

# **Thesen**

zur Dissertation

## Vinylazide – Synthesen und Reaktionen

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz

von Diplomchemikerin Antje Melzer  
geboren am 20.05.1971 in Karl-Marx-Stadt

Chemnitz, den 31.07.2001

- 1) Vinylazide sind wichtige Synthesebausteine, vorzugsweise zur Erzeugung von hochgespannten Dreiringheterocyclen (*2H*-Azirinen). Die gezielte Nutzung der baseninduzierten Umlagerung von Allylaziden bietet eine interessante Alternative zur Synthese von Vinylaziden. Die als Edukte verwendeten Allylazide sind durch nucleophile Substitution der entsprechenden Halogenverbindungen präparativ meist sehr gut zugänglich.
- 2) Besonders geeignete Ausgangsverbindungen für die Realisierung der prototropen Umlagerung zu Vinylaziden sind Allylazid-Verbindungen mit aciden Protonen. Als ideal erweisen sich Systeme mit Akzeptorsubstituenten oder substituierte Azido-*1H*-indene. Bedingt einsetzbar sind phenylsubstituierte Allylazide. Die zur Initiierung der Umlagerung erforderliche Basizität variiert stark und steht in Relation zur Acidität der Protonen.
- 3) Akzeptorsubstituierte Allene führen durch nucleophile Addition von Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ) ebenfalls zu Vinylaziden. Die Bildung der thermodynamisch stabileren Endprodukte erfolgt durch prototrope Umlagerung.
- 4) Die Michael-Addition von Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ) an akzeptorsubstituierte 1,2,4,5-Hexatetraene (Diallene) ermöglicht einen Zugang zu 1,4-Diazidobuta-1,3-dienen.
- 5) Durch Thermolyse oder Photolyse der 1,4-Diazidobuta-1,3-diene lassen sich Bi-*2H*-azirin-2-yle generieren. Die thermische Stabilität dieser heterocyclischen Analoga der Bicycloprop-2-ene erhöht sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in 2-Position.
- 6) Bi-*2H*-azirin-2-yle besitzen zwei stereogene Zentren. Die daraus resultierenden diastereomeren Produkte können in besonderen Fällen und bei entsprechender Stabilität durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

- 7) Diastereomerenreine stabile Bi-2*H*-azirin-2-ylen unterliegen bei der Thermolyse einer Epimerisierungsreaktion.
- 8) Ferner ergeben thermisch induzierte Reaktionen von stabilen Bi-2*H*-azirin-2-ylen vor allem bei sterischer Hinderung bevorzugt Fragmentierungsprodukte, wobei diese Produkte ausschließlich aus einem Diastereomer gebildet werden. Aromatisierungen zu Pyridazinen treten lediglich als Nebenreaktion auf.
- 9) Die Photolysereaktionen spezieller Bi-2*H*-azirin-2-yle schließen Valenzisomerisierung zu Pyrimidinen und Fragmentierung zu Alkinen ein.
- 10) In Analogie zu den Bi-2*H*-azirin-2-ylen werden auch bei stereoisomeren 2*H*-Azirinen thermische Äquilibrierungen der Konfiguration beobachtet.