprechende Triazolin-Derivat bildet sich bei 25°C nur sehr langsam, deshalb ist es effektiver, direkt das Nitren an **47** zu addieren. Bei der Bestrahlung (254 nm) von **31** in Gegenwart von **47** entsteht Addukt **48**, wobei das Kopplungsmuster der Protonen im NMR-Spektrum die angegebene Stereochemie belegt. Reduktive Entfernung der Sulfonylgruppen^[31] ergibt das Olefin **49**, welches schließlich durch Hydrolyse in das Aziridin **22** übergeführt werden kann.



trans-Aziridindicarbonsäureester **51** sollte ursprünglich als Edukt für das noch unbekannte Aziridindicarbonsäureanhydrid (**50**) dienen. Von diesem war zu erwarten, daß es analog der Darstellung von Cyclobutadien aus Cyclobutendicarbonsäureanhydrid^[19c] bei Bestrahlung 1*H*-Aziren (**8**) geben könnte. Diese Idee hat sich nicht verwirklichen lassen, denn bei der alkalischen Hydrolyse von **51**^[32] läßt sich zwar das Natriumsalz **52**, nicht aber die zugehörige freie Säure isolieren. Über das Disilbersalz **53** ist es jedoch gelungen, den *trans*-Diallylester **23**, eine ganz andersartige Vorstufe für Aziren **8**, in die Hand zu bekommen.



Matrix-Untersuchungen

Vorläufer **18**–**23**

Die Belichtung der Startmoleküle **18**–**23** in einer Argon-Matrix bei 10 K führte nicht zu den erhofften Fragmentierungen. Hingegen konnte bei der Blitzpyrolyse von **18**, **19** und **21** eine Spaltung in den Aromaten und C₂H₅N-Isomere beobachtet werden. Dabei ergaben die IR-Spektren der sofort nach Verlassen der Pyrolysezone zusammen mit Argon bei 10 K isolierten Produkte keinen Hinweis auf die Bildung von 1*H*-Aziren (**8**). Als Hilfe bei der Suche nach dieser Spezies diente dabei das berechnete IR-Spektrum (Tab. 2).

Detektierbar waren dagegen, neben den Absorptionen der abgespaltenen Aromaten, die Banden von Ketenimin (**3**), Acetonitril (**1**), 2*H*-Aziren (**6**) und einer neuen Spezies, die – wie weiter unten gezeigt wird – das bisher unbekannte Blausäure-N-methylid (**5**) sein mußte (Tab. 3).

Tab. 2. Berechnetes IR-Spektrum von 1*H*-Aziren (**8**) [cm⁻¹]

Sym.	SCF/6-31G*		MP2/6-31G*	
	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.
A'	691	1.00	533	1.00
A''	713	0.06	552	0.03
A''	891	0.10	704	0.09
A'	1008	0.30	912	0.29
A''	1108	0.16	990	0.20
A'	1196	0.16	1104	0.01
A''	1285	0.54	1183	0.53
A'	1506	0.22	1416	0.20
A'	1955	0.07	1774	0.05
A''	3500	0.13	3358	0.14
A'	3568	0.01	3415	0.02
A'	3603	0.34	3343	0.35

Tab. 3. Pyrolyse der C_2H_3N -Vorläufer 18–23; die Matrix-isolierten Isomeren sind nach abnehmender Konzentration geordnet

Edukt	Pyrolyse-temp. [°C]	Spaltprodukte	C_2H_3N -Isomere
18	950	Anthracen	3, 5
19	800	Naphthalin	3, 1, 6
20	800	kein Benzol	—
21	800	Phenanthren	3, 5
22	800	kein Furan	—
23	800	Allylradikale, CO_2	5

Zwei Vorläufer, nämlich 20 und 22, wichen vom erwarteten Reaktionsverlauf ab. Blitzthermolyse von 20 führte nicht zur erwarteten Cycloreversion zu Benzol und einem C_2H_3N -Isomeren, sondern man registrierte neben Tropiliden als einziges definiertes Fragment Blausäure. Das heißt, 20 unterliegt zunächst einer Umlagerung — vermutlich zum Imin von 7-Formyltropiliden — welches dann in Blausäure und Tropiliden zerfällt.

Auch das Furan-1H-Aziren-Addukt 22 ging nicht die erhoffte Retro-Diels-Alder-Reaktion ein. Thermische Anregung eröffnete einen ganz anderen Reaktionskanal, der in Formaldehyd und Pyridin mündete.

Diallylester 23 spaltete bei der Pyrolyse dagegen, wie geplant, Kohlendioxid und Allyl-Radikale ab. Als einziges C_2H_3N -Isomeres ließ sich dabei eine Spur an Ylid 5 nachweisen.

Vinylazid (24)

Die Pyrolyse von 24 wurde bereits 1983 von Ripoll et al.^[2c] untersucht. Sie fanden dabei 2H-Aziren (6), welches sie anhand der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie der IR-Banden identifizierten. Auch bei der von uns durchgeföhrten Blitzthermolyse ($800^\circ C$) entstand viel 6 neben wenig Acetonitril (1), Ketenimin (3) und Methylisonitril (2).

Die Bestrahlung von Matrix-isoliertem Vinylazid (24) mit Licht der Wellenlänge 254 nm führte schon nach 10 Minuten

zu neuen Banden. Die charakteristische Bande von Ketenimin (3) bei 2040 cm^{-1} war bereits deutlich zu erkennen. Daneben ließen sich weitere Absorptionen abnehmender Intensität bei ca. 974 , 770 und 1239 cm^{-1} ausmachen. Ein Vergleich mit dem berechneten IR-Spektrum von 2H-Aziren (6) (Tab. 4 und Abb. 1) zeigte eine gute Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß die berechneten Banden ganz allgemein zu etwas höheren Wellenzahlen hin verschoben sind.

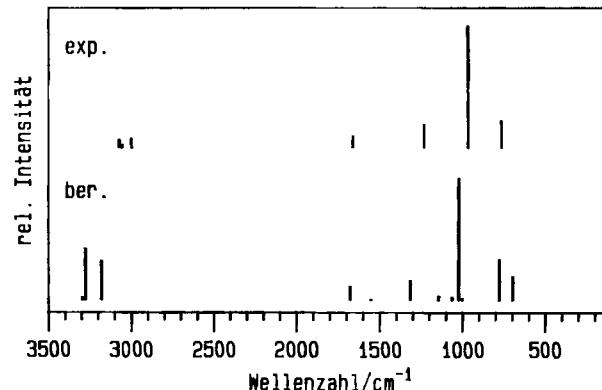
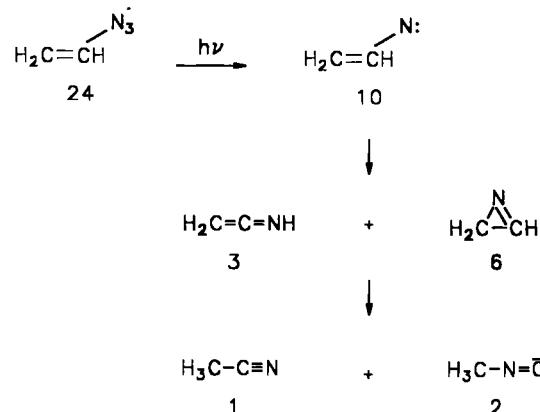


Abb. 1. Vergleich des experimentellen und berechneten IR-Spektrums von 2H-Aziren (6)

Fortdauernde Belichtung der Matrix führte zur Abnahme der Ketenimin- und 2H-Aziren-Signale, während gleichzeitig die typischen Absorptionen des stabilsten C_2H_3N -Isomeren Acetonitril (1) auftauchten. Außerdem trat noch eine außerordentliche starke Bande bei 2160 cm^{-1} auf. Die Vermutung lag nahe, daß es sich hierbei um die NC-Valenzschwingung von Methylisonitril (2) handeln könnte. Zur Verifikation wurde 2 auf unabhängige Art durch die Sulfochlorid-Methode^[33] aus *N*-Methylformamid durch Dehydratisierung erzeugt und in einer Gasmischung mit Argon auf ein 10 K kaltes IR-Fenster kondensiert. Das resultierende Spektrum bestätigte Isonitril 2 als Sekundärprodukt der Photolyse von Vinylazid (24).



Tab. 4. Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (MP2/6-31G*) IR-Daten von 2H-Aziren (6) [cm^{-1}]; relative Intensitäten in Klammern

Sym.	berechnet	beobachtet ^[a]
A'	705 (0.19)	—
A''	786 (0.33)	767.1, 772.9 (0.22)
A''	1011 (0.11)	—
A'	1031 (1.00)	969.1, 971.5, 974.4, 977.3, 978.7 (1.00)
A'	1071 (0.02)	—
A''	1152 (0.03)	—
A'	1323 (0.16)	1237.6, 1240.5 (0.19)
A'	1559 (0.00)	—
A'	1685 (0.11)	1667.2, 1669.1 (0.09)
A'	3185 (0.32)	3005.6 (0.07)
A''	3282 (0.42)	3061.5 (0.02)
A'	3300 (0.02)	3078.4 (0.06)

^[a] Die Aufspaltungen sind auf Matrix-Effekte zurückzuführen.

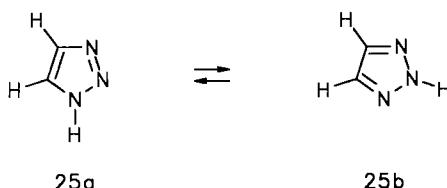
Der Verlauf der Photolyse von 24 läßt sich dahingehend interpretieren, daß zunächst als Primärprodukt Vinylnitren (10) entsteht, welches die erwartete schnelle intramolekulare Insertion bzw. Addition zu 3 und 6 eingeht. Eine Einschie-

bung in die C(2)–H-Bindung, die zu *1H*-Aziren (**8**) führen würde, wird nicht gefunden. Im Spektrum der Photolyseprodukte fehlen Absorptionen, die sich mit dem berechneten Spektrum (Tab. 2) in Einklang bringen lassen.

Die gebildeten C_2H_3N -Spezies **3** und **6** sind photolabil. Längere Belichtung (16 h) führt zu Acetonitril (**1**) und Methylisonitril (**2**). Da in **3** bereits das Grundgerüst von **1** vorgebildet ist, würde man erwarten, daß **3** bevorzugt über einen *1,3-H*-Shift zu **1** reagiert. *2H*-Aziren (**6**) kann einen Bindungsbruch an beiden Einfachbindungen erleiden und so eine Ringöffnung zu **1** und **2** eingehen. Eine wechselseitige Umwandlung zwischen **1** und **2** findet bei der verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 254\text{ nm}$ nicht statt, wie wir in separaten Versuchen nachgewiesen haben.

1,2,3-Triazol (**25**)

Triazol (**25**) liegt als ein Gemisch zwischen der *1H*- (**25a**) und der *2H*-Form (**25b**) vor. Da nur das *1H*-Tautomere leicht Stickstoff abspalten sollte, kommt der Frage nach der Gleichgewichtslage entscheidende Bedeutung zu. Zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema^[34] zeichnen ein verwirrendes Bild.



Unsere Pyrolyse-Experimente mit 1,2,3-Triazol (**25**) sprechen dafür, daß in der Gasphase die *2H*-Form bevorzugt wird, denn beim Erhitzen findet nur eine geringe Stickstoff-Abspaltung statt. Als C_2H_3N -Isomere entstehen Ketenimin (**3**) und in minimaler Ausbeute Nitrilylid (**5**).

Um die für eine genauere Analyse notwendige stärkere Intensität der Produktbanden zu erhalten, bestrahlten wir Matrix-isoliertes 1,2,3-Triazol (**25**) mit einem KrCl-Excimerlaser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 222\text{ nm}$. Das Edukt hatte sich schon nach fünfminütiger Belichtung weitgehend umgesetzt.

Im IR-Spektrum des Photolyseprodukts interessiert vor allem eine Bandengruppe, die bei Laserbestrahlung entsteht und bei Belichtung mit Wellenlängen $\lambda > 250\text{ nm}$ wieder verschwindet. Wie im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert wird, ordnen wir diese Absorptionen dem Nitrilylid (**5**) zu.

Eine andere Bandengruppe, die sich gegenüber der Sekundär-Bestrahlung ($> 250\text{ nm}$) inert verhielt, stimmt recht gut mit dem berechneten Spektrum für Aminoacetylen (**4**) überein (vgl. Tab. 5 und Abb. 2). Es sei aber nicht verschwiegen, daß mehr Banden das genannte Photoverhalten zeigten als Aminoacetylen insgesamt Grundschwingungen aufzuzeigen darf. Das heißt, bei der Bestrahlung mit 222-nm-Licht entstehen eventuell noch weitere, unbekannte Verbindungen, die sich gleichfalls bei nachträglicher Bestrahlung ($> 250\text{ nm}$) nicht verändern.

Übrigens ordnete Wentrup^[6b] Aminoacetylen (**4**) eine Bande bei 2162 cm^{-1} zu. Diese Lage ist verdächtig nahe der

oben erwähnten Absorption von Methylisonitril (**2**). Eine eindeutige Festlegung des IR-Spektrums von Aminoacetylen **4** bedarf unseres Erachtens weiterer Studien unter Einbeziehung der deuterierten Isotopomeren.

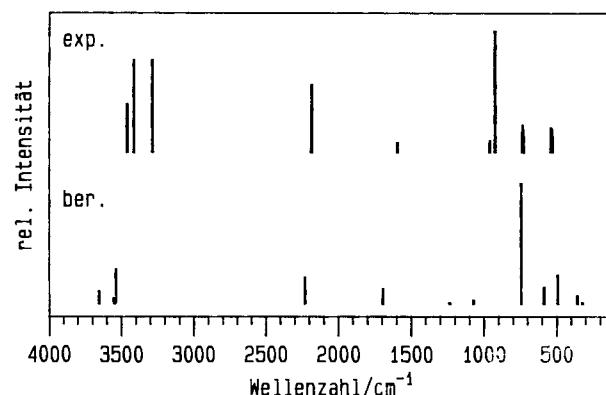


Abb. 2. Vergleich des experimentellen und berechneten IR-Spektrums von Aminoacetylen (**4**)

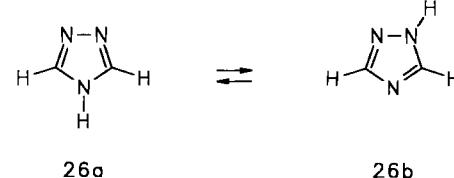
Tab. 5. Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (MP2/6-31G*) IR-Daten von Aminoacetylen (**4**) [cm^{-1}]; relative Intensitäten in Klammern

Sym.	berechnet	beobachtet ^[a]
A''	325 (<0.01)	—
A'	362 (0.07)	—
A'	499 (0.24)	530.8 (0.21), 541.9 (0.24)
A''	594 (0.14)	730.4 (0.18), 739.6 (0.18)
A'	750 (1.00)	929.1 (1.00)
A'	1079 (0.03)	965.7 (0.08)
A''	1241 (<0.01)	—
A'	1700 (0.13)	1576.1 (<0.01)
A'	2234 (0.22)	2190.3 (0.54)
A'	3543 (0.29)	3292.0 (0.69)
A'	3558 (0.05)	3415.0 (0.50), 3424.1 (0.30)
A''	3659 (0.11)	3466 (0.32)

^[a] Siehe Anmerkung zu Tab. 4.

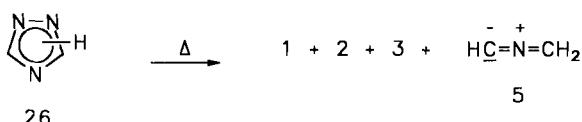
1,2,4-Triazol (**26**)

Auf den ersten Blick sollte **26** ein sehr schlechtes Startmolekül für C_2H_3N -Spezies sein, ist doch in keiner der beiden aromatischen tautomeren Strukturen **26a** und **26b** eine Azo-Einheit enthalten. Hinzugefügt sei, daß nach den bisherigen Untersuchungen^[34g–i,35] das Gleichgewicht vorwiegend, wenn nicht ganz auf der Seite des Tautomeren **26b** liegt.



Trotz dieser scheinbar negativen Ausgangsposition erwies sich 1,2,4-Triazol (**26**) als das ergiebigste aller untersuchten Startmoleküle.

Bei einer Pyrolyse-Temperatur von 850°C entstand aus **26** neben den stabileren C_2H_3N -Isomeren Acetonitril (**1**),



Methylisonitril (**2**) und Ketenimin (**3**) auch eine Spezies, die Blausäure-*N*-methylid (**5**) sein muß. Ausgehend von **26** gelang es, eine ausreichende Menge von **5** in der Argon-Matrix zu isolieren, um außer den auch bei der Fragmentierung von **25** gefundenen Absorptionen bei 1914.5 und 866.3 cm^{-1} drei schwächere IR-Signale zu erkennen und entsprechenden Banden im berechneten Spektrum zuzuordnen (Tab. 6). Die Identifizierung der weniger intensiven Absorptionen im Pyrolysat von **26** war deshalb möglich, weil die Banden von Nitrilylid **5** schon nach einminütiger Belichtung mit 254-nm-Licht vollständig verschwunden waren. Da sich die Konzentrationen der übrigen Spezies nicht veränderten, traten die drei neuen Nitrilylid-Absorptionen trotz ihrer geringen Intensität im Differenzspektrum (Abb. 3) deutlich hervor.

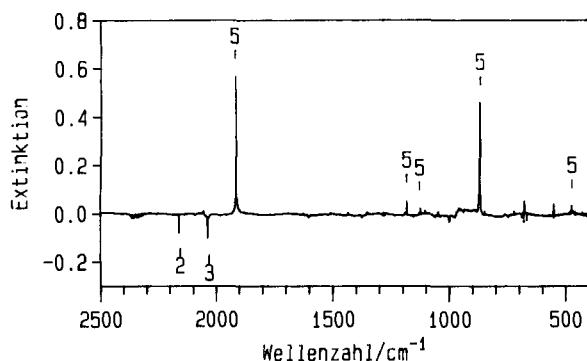


Abb. 3. IR-Differenzspektrum von Blausäure-*N*-methylid (**5**) [unbelichtetes – belichtetes Pyrolysat von 1,2,4-Triazol (**26**)]

Die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten Spektrum und den beobachteten Signalen wird in Abb. 4 besonders deutlich. Fünf der insgesamt zwölf IR-aktiven

Tab. 6. Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (MP2/6-31G*) IR-Daten von Nitrilylid **5** [cm^{-1}]; relative Intensitäten in Klammern

	Sym.	berechnet	beobachtet
δ_{CNC}	A''	386.6 (0.01)	
δ_{CNC}	A'	502.8 (0.08)	473.5 (0.12)
ω_{CH_2}	A'	592.1 (0.23)	
δ_{HCN}	A'	811.9 (1.00)	866.3 (1.00)
τ_{CH_2}	A''	980.2 (0.02)	
ϱ_{CH_2}	A''	1168.0 (0.01)	1127.3 (0.02)
ν_{CNC}	A'	1233.5 (0.02)	1183.6 (0.06)
δ_{CH_2}	A'	1526.7 (<0.01)	
ν_{CNC}	A'	2084.7 (0.60)	1914.5 (0.72)
ν_{CH}	A'	3216.7 (<0.01)	
ν_{CH_2}	A'	3236.0 (0.01)	
ν_{CH_2}	A''	3355.4 (<0.01)	
Komb.			2058 (0.02)
Komb.			2777 (0.01)

Grundschwingungen sind sichtbar. Bei vier Absorptionen sind erwartungsgemäß deren berechnete Wellenzahlen höher als die experimentell gefundenen. Lediglich die intensivste Bande, die der δ_{HCN} -Knickschwingung zuzuordnen ist, macht eine Ausnahme. Die berechnete niedrigere Wellenzahl ist jedoch nicht völlig ungewöhnlich, da die genannte Faustregel bei MP2/6-31G*-Rechnungen auf Deformations-Schwingungen nicht immer zutrifft. Für die richtige Zuordnung spricht auch der Vergleich zwischen den berechneten und experimentellen Intensitätsverhältnissen (Tab. 6).

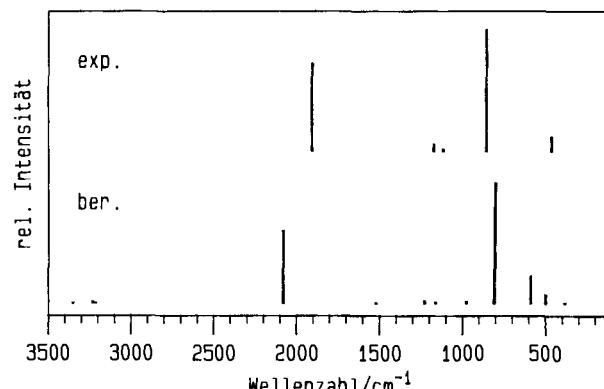
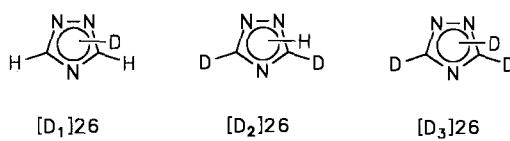
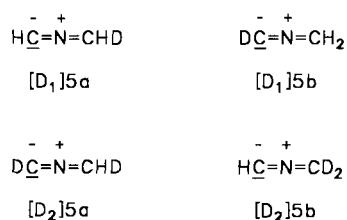


Abb. 4. Vergleich des experimentellen und berechneten IR-Spektrums von Blausäure-*N*-methylid (**5**)

Die gewonnenen Erkenntnisse über Blausäure-*N*-methylid (**5**) wurden durch analoge Matrix-Experimente mit den drei deuterierten Triazolen [D_1]26, [D_2]26 und [D_3]26 überprüft. Wir fanden in den IR-Spektren für alle untersuchten Isotopomere die mit der Rechnung korrelierenden fünf stärksten Absorptionen der entsprechend markierten Ylide [D_1]5, [D_2]5 und [D_3]5. Einen Überblick über die gefundenen und berechneten Spektren geben die Tabellen 7, 8 und 9.



Bei der Darstellung der markierten Triazole durch Reaktion mit D_2O wird am schnellsten das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch Deuterium ausgetauscht. Für die Pyrolyse des monodeuterierten Triazols [D_1]26 folgt hieraus die ausschließliche Bildung von Nitrilylid [D_1]5a (Wanderung des D-Atoms an eine der beiden benachbarten CH-Einheiten). In der Tat findet man unter den Pyrolyseprodukten kein [D_1]5b (vgl. Tab. 7).



Tab. 7. Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (MP2/6-31G*) IR-Daten von Nitrilylid [D₄]5 [cm⁻¹]; relative Intensitäten in Klammern

[D ₁] 5b berechnet	korr. ^[a]	[D ₁] 5a berechnet	korr. ^[a]	beobachtet
375.9	(0.01)	368.8	(0.01)	
447.6	(0.25)	421.5	496.4 (0.12)	467.4 466.2 (0.09)
588.3	(0.35)		528.1 (0.11)	
681.0	(0.61)	726.4	810.1 (1.00)	864.0 866.3 (1.00)
822.2	(0.01)		947.0 (0.02)	
1167.0	(0.01)	1123.4	969.6 (0.02)	935.8 927.6 (0.02)
1224.0	(0.04)	1174.4	1219.5 (0.02)	1170.1 1168.7 (0.03)
1525.6	(0.01)		1416.0 (<0.01)	
2016.6	(1.00)	1852.0	2081.8 (0.58)	1911.8 1911.7 (0.68)
2418.7	(0.09)		2421.4 (0.02)	
3235.9	(0.02)		3216.8 (<0.01)	
3355.4	(<0.01)		3301.0 (0.01)	
			Ober- schw.	1867.6 (0.01)

[a] Korrigiert durch Multiplikation mit dem Quotienten aus der experimentellen und der berechneten Wellenzahl der entsprechenden Schwingung des Grundkörpers 5.

Tab. 8. Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (MP2/6-31G*) IR-Daten von Nitrilylid [D₂]5 [cm⁻¹]; relative Intensitäten in Klammern

[D ₂] 5b berechnet	korrig. ^[a]	[D ₂] 5a berechnet	korrig. ^[a]	beobachtet
354.9	(0.01)	358.0	(0.01)	
450.2	(0.14)	424.0	441.6	(0.28) 415.8 425.2 (0.11)
508.9	(0.05)		522.1	(0.18)
809.3	(1.00)	863.2	674.1	(0.68) 719.0 708.7 (0.54)
907.3	(0.02)		789.6	(0.03)
938.9	(0.02)	903.7	965.7	(0.02) 929.6 926.7 (0.06)
1021.6	(0.02)	980.3	1211.8	(0.03) 1162.8 1158.1 (0.11)
1307.9	(0.01)		1413.6	(<0.01)
2077.6	(0.56)	1908.0	2013.6	(1.00) 1849.2 1875.0 (0.50), 1887.1 (0.50)
2346.5	(0.03)		2417.7	(0.04)
2508.0	(<0.01)		2422.0	(<0.01)
3216.8	(<0.01)		3301.0	(0.01)
			Ober- schw.	1853 (0.01)

[a] Siehe Anmerkung zu Tab. 7.

Analog erfolgt bei der Darstellung des dideuterierten Triazols [D_2]**26** aus der trideuterierten Verbindung [D_3]**26** ein Austausch des am Stickstoff gebundenen Deuteriums durch Wasserstoff. Im Pyrolysat von [D_2]**26** sind aus den geschilderten Gründen nur die Banden von [D_2]**5a** und keine von [D_2]**5b** erkennbar (vgl. Tab. 8).

Das Bild wird abgerundet durch die Pyrolyse von $[D_3]26$. Auch hier stimmen gefundenes und berechnetes IR-Spektrum von $[D_1]5$ gut überein.

Im UV-Spektrum der Matrix-isolierten Pyrolyse-Produkte von 1,2,4-Triazol (**26**) erkennt man zwei Absorptionsbanden, eine starke bei 258 nm und eine schwächere bei ca. 320 nm (Abb. 5), die nach einminütiger Photolyse mit 254-nm-Licht nicht mehr vorhanden sind. Sie müssen dem un-

Tab. 9. Experimentelle (Ar, 10 K) und berechnete (MP2/6-31G*) IR-Daten von Nitrilylid [D₃]5 [cm^{-1}]; relative Intensitäten in Klammern

berechnet	korrigiert ^[a]	beobachtet
344.1 (0.01)		
422.8 (0.28)	398.2	414.6 (0.02)
482.3 (0.12)		
672.8 (0.70)	717.6	708.3 (0.50)
735.1 (0.02)		
936.3 (0.01)	901.3	900.1 (0.06)
1019.0 (0.03)	977.7	982.6 (0.05)
1300.4 (0.01)		
2009.9 (1.00)	1845.8	1870.2 (1.00)
2345.7 (0.05)		
2418.7 (0.10)		
2508.0 (0.01)		

[a] Siehe Anmerkung zu Tab. 7.

substituierten Nitrylid **5** zugeordnet werden und erklären dessen Photolabilität.

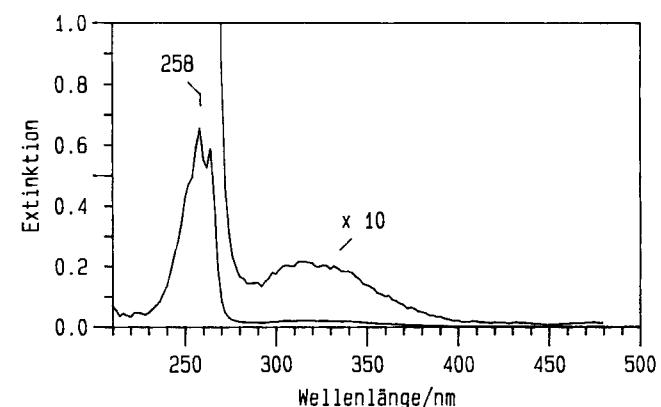
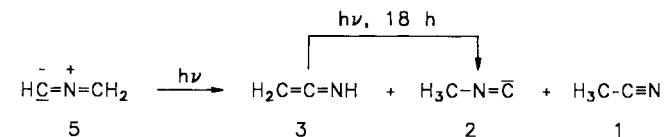


Abb. 5. UV-Differenzspektrum von Blausäure-*N*-methylid (5) [unbelichtetes – belichtetes Pyrolysat von 1,2,4-Triazol (26)]

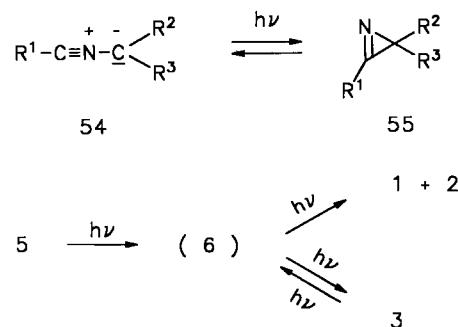
Reaktionen von Blausäure-*N*-methylid (5)

Nitrilylid **5** besitzt die Atomfolge C—N—C und bildet – wie oben ausgeführt – bei einminütiger Belichtung mit einer Wellenlänge von 254 nm in Argon bei 10 K außer Methylisonitril (**2**) auch Ketenimin (**3**) und Acetonitril (**1**) mit einer C—C—N-Kette. Unter fort dauernder Bestrahlung entsteht aus **3** in einem erneuten Austausch die C—N—C-Gruppierung von Methylisonitril (**2**).



Der Mechanismus für diese Reaktionen ist nicht direkt ersichtlich. Von substituierten Nitrilyliden **54** ist bekannt^[36], daß sie in einem Photo-Gleichgewicht mit den entsprechenden 2H-Aziren **55** stehen. Weiterhin haben wir beobachtet, daß die Belichtung von pyrolytisch aus Vinylazid (**24**) erzeugtem 2H-Aziren (**6**) die gleichen Produkte liefert. Unter

der Voraussetzung, daß das unsubstituierte Nitrilylid **5** analog den Derivaten **54** wenigstens zu geringem Anteil im Photo-Gleichgewicht mit **6** steht, könnte die Bildung von **1**, **2** und **3** über das nicht direkt nachweisbare *2H*-Aziren (**6**) als Intermediat ablaufen.



Reaktionskoordinate der Erzeugung von Blausäure-N-methylid (5) aus 1,2,4-Triazol (26)

Zur Klärung der Frage, warum gerade 1,2,4-Triazol (**26**) den besten Vorläufer für das unsubstituierte Nitrilylid **5** darstellt, bedarf es einer Betrachtung des möglichen Reaktionsablaufs. Es ist anzunehmen, daß bei der Pyrolyse von **26** der Stickstoff nicht aus der *1H*- (**26b**) oder *4H*- (**26a**), sondern aus der *3H*-Form (**26c**) abgespalten wird. Für die Moleküle und Übergangsstrukturen (TS) (Abb. 6 und 7) wurden Ab-

initio-Rechnungen durchgeführt. Detaillierte Geometriedaten sind in Tab. 10 angegeben.

Ferner wurden für alle Strukturen die Schwingungsfrequenzen berechnet, wobei die Übergangsstrukturen wie gefordert jeweils eine imaginäre Frequenz besitzen, die stabilen Strukturen dagegen keine. Die Reaktionswege von den Übergangsstrukturen hinab zu den Ausgangsstoffen und Produkten wurden nicht verfolgt, so daß die in Abb. 7 angegebenen Reaktionswege nicht gesichert sind. Die berechneten Geometrien der Strukturen in Abb. 7 stehen jedoch nicht im Widerspruch zu den angenommenen Reaktionswegen. Zum Beispiel enthält die Übergangsstruktur **1** ein Wasserstoffatom, das sich zwischen der $-\text{CH}_2$ -Stellung in Struktur **26c** und der $-\text{NH}$ -Stellung in **26b** befindet. Die Bewegungen der berechneten Übergangsstrukturen in den Eigenschwingungen mit imaginären Frequenzen (hier nicht dargestellt) deuten ebenfalls auf diese Reaktionswege hin. Weiterhin gehorchen alle Übergangsstrukturen den notwendigen Symmetrieregeln^[37]. Einen Überblick über die Ergebnisse der Ab-initio-Rechnungen (RHF/6-31G*) gibt Abb. 7.

Kleine berechnete Energiedifferenzen können nicht als zuverlässig betrachtet werden. Die berechnete Energie des Tautomeren **26a** liegt immerhin in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ungefähr 7 kcal mol⁻¹ über der von **26b**^[34g-i,35].

Tab. 10. RHF/6-31G*-Geometrien der Reaktanten und Übergangsstrukturen in Abb. 6; Energien sind in atomaren Einheiten, Bindungsängen (R_{ij}) in Å und Bindungswinkel ($\angle ijk$) sowie Dihedralwinkel ($\angle ikl$) in Grad angegeben

	5	26a	26b	26c	56
Energie	-131.816682	-240.792978	-240.804148	-240.763285	-240.715105
Symmetrie	C_s	C_{2v} planar	C_s planar	C_s	C_s planar
R_{12}	—	1.3649	1.3409	1.2224	1.1181
R_{13}	—	1.2809	1.2940	1.4400	1.2878
R_{25}	—	—	1.3293	1.4552	—
R_{28}	—	—	0.9933	—	—
R_{34}	1.2313	1.3555	1.3548	1.2503	1.3866
R_{36}	1.0887	1.0691	1.0694	1.0717	1.0663
R_{45}	1.2469	—	1.2974	1.4338	1.2541
R_{48}	—	0.9934	—	—	—
R_{57}	1.0752	—	1.0702	1.0838	1.0835
R_{58}	—	—	—	—	1.0761
$\angle 125$	—	107.54	109.86	108.75	—
$\angle 128$	—	—	120.50	—	—
$\angle 134$	—	110.44	115.00	114.03	122.62
$\angle 213$	—	—	102.35	107.19	177.07
$\angle 254$	—	—	110.25	106.21	—
$\angle 257$	—	125.87	123.37	109.25	—
$\angle 258$	—	—	—	—	—
$\angle 345$	180.00	104.04	102.54	103.83	123.54
$\angle 348$	—	—	—	—	—
$\angle 436$	111.45	—	122.95	126.27	120.20
$\angle 457$	120.17	—	126.38	111.71	124.56
$\angle 758$	—	—	—	108.66	116.87
$\angle 1254$	—	—	—	—	—
$\angle 1345$	—	—	—	—	—
$\angle 2134$	—	—	—	—	—
$\angle 2136$	—	—	—	—	—
$\angle 2543$	—	—	—	—	—
$\angle 3457$	—	—	—	—	—
$\angle 3458$	—	—	—	—	—

Zwischen den aromatischen *1H*- und *4H*-Triazolen **26b** bzw. **26a** und dem nichtaromatischen *3H*-Tautomeren **26c** besteht eine Energiedifferenz von ca. 20 kcal mol⁻¹, wobei zur Umwandlung ein Aktivierungsberg von ca. 65 kcal mol⁻¹ bezwungen werden müßte. Solche Energien sind bei den angewandten Pyrolyse-Bedingungen erreichbar, so daß die Vorstellung vom zwischenzeitlichen Auftreten des *3H*-Tautomeren **26c** gerechtfertigt scheint. Auch der experimentelle Befund, daß **26c** spektroskopisch nicht nachweisbar ist, steht im Einklang mit der Rechnung, sind doch die Aktivierungsbarrieren für die Tautomerisierungen **26b** → **26c** und **26a** → **26c** höher als diejenigen für die synchrone Abspaltung von Stickstoff aus **26c** unter Bildung des Endprodukts **5**.

B.A.H. und L.J.S. danken der *National Science Foundation* für die Bereitstellung (Instrument Grant CHE 8808018) eines Computers SCS-40. Alle Autoren sind der *NATO* (Grant CRG 900351) für die Unterstützung der Zusammenarbeit zwischen den beiden Instituten zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Geräte zur Matrix-Isolierung: Kryostat: Displex-Closed-Cycle System CSA 202 (Air Products). — Bestrahlungsquellen: Hg-Niederdruck-Spirallampen (Gräntzel); Excimer-Laser LPX 100 (Lambda Physik); Hg-Hochstdrucklampen HBO 200 (Osram) mit Gittermonochromator High Intensity 5 (Bausch & Lomb). —

Spektrometer: IFS 85 (Bruker), 4000–300 cm⁻¹, Auflösung 1.0 cm⁻¹; Diodenarray-Spectrometer HP 8452 A (Hewlett-Packard), 190–820 nm, Diodenabstand 2 nm.

Matrix-Photolysen: Die Vorläufer wurden zusammen mit einem hohen Überschuß an Argon auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster gedampft und anschließend bestrahlt. Die Aufdampftemperaturen variierten entsprechend der Flüchtigkeit der Substanzen.

Kombination Blitzpyrolyse/Matrix-Isolierung: Die Vorläufer wurden zusammen mit einem großen Überschuß an Argon durch ein heißes Quarzrohr (Durchmesser 10 mm, Länge der Heizzone 50 mm; jeweilige Pyrolysetemperatur in Tab. 3) verdampft und das Produktgemisch auf einem 12 K kalten CsI-Fenster abgeschreckt. Anschließend konnten die Matrix-isolierten Pyrolyseprodukte bestrahlt werden.

2,3-[(Ethoxycarbonyl)imino]-2,3-dimethyl-4,6,8-cyclooctatrien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (29): Zu einer Lösung von 1.00 g (4.1 mmol) 2,3-Dimethyl-2,4,6,8-cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (27) und 0.70 g (2.3 mmol) (Nitrophenylsulfonyloxy)urethan **28** in 15 ml trockenem Dichlormethan wurde langsam (4 Tropfen/min) bei 45°C eine Lösung von 0.28 g (2.7 mmol) Triethylamin getropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde weitere 8 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von 70 ml Wasser — um entstandene Ammoniumsalze herauszulösen — und 100 ml Pentan. Nach der Phasentrennung wurde die Pentanphase zweimal mit Wasser gewaschen und die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Extrakte wurden mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein gelbes, zähflüssiges Öl erhalten, welches

N ₂	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5
—108.943949	—240.701167	—240.688882	—240.661308	—240.688042	—240.695147
<i>D</i> _{∞,h}	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₁	<i>C</i> _s	<i>C</i> ₁
1.0784	1.3098	1.2984	1.1632	1.1264	1.0852
	1.3307	1.3240	1.3674	2.0486	1.5766
	1.3928	1.3307	—	1.9280	—
	1.3091	—	—	—	—
	1.3132	1.3284	1.3001	1.2126	1.3562
	1.0708	1.0683	1.0658	1.0774	1.0760
	1.3350	1.4096	1.2976	1.3312	1.2508
	—	1.3029	—	—	—
	1.0722	1.0705	1.0801	1.0758	1.0850
	1.2699	1.2529	1.0754	—	1.0762
	105.68	107.04	—	111.25	—
	109.43	—	—	—	—
	115.26	113.13	115.24	98.84	112.62
	105.90	108.41	124.54	103.02	161.40
	111.30	110.81	—	98.00	—
	121.37	124.65	—	102.43	—
	—	112.60	—	—	—
	101.70	100.55	120.13	128.89	130.83
	—	—	—	—	—
	123.35	123.32	125.04	122.29	114.24
	125.36	122.44	120.67	116.95	123.69
	104.68	107.47	116.02	115.55	116.97
	3.36	1.48	—	—	—
	—	—	0.00	—	—11.91
	—	—	0.00	—	110.79
	—178.07	176.64	180.00	—	—126.31
	—1.28	—2.45	—	—	—
	—	—	—54.40	—	6.68
	—	—	149.92	—	—173.63

laut GC 10.7% Reaktionsprodukt enthielt. Die chromatographische Trennung (SiO_2 ; Ether/Pentan 1:1) ergab neben 0.77 g (77%) Ausgangsverbindung 250 mg einer gelben, ölichen Mischfraktion.

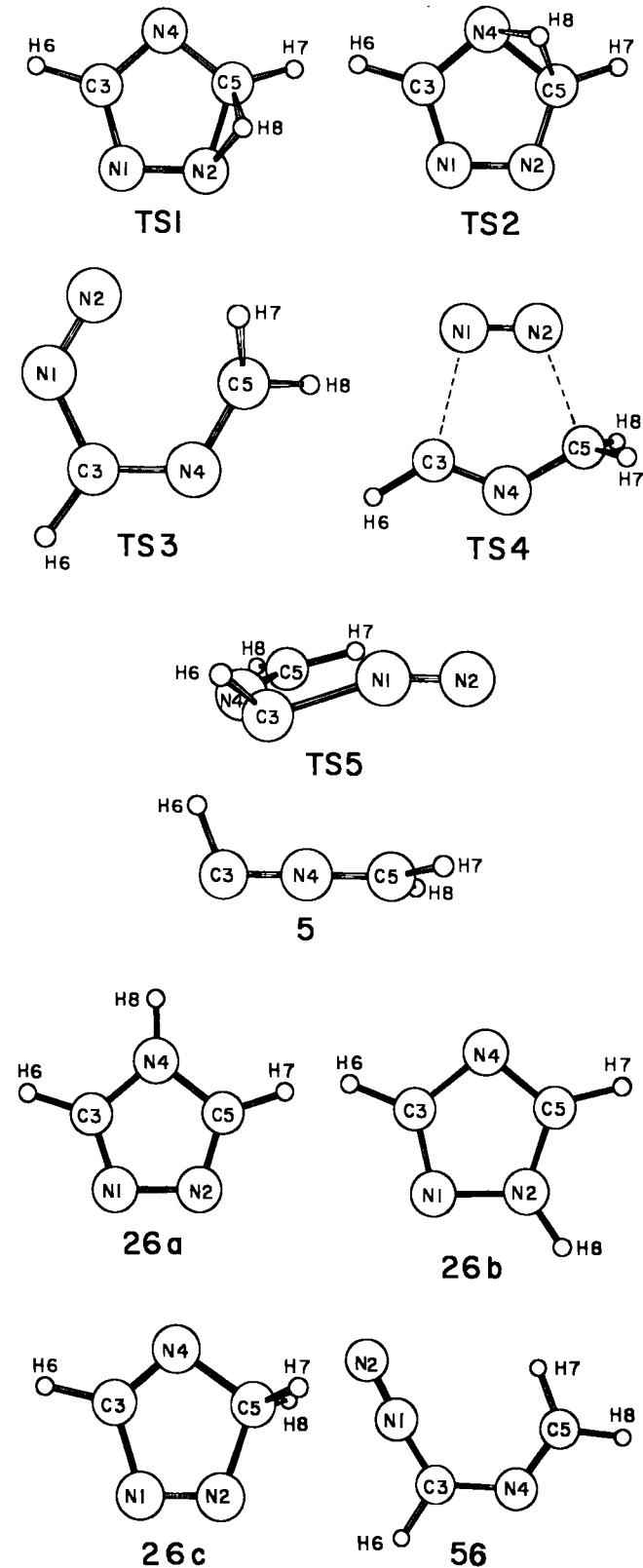


Abb. 6. RHF/6-31G*-Geometrien der Reaktanten und Übergangsstrukturen auf dem Reaktionsweg zu Blausäure-N-methylid (5)

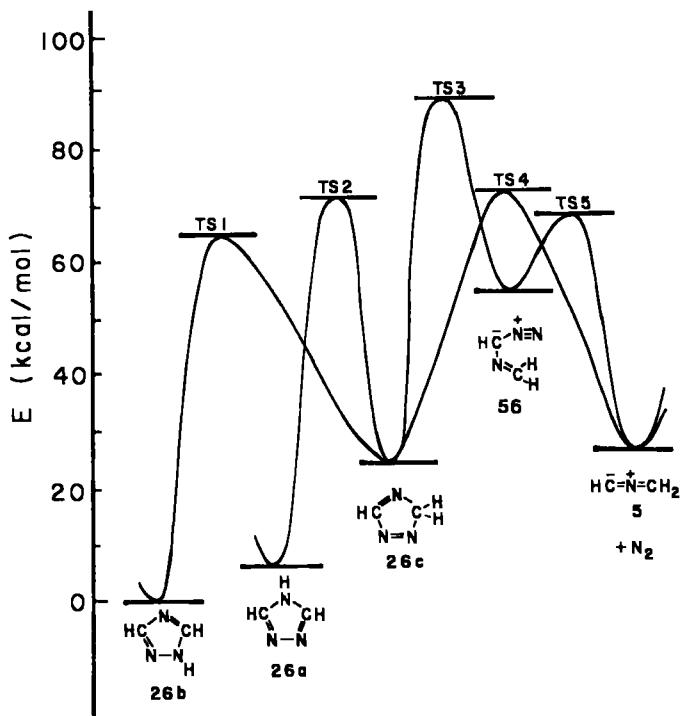


Abb. 7. RHF/6-31G*-Reaktionskoordinaten für die Erzeugung von Blausäure-N-methylid (5) aus 1,2,4-Triazol (26)

Diese wurde erneut auf Dünnsschichtplatten (SiO_2 ; Ether/Pentan 1:1) getrennt. Man erhielt drei Fraktionen. Die erste ergab wenig 2,3-Dimethylphthalsäure-dimethylester, die zweite Ausgangsprodukt 27, die dritte die drei möglichen positionsisomeren Nitrenadukte in vergleichbaren Mengen. Die endgültige Abtrennung von 29 und 27 und den beiden Isomeren war durch HPLC (Amino-Phase; Ether/Acetonitril/Hexan 2:1:97) möglich. Ausb. 35 mg; blaßgelbes Öl. – Die NMR-Spektren sind kompliziert und temperaturabhängig, da nicht nur die Rotation um die Amidbindung behindert ist, sondern zudem bei Raumtemp. zwei Ring-Invertomere im Verhältnis 3:2 vorliegen. – $C_{17}H_{21}NO_6$, ber. 335.1369; gef. 335.1374 (MS).

3,4-[(Ethoxycarbonyl)imino]-1,2,3,4-tetramethyl-1,2-cyclobutanedicarbonsäure-dimethylester (32): 600 mg (2.7 mmol) Tetramethylcyclobutendicarbonsäure-dimethylester 30 und 300 mg (2.7 mmol) Azidoameisensäure-ethylester (31) wurden in 30 ml trockenem CH_2Cl_2 6 h belichtet (Photoreaktor, 254 nm). Nach Abdampfen des Lösungsmittels und anschließender chromatographischer Trennung (SiO_2 ; Ether/Pentan 1:1) konnten 166 mg (20%) Aziridin 32 gewonnen werden. Farblose Kristalle, Schmp. 92°C. – IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3000/2980 cm^{-1} (CH), 1740/1700 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.05 (q, 2H), 3.53 (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.23 (t, 3H), 1.20 (s, 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 173.9, 157.8 (Carbonyl-C), 61.5, 57.3 (quart. C), 53.5 (Methylen-C), 51.7 (Ester-C), 14.6, 8.6 (Methyl-C). – MS (70 eV), m/z (%): 313 [M^+] (15), 254 [$M^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$] (100), 181 [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$], (26), 150 (13), 149 (7), 123 (18), 122 (32). – $C_{15}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$ (313.4): ber. C 57.50, H 7.40, N 4.47; gef. C 57.41, H 7.50, N 4.81.

12-(Ethoxycarbonyl)-9,10,11,15-tetrahydro-9,10-(4,5-[1H]-[1,2,3]-triazolo)anthracen (34): Eine Lösung von 1.00 g (4.9 mmol) Ethenoanthracen 33^[25] und 0.56 g (4.9 mmol) Azidoameisensäure-ethylester (31) in 50 ml trockenem Benzol wurde 2 d bei 60°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer

wurde das entstandene ölige Rohprodukt in wenig Diethylether gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierten bei -28°C 584 mg (2 mmol, 41%) Triazolin 34 in farblosen Kristallen aus. Aus der Mutterlauge konnten durch chromatographische Trennung (PTLC, SiO_2 ; Ether/Pentan 2:1) nochmals 107 mg (0.37 mmol, 7%) Triazolin 34 erhalten werden. Gesamtausb. 48%, Schmp. 138°C (Zers.). — IR (K1): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2990, 2965, 1720, 1535, 1470, 1415, 1385, 1350, 1185, 1145, 965, 900, 765. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151.1$ (Carbonyl-C), 140.7, 140.2, 138.3, 138.1, 127.0, 125.5, 125.3, 124.6 (aromat. C), 87.0 (tert C), 62.9 (Methylen-C), 56.5, 46.6, 45.6 (tert. C), 14.5 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.49 - 7.00$ (m, 8 H), 5.16 (dd, 1 H), 4.96 (d, 2 H), 4.32 (q, 2 H), 4.25 (dd, 1 H), 1.33 (t, 3 H). — $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (319.4): ber. C 71.46, H 5.38, N 13.16; gef. C 71.46, H 5.34, N 12.99.

11,12-[(Ethoxycarbonyl)imino]-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen (35):

Photochemische Deazotierung: Eine Lösung von 20 mg (0.06 mmol) Triazolin 34 in 0.5 ml deuteriertem Dichlormethan wurde bei Raumtemp. belichtet (254 nm). Schon nach 30 min waren die Signale von Aziridin 35 zu erkennen. Nach 7stdg. Bestrahlung betrug das Verhältnis 34/35 etwa 1:1.

Thermische Deazotierung: Eine Lösung von 500 mg (1.57 mmol) Triazolin 34 in 50 ml trockenem Toluol wurde 2 d unter Röhren und Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte fraktionierte Umkristallisation des halbkristallinen Rohproduktes 166 mg (0.57 mmol, 36%) 35. Farblose Kristalle, Schmp. 190.5°C . — IR (K1): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 3015, 2990, 1725, 1470, 1400, 1285, 1235, 1190, 1085, 1025, 770, 755. — UV (*tert*-Butylmethylether): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 273 \text{ nm}$ (1660), 210 (50600). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 161.4$ (Carbonyl-C), 143.3, 139.3, 126.4, 126.3, 125.1, 124.3 (aromat. C), 62.3 (Methylen-C), 46.0 (Brückenkopf-C), 40.8 (Dreiring-Brückenkopf-C), 14.2 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.36 - 6.98$ (m, 8 H), 4.66 (m, 2 H), 3.95 (q, 2 H), 3.13 (m, 2 H), 1.13 (t, 3 H). — $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (291.4): ber. C 78.33, H 5.89, N 4.81; gef. C 78.39, H 5.78, N 4.89.

9,10-Dihydro-11,12-imino-9,10-ethanoanthracen (18): 304 mg (1.1 mmol) Aziridin 35 wurden mit 10 ml 10proz. KOH 1 d bei Raumtemp. gerührt. Zugabe von Wasser, dreimalige Extraktion mit Ether und Trocknen mit Na_2SO_4 lieferten nach Abdestillieren des Lösungsmittels 79 mg (0.36 mmol, 34%) Aziridin 18 als farblose Kristalle, Schmp. 140°C . — IR (K1): $\tilde{\nu} = 3240 \text{ cm}^{-1}$, 3080, 3060, 3025, 2980, 1470, 1375, 1315, 1265, 1230, 1175, 1165, 1155, 1145, 1135, 1120, 1030. — UV (*tert*-Butylmethylether): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 274 \text{ nm}$ (3060). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.9, 138.2, 126.9, 125.7, 124.9, 124.5$ (aromat. C), 46.5 (Brückenkopf-C), 35.1 (Dreiring-Brückenkopf-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.32 - 6.95$ (m, 8 H), 4.44 (m, 2 H), 2.56 (m, 2 H), 0.60 (s, breit, 1 H). — $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$ (219.3): ber. C 87.64, H 5.97, N 6.39; gef. C 86.96, H 5.76, N 6.78.

10-(Ethoxycarbonyl)-1,4,9,13-tetrahydro-anti-1,4-(4,5-[1H]-[1,2,3]-triazolo)naphthalin (37): Eine Lösung von 520 mg (3.4 mmol) Monobenzobarrenen 36^[26] und 780 mg (6.8 mmol) Azidoameisensäure-ethylester (31) in 6 ml CH_2Cl_2 wurde 3 d bei 40°C belassen. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. Die Reinigung erfolgte durch HPLC (Diol-Phase; Hexan/Ether 9:1). Man isolierte 247 mg (27%) 37 als farblosen Feststoff. Ein Schmp. von 37 konnte nicht bestimmt werden, da beim Erwärmen bereits eine Cycloreversion eintrat. (Aus ähnlichen Gründen scheiterte auch die Schmp.-Bestimmung bei einigen der nachstehend aufgeführten Nitren-Addukte.) — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2980, 1745, 1715, 1525, 1420, 1385, 1350, 1180, 1145, 950, 755, 720. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151.2$ (Carbonyl-C), 140.8, 140.1 (2 quart. aromat. C), 133.7, 133.5 (2 olef. C), 126.6, 126.5, 124.7, 124.2 (4 aromat. C), 88.3,

63.1 (Methylen-C), 57.2, 42.9, 42.0 (Brückenkopf-C), 14.5 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (m, 4 H), 6.40 (m, 2 H), 5.00 (dd, 1 H), 4.65 (m, 2 H), 4.40 (q, 2 H), 4.05 (dd, 1 H), 1.40 (t, 3 H).

anti-9,10-[(Ethoxycarbonyl)imino]-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin (38): Eine Lösung von 247 mg (0.92 mmol) Triazolin 37 in 6 ml CH_2Cl_2 wurde in einem Quarzrohr mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Nachdem keine Gasentwicklung mehr festzustellen war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:1) als Laufmittel chromatographiert (PTLC). Man isolierte 200 mg (90%) Urethan 38. Aus Ether/Petrolether kristallisierte 38 in harten, farblosen Kristallen aus. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 2990, 1730, 1395, 1290, 1230, 1200, 1185, 760, 720. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 161.3$ (Carbonyl-C), 143.6 (2 quart. aromat. C), 131.2 (2 olef. C), 125.6, 124.5 (4 aromat. C), 62.3 (Methylen-C), 42.4 (2 Brückenkopf-C), 39.5 (2 Aziridin-C), 14.3 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ (m, 2 H), 7.08 (m, 2 H), 6.25 (m, 2 H), 4.10 (q, 2 H), 2.95 (m, 2 H), 1.25 (t, 3 H).

1,4-Dihydro-anti-9,10-imino-1,4-ethanonaphthalin (19): 227 mg (0.94 mmol) Urethan 38 wurden in 13 ml einer 20proz. methanolischen KOH-Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung gab man gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahierte sechsmal mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden noch zweimal mit NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 entfernte man das CH_2Cl_2 i. Vak. und reinigte den Rückstand durch PTLC (SiO_2 , Ether). Man erhielt 72 mg (49%) Aziridin 19 als farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3280 \text{ cm}^{-1}$, 3070, 3035, 2980, 1480, 1150, 865, 760, 720. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.1$ (2 quart. aromat. C), 130.8 (2 olef. C), 125.2, 124.0 (4 aromat. C), 43.2 (2 Brückenkopf-C), 33.2 (2 Aziridin-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.10$ (m, 4 H), 6.20 (m, 2 H), 4.00 (m, 2 H), 2.35 (m, 2 H), 2.00 (s, breit, 1 H).

anti-9,10-[(Ethoxycarbonyl)imino]-exo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7-dien (40) und anti-9,10-[(Ethoxycarbonyl)imino]-endo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7-dien (41): Eine Lösung von 73 mg (0.56 mmol) Nenitzescu-Kohlenwasserstoff 39^[27,28b] und 63 mg (0.55 mmol) Azidoameisensäure-ethylester (31) in 1 ml CH_2Cl_2 wurde 4 d bei 40°C belassen. Anschließend wurde die Lösung bei Raumtemp. 2 h in einem Quarzrohr belichtet ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Danach entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte das Rohprodukt an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:2) als Laufmittel. Man erhielt 46 mg (39%) eines Gemisches der stereoisomeren Aziridinylcarbamate 40 und 41. Ihre Auftrennung gelang durch HPLC (Amino-Phase) mit Ether/Acetonitril/Hexan (1:1:48). — **40:** Farblose Kristalle. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$, 3060, 2995, 2950, 1720, 1405, 1320, 1290, 1260, 1230, 1200, 765. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 163.2$ (Carbonyl-C), 140.0 (2 olef. Cyclobuten-C), 129.4 (2 olef. Cyclohexen-C), 62.0 (Methylen-C), 44.1 (2 Aziridin-C), 33.9, 33.2 (2 allyl. Cyclobuten-C und 2 Brückenkopf-C), 14.4 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.35$ (s, 2 H), 5.95 (m, 2 H), 4.05 (q, 2 H), 3.05 (m, 2 H), 2.80 – 2.55 (m, 4 H), 1.25 (t, 3 H). — **41:** Farblose Kristalle. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$, 3060, 2995, 2960, 2920, 1715, 1400, 1375, 1330, 1300, 1270, 1200, 765. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.1$ (Carbonyl-C), 138.0 (2 olef. Cyclobuten-C), 125.3 (olef. Cyclohexen-C), 62.1 (Methylen-C), 43.5 (2 Aziridin-C), 36.1, 35.6 (2 allyl. Cyclobuten-C und 2 Brückenkopf-C), 14.4 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.90$ (s, 2 H), 5.60 (m, 2 H), 4.10 (q, 2 H), 3.10 (m, 2 H), 2.90 – 2.70 (m, 4 H), 1.25 (t, 3 H).

anti-13,14-[(Ethoxycarbonyl)imino]-4,7-dimethyl-5,6-diphenyl-exo-pentacyclo[8.2.2.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]pentadeca-5,11-dien-15-on (42) und anti-13,14-[(Ethoxycarbonyl)imino]-4,7-dimethyl-5,6-diphenyl-endo-pentacyclo[8.2.2.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]pentadeca-5,11-dien-15-on (43):

170 mg (0.78 mmol) eines Gemischs von **40** und **41** wurden zusammen mit 200 mg (0.38 mmol) dimerem 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on^[28] in 1.5 ml Benzol unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Die anfänglich rote Farbe verschwand langsam, bis nach 12 h die Lösung nur noch schwach gelb war. Nach insgesamt 24 h ließ man auf Raumtemp. abkühlen, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:1) als Laufmittel. Die Ausb. an den stereoisomeren Addukten **42** und **43** betrug 193 mg (52%). Ihre Auf trennung gelang durch HPLC (SI-100; Ether/Hexan 1:4). — **42:** Farblose Kristalle. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 2980, 2955, 1765, 1710, 1415, 1370, 1350, 1200, 760, 700. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 208.4 (C—CO—C), 162.8 (O—CO—N), 143.6 (2 quart. aromat. C), 134.4 (2 quart. olef. C), 129.1, 128.0, 127.9, 127.2 (2 Cyclohexen-C und 10 aromat. C), 62.3 (Methylen-C), 56.0 (2 quart. α -C zur Keto-Funktion), 42.1 (2 Aziridin-C), 33.2, 32.8, 32.4 (4 Cyclobutan-C und 2 Brückenkopf-C), 14.3 (CH₂CH₃), 7.6 (2 Methyl-C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20 (m, 6H), 7.00 (m, 4H), 5.90 (m, 2H), 4.10 (q, 2H), 3.15 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 2.50 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.25 (t, 3H), 1.20 (s, 6H). — **43:** Farblose Kristalle. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3040, 2980, 2955, 2920, 1775, 1725, 1410, 1280, 1260, 1200, 745, 710. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 209.2 (C—CO—C), 161.9 (O—CO—N), 142.9 (2 quart. aromat. C), 134.4 (2 quart. olef. C), 129.2, 129.1, 128.0, 127.1 (2 Cyclohexen-C und 10 aromat. C), 62.2 (Methylen-C), 56.0 (2 quart. α -C zur Keto-Funktion), 46.4 (2 Aziridin-C), 35.3, 34.4, 34.3 (4 Cyclobutan-C und 2 Brückenkopf-C), 14.3 (CH₂CH₃), 7.6 (2 Methyl-C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.15 (m, 6H), 6.95 (m, 4H), 6.05 (m, 2H), 4.10 (q, 2H), 3.20 (m, 2H), 2.70 (m, 2H), 2.05 (m, 4H), 1.25 (t, 3H), 1.20 (s, 6H).

7,8-*f*(Ethoxycarbonyl)imino/bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (44): Eine Lösung von 193 mg (0.4 mmol) eines Gemischs von **42** und **43** in 1 ml wasserfreiem THF wurde in einem Quarzrohr mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Nach 16 h entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt konnte mittels HPLC (Amino-Phase; Ether/Hexan 3:7) gereinigt werden. Man isolierte 50 mg (66%) Urethan **44** als farblose Kristalle. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 2990, 1720, 1390, 1290, 1250, 1235, 1190, 725. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161.1 (Carbonyl-C), 137.6 (2 olef. C), 130.8 (2 olef. C), 62.6 (Methylen-C), 40.8, 39.6 (2 Brückenkopf-C und 2 Aziridin-C), 14.3 (Methyl-C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.55 (m, 2H), 6.10 (m, 2H), 4.10 (q, 2H), 3.95 (m, 2H), 2.80 (m, 2H), 1.20 (t, 3H).

7,8-Iminobicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (20): Vor der Reaktion wurden alle verwendeten Glasgeräte mit konz. NH₃-Lösung behandelt und die Lösungsmittel CH₂Cl₂ und CDCl₃ über basisches Aluminiumoxid filtriert. 50 mg (0.26 mmol) Urethan **44** wurden in 3.5 ml einer 20proz. methanolischen KOH-Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gab man gesättigte NaCl-Lösung hinzu und extrahierte sechsmal mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch zweimal mit alkalischer NaCl-Lösung gewaschen. Danach trocknete man mit K₂CO₃ und entfernte das Lösungsmittel bei 0°C im Wasserstrahlvakuum. Man erhielt 21 mg (68%) Aziridin **20** als farblosen Film. — IR (Ar-Matrix): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹, 3070, 3040, 2980, 2970, 1140, 845, 820, 720, 675. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.5 (2 olef. C), 130.3 (2 olef. C), 40.5 (2 Brückenkopf-C), 34.6 (2 Aziridin-C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.55 (m, 2H), 6.05 (m, 2H), 3.75 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 1.30 (s, breit, 1H).

1,2-*f*(Ethoxycarbonyl)imino-1,2,2a,10b-tetrahydrocyclobuta[1]phenanthren (46): Olefin **45** erhielt man durch photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an Phenanthren^[29], Hydrolyse des gebildeten Addukts mit methanolischer KOH-Lösung und anschließende oxidative Bisdecarboxylierung mit Bleitetraacetat^[30]. Von der bei der Hydrolyse erhaltenen Disäure wurden 2.2 g (7.48

mmol) unter Argon in Benzol (73 ml)/Pyridin (2 ml) auf 50°C erhitzt. Dann gab man portionsweise 7.44 g (16.78 mmol) Pb(OAc)₄ hinzu und erhitzte noch 3 h unter Rückfluß. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde anschließend auf 500 ml verd. HNO₃ (ca. 5proz.) gegossen, filtriert und die Benzolphase abgetrennt. Nach Entfernen des organischen Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein brauner Rückstand, der durch Filtrieren über eine kurze Säule (SiO₂; Ether/Pentan 1:12) zu einem farblosen Produkt-Gemisch aus Phenanthren und **45** führte. Durch Zugabe von wenig Ether konnte das Phenanthren leicht in Lösung gebracht werden, während sauberes Olefin **45** zurückblieb. Ausb. 306 mg (20%). — **Darstellung von Urethan 46:** Eine Lösung von 1.530 g (7.5 mmol) Olefin **45** und 0.863 g (7.5 mmol) Azidoameisensäure-ethylester (31) in 20 ml CH₂Cl₂ wurde in einem Quarzrohr mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Nach 3.5 h war kaum noch Gasentwicklung zu erkennen. Die Reaktionslösung hatte sich orange gefärbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man eine tieforangefarbene zähe Masse, die zunächst dreimal mit Ether gewaschen wurde. Die vereinigten Etherextrakte enthielten überwiegend **46**. Das unsaubere Urethan **46** ließ sich durch Filtrieren über eine kurze Säule (SiO₂; Ether/Pentan 1:1) und darauffolgende Auf trennung mittels PTLC (SiO₂; Ether/Pentan 1:6) reinigen. Etwa die Hälfte an eingesetztem Olefin **45** konnte wieder zurückgewonnen und zu einer weiteren Belichtung genutzt werden. Der Prozeß wurde insgesamt dreimal wiederholt. Am Ende erhielt man 150 mg (7%) **46** in farblosen Kristallen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2980, 2930, 1725, 1490, 1460, 1375, 1350, 1335, 1270, 1165, 755, 735. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 160.1 (Carbonyl-C), 131.8, 131.4 (4 quart. aromat. C), 130.2, 128.6, 127.8, 123.0 (8 aromat. C), 62.6 (Methylen-C), 43.3, 39.7 (4 Cyclobutan-C), 14.7 (Methyl-C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.95 (m, 2H), 7.23 – 7.35 (m, 6H), 4.36 (q, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.23 (s, 2H), 1.40 (t, 3H).

1,2,2a,10b-Tetrahydro-1,2-iminocyclobuta[1]phenanthren (21): 110 mg (0.38 mmol) Urethan **46** wurden in einer 20proz. KOH/Methanol-Lösung 40 min gerührt. Die Lösung wurde schwach orange, eine Blasenentwicklung war nicht zu erkennen. Nach Zugabe von 10 ml H₂O fiel ein farbloser Niederschlag aus, der durch dreimaliges Ausschütteln mit Ether extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Na₂SO₄, entfernte den Ether i. Vak. und erhielt das Rohprodukt als schwach orangefarbenen Film. Reinigung mit PTLC (SiO₂, Ether) ergab 64 mg (77%) Aziridin **21** als farblosen Film, der allmählich zu einem farblosen Feststoff kristallisierte. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm⁻¹, 3070, 3040, 2930, 1490, 1455, 1445, 1250, 1105, 780, 760, 740. — ¹³C-NMR ([D₆]-Aceton): δ = 134.6, 132.1 (4 quart. aromat. C), 130.9, 129.3, 128.2, 123.8 (8 aromat. C), 43.1, 39.3 (4 Cyclobutan-C). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.85 (m, 2H), 7.15 (m, 6H), 3.40 (s, 2H), 2.60 (s, 2H), 1.30 (s, breit, 1H).

exo-2,3-*f*(Ethoxycarbonyl)imino-*exo*-5,endo-6-bis(phenylsulfonyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]heptan (48): Eine Lösung von 13.3 g (35.5 mmol) *exo*-5,endo-6-Bis(phenylsulfonyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en **47**^[31] und 8.13 g (70.6 mmol) Azidomeisensäure-ethylester (31) in 140 ml CH₂Cl₂ wurde in einem Quarzrohr mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Als kaum noch Gasentwicklung festzustellen war, wurde die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit wenig Methanol gewaschen und der nicht in Lösung gegangene Rest anschließend aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Zusätzliches Produkt wurde durch Filtrieren der Mutterlaugen über eine kurze Säule (SiO₂; Ether/Dichlormethan 1:1) und erneutes Umkristallisieren gewonnen. Ausb. 4.9 g (30%) Urethan **48**, farblose Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3110 cm⁻¹, 3015, 2990, 2960, 1720, 1590, 1450, 1330, 1320, 1155, 1200, 1090, 730. — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 160.3 (Carbonyl-C), 139.3, 137.6 (2 quart. aromat. C), 135.3, 135.1,

130.2, 130.0, 129.1, 128.8 (10 aromat. C), 79.0, 77.4, 69.4, 67.8, 62.7 (Methylen-C), 35.7, 35.6, 14.4 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.50 - 8.00$ (m, 10 H), 4.99 (s, 1 H), 4.90 (d, 1 H), 4.30 (dd, 1 H), 4.08 (q, 2 H), 3.85 (d, 1 H), 3.50 (d, 1 H), 2.91 (d, 1 H), 1.20 (t, 3 H). — $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_7\text{S}_2$ (463.4): ber. C 54.38, H 4.53, N 3.02; gef. C 54.25, H 4.40, N 2.89.

exo-5,6-/(Ethoxycarbonyl)imino-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en (49): Unter Argon gab man 718 mg (32 mmol) Natrium portionsweise zu 35.0 g Quecksilber. Die Amalgam-Bildung erfolgte unter Aufzischen und starker Wärmeentwicklung. Nach Abkühlung wurde das feste 2proz. Natrium-Amalgam mit einem Glasstab pulverisiert. Anschließend wurden 60 ml Methanol und ein Gemisch aus 1.82 g (3.9 mmol) Urethan 48 und 7.53 g (54.6 mmol) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Dann wurde 12 h bei Raumtemp. stark gerüttelt. Am Ende der Reaktion hatte sich ein Quecksilbertropfen gebildet. Die Suspension wurde dann filtriert, die Lösung mit NaCl-Lösung versetzt und dreimal ausgeetherert. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch dreimal mit NaCl-Lösung gewaschen und dann mit MgSO_4 getrocknet. Nach Auf trennung des Rohproduktes mittels PTLC (SiO_2 ; Ether/Pentan 3:1) erhielt man 212 mg (30%) 49 als farblosen Film. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 3020, 2990, 2940, 2910, 1725, 1520, 1380, 1315, 1180. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 161.6$ (Carbonyl-C), 138.4 (2 olef. C), 74.5 (2 Brückenkopf-C), 61.9 (Methylen-C), 42.7 (2 Aziridin-C), 14.4 (Methyl-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.40$ (s, 2 H), 4.80 (s, 2 H), 4.00 (q, 2 H), 2.80 (s, 2 H), 1.20 (t, 3 H).

exo-5,6-Imino-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en (22): 80 mg (0.44 mmol) Urethan 49 wurden in einer 15proz. Lösung von KOH (1 g) in Methanol (6 ml) 1 h bei Raumtemp. gerüttelt. Danach gab man gesättigte NaCl-Lösung hinzu und extrahierte den ausgefallenen Niederschlag sechsmal mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgte i. Vak. bei 0°C. Nach Reinigung des Rohproduktes durch Umkondensation bei Raumtemp./10 Torr erhielt man 30 mg (63%) Aziridin 22 als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$, 3060, 3020, 1120, 1020, 915, 895, 830, 790, 680. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.9$ (2 olef. C), 77.0 (2 Brückenkopf-C), 37.0 (2 Aziridin-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.60$ (s, 2 H), 4.60 (s, 2 H), 2.30 (s, 2 H), 2.05 (s, breit, 1 H).

Dinatriumsalz 52 der Aziridin-trans-2,3-dicarbonsäure: Zu einer Lösung von 92 mg (0.58 mmol) Aziridin-trans-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (51)^[32] in 0.5 ml Methanol gab man 46 mg (1.16 mmol) NaOH in 1 ml H_2O und erhitzte 12 h auf 60°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum bei 50°C erhielt man 98 mg (96%) Dinatriumsalz 52 als farblosen Feststoff. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3280 \text{ cm}^{-1}$, 1595, 1400. — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.45$ (s, breit, 2 H).

Disilbersalz 53 von Aziridin-trans-2,3-dicarbonsäure: Eine zuvor neutralisierte Lösung von 98 mg (0.56 mmol) Dinatriumsalz 52 in dest. H_2O wurde unter Eiskühlung zu einer gerührten Lösung von 190 mg (1.12 mmol) AgNO_3 in dest. H_2O getropft. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der abzentrifugiert und je zweimal mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen wurde. Nach Trocknen i. Vak. über P_2O_5 isolierte man 178 mg (93%) Disilbersalz 53 als farblosen Feststoff. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3220 \text{ cm}^{-1}$, 1580, 1385.

Aziridin-trans-2,3-dicarbonsäure-diallylester (23): 178 mg (0.52 mmol) Disilbersalz 53 wurden in 3 ml CHCl_3 suspendiert. Nach Zugabe von 95 mg (0.79 mmol) Allylbromid wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Der gebildete silbrige Niederschlag wurde abgesaugt und noch zweimal mit CHCl_3 gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingeeengt, der Rückstand wurde bei $2 \cdot 10^{-2}$

Torr/40°C destilliert. Die Ausb. an sauberem Produkt 23 betrug 15 mg (18%). Farbloser Film. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3290 \text{ cm}^{-1}$, 3090, 2960, 1735, 1650, 1180. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 169.3$ (2 CO), 131.2 (2 —CH=), 119.4 (2 =CH₂), 66.6 (2 —CH₂—), 35.8 (2 Aziridin-C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.30 - 5.50$ (m, 2 H), 5.45 – 5.00 (m, 4 H), 4.70 – 4.50 (m, 4 H), 3.55 (s, breit, 1 H), 2.90 (s, 2 H).

* Herrn Prof. Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Oeffermann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 492 – 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 472.
- [2] [2a] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 278 – 282. — [2b] M. E. Jacox, *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 157 – 172. — [2c] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 238 – 239.
- [3] R. G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2389 – 2390.
- [4] [4a] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425 – 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 427. — [4b] H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7681 – 7685. — [4c] M. Bogey, J.-L. Destombes, J.-M. Denis, J.-C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *115*, 1 – 14. — [4d] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518 – 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 504. — [4e] H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1971 – 1985. — [4f] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4447 – 4455.
- [5] [5a] A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, I. G. Csizmadia, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12*, 355 – 368. — [5b] L. L. Lohr, Jr., M. Hanamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5541 – 5547. — [5c] E. U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2971 – 2978.
- [6] [6a] B. v. Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 834 – 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 827. — [6b] C. Wentrup, H. BricHL, P. Lorenzak, U. J. Vogelbacher, H.-W. Winter, A. Maquestiau, R. Flamming, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1337 – 1343.
- [7] G. Maier, U. Flögel, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2609 – 2612.
- [8] [8a] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1519 – 1520. — [8b] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1975**, 1 – 8. — [8c] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 8 – 11.
- [9] [9a] C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1111 – 1112. — [9b] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 614 – 617. — [9c] G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 252 – 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 226. — [9d] S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller, T. Machiguchi, J. E. Bertie, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4889 – 4891. — [9e] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317 – 341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309 – 332.
- [10] A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4842 – 4844.
- [11] [11a] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. S. Ewig, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2507 – 2508. — [11b] P. Carsky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 396 – 402.
- [12] [12a] Zusammenfassungen über das Oxiren-Problem: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52 – 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 32; E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 519 – 534. — [12b] M. Torres, E. M. Lown, H. E. Gunning, O. P. Strauss, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1623 – 1643. — [12c] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5883 – 5884. — [12d] C. Bachmann, T. Y. N'Guessan, F. Debû, M. Monnier, J. Pourcin, J.-P. Aycard, H. Bodot, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7488 – 7497.
- [13] [13a] G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2192 – 2201. — [13b] G. Maier, T. Sayrac, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2202 – 2213.
- [14] G. Maier, M. Heider, C. Sierakowski, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1961 – 1962.
- [15] S. Kodama, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5019 – 5024.
- [16] [16a] R. Huisgen, H. Blaschke, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2985 – 2997. — [16b] J. Meinwald, D. H. Aue, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2849 – 2850. — [16c] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 147.
- [17] [17a] R. D. Amos, J. E. Rice, CADPAC: *The Cambridge Analytic Derivatives Package*, Issue 4.0, Cambridge, 1987. — [17b] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Popple, *Ab Initio Mo-*

- lecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1986, S. 337–340.
- [18] [18a] R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 2421–2439. — [18b] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab, K. Bunge, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1258–1278.
- [19] [19a] K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier, J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7287–7301. — [19b] K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7301–7315.
- [20] [20a] W. Lwowski, T. J. Maricich, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3630–3637. — [20b] W. Lwowski, T. W. Mattingly, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1947–1958.
- [21] G. Maier, T. Sayrac, H.-O. Kalinowski, R. Askani, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2214–2220.
- [22] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke, R. Askani, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1057–1058; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 1016–1017.
- [23] G. Maier, M. Schneider, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 809–810.
- [24] M. Christl, H. Leininger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1553–1556.
- [25] L. A. Paquette, R. E. Moerck, B. Harirchian, P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1597–1599.
- [26] [26a] N. J. Hales, H. Heaney, J. H. Hollinshead, *Synthesis* **1975**, 707–708. — [26b] N. J. Hales, H. Heaney, J. H. Hollinshead, P. Singh, *Org. Synth.* **1980**, *59*, 71–78.
- [27] O. De Lucchi, G. Modena, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 1653–1656.
- [28] [28a] C. F. H. Allen, J. A. Van Allan, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5165–5167. — [28b] W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg, W. T. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 887–889.
- [29] [29a] D. Bryce-Smith, B. Vickery, *Chem. Ind.* **1961**, 429. — [29b] E. Vogel, W. Frass, J. Wolpers, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 979–980.
- [30] L. A. Paquette, R. A. Snow, C. R. Degenhardt, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4447–4450.
- [31] [31a] O. De Lucchi, G. Modena, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 914–915. — [31b] Lit. [27]. — [31c] O. De Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 596–604.
- [32] N. Furukawa, S. Oae, T. Yoshimura, *Synthesis* **1976**, 30–32.
- [33] J. Casanova, Jr., R. E. Schuster, N. D. Werner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4280–4281.
- [34] E. Borello, A. Zecchina, E. Guglielminotti, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 307–311. — [34b] J. Elquiero, C. Marzin, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 357–363. — [34c] G. O. Sorensen, L. Nygaard, M. Begtrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 605–606. — [34d] M. Begtrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 702–703. — [34e] M. Begtrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 736–741. — [34f] M. Winnewisser, J. Vogt, H. Ahlbrecht, *J. Chem. Res.* **1978**, 298–299. — [34g] M. H. Palmer, I. Simpson, J. R. Wheeler, *Z. Naturforsch., Teil A* **1981**, *36*, 1246–1252. — [34h] D. S. Wofford, D. M. Forkay, J. G. Russell, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5132–5137. — [34i] L. Lunazzi, F. Parisi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1025–1028.
- [35] [35a] L. T. Creagh, P. Truitt, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2956–2957. — [35b] J. R. Cox, S. Woodcock, I. H. Hillier, M. A. Vincent, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5499–5501.
- [36] [36a] A. Orohovats, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58* (8), 2662–2677. — [36b] O. L. Chapman, J.-P. Le Roux, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 282–285. — [36c] H. Tanaka, Y. Osamura, T. Matsushita, K. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1293–1298. — [36d] E. Orton, S. T. Collins, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6139–6143. — [36e] C. Wentrup, S. Fischer, H.-M. Berstermann, M. Kuzaj, H. Luerssen, K. Burger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 99–100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 85.
- [37] P. Pechukas, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1516–1521.

[180/93]