

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	8
1.1	Vinylazide	8
1.2	Zielsetzung	11
2	Vinylazide durch prototrope Umlagerungen von Allylaziden.....	12
2.1	Untersuchung von Allylaziden mit Akzeptorsubstituenten.....	12
2.1.1	Synthese von 4-Azidobut-3-ensäurederivaten	12
2.1.2	Synthese selenorganischer Azide	13
2.1.3	Synthese von 4-Azido-2-methylbut-3-enitril 26	14
2.1.4	Synthese von <i>E</i> -2-(2-Azido-1-methylethenyl)-malonsäuredimethylester <i>E</i> - 30	15
2.1.5	Diskussion	16
2.2	Untersuchung von phenylsubstituierten Allylaziden	17
2.2.1	Synthese von <i>Z</i> -1-Azido-1,3-diphenylprop-1-en <i>Z</i> - 34	17
2.2.2	Synthese und Reaktionen von 3-Azido-1,2,3-triphenylprop-1-en 39	19
2.2.3	Synthese und Reaktionen von 3-Azido-1,1,3-triphenylprop-1-en 44	21
2.3	Untersuchung von Azidoindenen.....	22
2.3.1	Synthese von 3-Azido-1,2-diphenyl-1 <i>H</i> -indenen 55a	23
2.3.2	Synthesen von 1-Azido-2,3-diaryl-1 <i>H</i> -indenen 54	24
2.3.3	Äquilibrierung von 1-Azido-2,3-diaryl-1 <i>H</i> -indenen 54 und 3-Azido-1,2-diaryl-1 <i>H</i> -indenen 55	26
3	Untersuchungen an CH-aciden Aziden.....	27
4	Vinylazide durch Michael-Addition an Allene.....	29
4.1	Nucleophile Addition an akzeptorsubstituierte Allene	29
4.1.1	Umsetzung von Buta-2,3-diensäure 11a mit Natriumazid.....	30
4.1.2	Umsetzungen weiterer akzeptorsubstituierter Allene	31
4.2	Michael-Addition an akzeptorsubstituierte Hexa-1,2,4,5-tetraene (78)	32
4.2.1	Synthese substituierter Hexa-1,2,4,5-tetraene 78	32
4.2.2	Synthese von [1,2-Bis-(1-azidoethyliden)-ethan-1,2-diyl]-bis(diphenylphosphinoxid) 83	33
4.2.3	Reaktionen von <i>E,E</i> -[1,2-Bis-(1-azidoethyliden)-ethan-1,2-diyl]-bis(diphenylphosphinoxid) <i>E,E</i> - 83	35
4.2.4	Reaktionen von Bi-[3-methyl-2-(diphenylphosphinoyl)-2 <i>H</i> -azirin-2-yl] 85	38
4.2.4.1	Thermolyse von 85 in Lösung.....	39
4.2.4.2	Photolyse von 85 in Lösung.....	43
5	Thermische Äquilibrierung der Konfiguration von 2<i>H</i>-Azirinen.....	44
5.1	Synthese und Isomerisierung von <i>cis</i> -/ <i>trans</i> -6- <i>t</i> -Butyl-2-phenyl-1-azaspiro[2.5]-oct-1-en (97)	44

5.2	Untersuchungen zur Racemisierung von (<i>R</i>)-3-Methyl-2-diphenylphosphinoyl-2 <i>H</i> -azirin (100).....	46
5.3	Diskussion	47
6	Zusammenfassung	48
7	Experimenteller Teil	52
7.1	Verwendete Geräte und allgemeine Anmerkungen	52
7.2	Synthesen des 2. Kapitels.....	54
7.2.1	Synthesen zu Kapitel 2.1	54
7.2.1.1	Synthese von 4-Azidobut-3-ennitril 15	54
7.2.1.2	Synthese von <i>E</i> -4-Azidobut-2-ensäuremethylester <i>E</i> - 17	54
7.2.1.3	Synthese von 4-Azidobut-3-ensäuremethylester 18	55
7.2.1.4	Synthese von <i>Z</i> -4-Azido-(3-phenylselenenyl)-but-2-ennitril <i>Z</i> - 21	55
7.2.1.5	Synthese von 4-Azido-(3-phenylselenenyl)-but-3-ennitril 22	56
7.2.1.6	Synthese von <i>Z</i> -4-Azido-(3-phenylseleninyl)-but-2-ennitril <i>Z</i> - 23	57
7.2.1.7	Umlagerung von <i>Z</i> -4-Azido-(3-phenylseleninyl)-but-2-ennitril <i>Z</i> - 23	58
7.2.1.8	Synthese von 4-Azido-2-methylbut-2-ennitril 25	58
7.2.1.9	Synthese von 4-Azido-2-methylbut-3-ennitril 26	59
7.2.1.10	Synthese von <i>E</i> -2-(2-Azido-1-methylethenyl)-malonsäuredimethylester <i>E</i> - 30	60
7.2.2	Synthesen zu Kapitel 2.2	61
7.2.2.1	Synthese von <i>E</i> -3-Azido-1,3-diphenylprop-1-en <i>E</i> - 33	61
7.2.2.2	Synthese von <i>Z</i> -1-Azido-1,3-diphenylprop-1-en <i>Z</i> - 34	61
7.2.2.3	Synthese von 2-Benzyl-3-phenyl-2 <i>H</i> -azirin 36	62
7.2.2.4	Umsetzung von <i>Z</i> -1-Azido-1,3-diphenylprop-1-en <i>Z</i> - 34 mit Cyclooctin.....	63
7.2.2.5	Umsetzung von <i>E</i> -1-Azido-1,3-diphenylprop-1-en <i>E</i> - 34 mit Cyclooctin	63
7.2.2.6	Synthese von 3-Azido-1,2,3-triphenylprop-1-en 39	64
7.2.2.7	Umsetzung des Azids 39 mit starken Basen	65
7.2.2.8	Synthese von 3-Azido-1,1,3-triphenylprop-1-en 44	65
7.2.2.9	Umsetzung des Azids 44 mit starken Basen	66
7.2.3	Synthesen zu Kapitel 2.3	67
7.2.3.1	Darstellung der Hydrazone 61	67
7.2.3.1.1	Synthese von 3-(4-Methylphenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-1-onhydrazon 61b	67
7.2.3.1.2	Synthese von 3-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-1-onhydrazon 61c	67
7.2.3.1.3	Synthese von 4-(1-Hydrazono-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-3-yl)-benzonnitril 61d	68
7.2.3.1.4	Synthese von 3-(4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-1-onhydrazon 61e	68
7.2.3.1.5	Synthese von 2-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-1 <i>H</i> -inden-1-onhydrazon 61f	69
7.2.3.2	Darstellung der Diazoverbindungen 62	69
7.2.3.2.1	Synthese von 3-(4-Methylphenyl)-2-phenyl-1-diazo-1 <i>H</i> -inden 62b	69
7.2.3.2.2	Synthese von 3-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1-diazo-1 <i>H</i> -inden 62c	70
7.2.3.2.3	Synthese von 4-(1-Diazo-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-3-yl)-benzonnitril 62d	70

7.2.3.2.4	Synthese von 3-(4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenyl)-2-phenyl-1-diazo-1 <i>H</i> -inden 62e	70
7.2.3.2.5	Synthese von 2-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-1-diazo-1 <i>H</i> -inden 62f	71
7.2.3.3	Synthesen der 1-Azido-2,3-diaryl-1 <i>H</i> -indene 54	71
7.2.3.3.1	Synthese von 1-Azido-2,3-diphenyl-1 <i>H</i> -inden 54a	72
7.2.3.3.2	Synthese von 1-Azido-3-(4-methylphenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden 54b	72
7.2.3.3.3	Synthese von 1-Azido-3-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden 54c	73
7.2.3.3.4	Synthese von 4-(1-Azido-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-3-yl)-benzotrinitril 54d	73
7.2.3.3.5	Synthese von 1-Azido-3-(4- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden 54e	74
7.2.3.3.6	Synthese von 1-Azido-2-(4-methylphenyl)-3-phenyl-1 <i>H</i> -inden 54f	74
7.2.3.4	Darstellung der 3-Azido-1,2-diaryl-1 <i>H</i> -indene 55	74
7.2.3.4.1	Synthese von 3-Azido-1,2-diphenyl-1 <i>H</i> -inden 55a	75
7.2.3.4.2	Synthese von 3-Azido-1-(4-methylphenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden 55b	76
7.2.3.4.3	Synthese von 3-Azido-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden 55c	76
7.2.3.4.4	Synthese von 4-(3-Azido-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden-1-yl)-benzotrinitril 55d	77
7.2.3.4.5	Synthese von 3-Azido-1-(4- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-2-phenyl-1 <i>H</i> -inden 55e	77
7.2.3.4.6	Synthese von 3-Azido-2-(4-methylphenyl)-1-phenyl-1 <i>H</i> -inden 55f	78
7.3	Synthesen des 3. Kapitels.....	78
7.3.1	Synthese von Trifluormethylsulfonyloxy-(diethoxyphosphoryl)-essigsäureethylester 66b (X = OTf).....	78
7.3.2	Synthese von Azido-(diethoxyphosphoryl)-essigsäureethylester 64b	79
7.3.3	Synthese von 2-(Trifluormethylsulfonyloxy)-malonsäurediethylester 66a (X = OTf).....	79
7.3.4	Synthese von 2-Azidomalonsäurediethylester 64a	79
7.3.5	Synthese von 2-Azido-2-ethoxycarbonylmalonsäurediethylester 64c	80
7.3.6	Synthese von 2-Azido-3-oxo-3-phenylpropionsäureethylester 68a	81
7.3.7	Abfangreaktion von 68a mit Cyclooctin	81
7.3.8	Synthese von 2-Azido-3-oxo-butansäuremethylester 68b	82
7.3.9	Umsetzung von 68b mit Cyclooctin	83
7.4	Synthesen des 4. Kapitels.....	84
7.4.1	Synthesen zu Kapitel 4.1	84
7.4.1.1	Umsetzung von Buta-2,3-diensäure 11a mit Natriumazid	84
7.4.1.2	Photolyse von 12a	85
7.4.1.3	Umsetzung von Cyanoallen 19 mit Natriumazid	85
7.4.1.4	Synthese von 3-Azidobut-3-ensäureethylester 73b	87
7.4.1.5	Umsetzung von 3-Azidobut-3-ensäureethylester 73b mit DABCO	87
7.4.1.6	Synthese von (2-Azidoprop-2-en)phosphonsäurediethylester 73c	88
7.4.1.7	Umsetzung von (2-Azidoprop-2-en)phosphonsäurediethylester 73c mit DBU	88
7.4.1.8	Umsetzung von Prop-1,2-dienyldiphenylphosphinoxid 11d mit Azidgruppenübertragungsreaktionen	89
7.4.1.9	Synthese von (2-Azido-1-brom-prop-2-enyl)-diphenylphosphinoxid 73f	90
7.4.1.10	Umsetzung von (2-Azido-1-brom-prop-2-enyl)-diphenylphosphinoxid 73f mit DBU ..	90

7.4.2	Synthesen zu Kapitel 4.2	92
7.4.2.1	Synthese von (1,2-Diethenylidenethan-1,2-diyl)-bis(diethylphosphinoxid) 78d	92
7.4.2.2	Synthese von [1,2-Bis-(1-azidoethyliden)-ethan-1,2-diyl]- bis(diphenylphosphinoxid) 83	92
7.4.2.3	Bildung von 2-(2-Azido-1-diphenylphosphinoyl-prop-1-enyl)- 2-diphenylphosphinoyl-3-methyl-2 <i>H</i> -azirin 84	93
7.4.2.4	Umsetzung von <i>E,E</i> - 83 mit Cyclooctin	93
7.4.2.5	Thermolyse von <i>E,E</i> - 83 zu Bi-[3-methyl-2-(diphenylphosphinoyl)-2 <i>H</i> -azirin-2-yl] 85	94
7.4.2.6	Photolyse des Diazids <i>E,E</i> - 83	96
7.4.2.7	Thermolyse der Bi-2 <i>H</i> -azirin-2-yle <i>meso</i> -/ <i>rac</i> - 85	96
7.4.2.8	Photolyse der Bi-2 <i>H</i> -azirin-2-yle <i>meso</i> -/ <i>rac</i> - 85	97
7.5	Synthesen des 5. Kapitels	99
7.5.1	Synthesen zu Kapitel 5.1	99
7.5.1.1	Synthese von (4- <i>t</i> -Butylcyclohexyl)-phenylketon <i>N,N</i> -Dimethylhydrazon 95	99
7.5.1.2	Synthese von (4- <i>t</i> -Butylcyclohexyl)-phenylketon <i>N,N,N</i> -Trimethylhydrazoniumiodid 96	99
7.5.1.3	Synthese von 6- <i>t</i> -Butyl-2-phenyl-1-azaspiro[2.5]oct-1-en 97	100
7.5.1.4	Gasphasenthermolysen von 6- <i>t</i> -Butyl-2-phenyl-1-azaspiro[2.5]oct-1-en 97	101
7.5.2	Synthesen zu Kapitel 5.2	101
7.5.2.1	Versuche zur Racemisierung von 3-Methyl-2-diphenylphosphinoyl-2 <i>H</i> -azirin 100	101
8	Literaturverzeichnis	102
9	Anhang	107