

## Bibliographische Beschreibung und Referat

Melzer, Antje

Vinylazide – Synthesen und Reaktionen

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2001, 106 Seiten

Die Möglichkeit der Synthese von Vinylaziden durch basenkatalysierte Umlagerungen von präparativ einfach zugänglichen Allylaziden wird an einer Reihe von akzeptor- und phenylsubstituierten Allylaziden sowie an substituierten 1-Azido-1*H*-indenen exemplarisch dokumentiert. Neben präparativen Gesichtspunkten werden auch mechanistische Details bezüglich der Isomerisierungsgeschwindigkeit und der Lage des Isomeriegleichgewichtes erörtert.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit ist die mechanistische Untersuchung der nucleophilen Addition von Stickstoffwasserstoffsäure (HN<sub>3</sub>) an akzeptorsubstituierte Allene (Michael-Addition).

Durch die Übertragung dieser Synthesesequenz auf Hexa-1,2,4,5-tetraene (Diallene) lassen sich 1,4-Diazidobuta-1,3-diene erzeugen. Die thermische oder photochemische Anregung dieser Diazide führt im untersuchten Synthesebeispiel zur Bildung von zwei stabilen diastereomeren Bi-2*H*-azirin-2-ylene. Die Zuordnung der Konfiguration dieser Heterocyclen gelingt durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Thermisch oder photochemisch induzierte Valenzisomerisierungen zu Pyridazinen und Pyrimidinen, wie sie in Analogie für Bicycloprop-2-ene als Valenzisomere des Benzols gefunden werden, spielen bei den untersuchten diastereomeren Bi-2*H*-azirin-2-ylene nur eine untergeordnete Rolle. Die favorisierten Reaktionen, insbesondere bei der Thermolyse, sind Epimerisierung und Fragmentierung, deren Verlauf durch kinetische Untersuchungen präzisiert wird.

Ferner wird gezeigt, daß auch einfache stereoisomere 2*H*-Azirine einer thermischen Äquilibrierung der Konfiguration unterliegen können.

Allylazide, Vinylazide, prototrope Umlagerungen, Michael-Addition, 1,4-Diazidobuta-1,3-diene, Bi-2*H*-azirin-2-ylene, Valenzisomerisierung, 2*H*-Azirine, Äquilibrierung