

Bibliografische Beschreibung und Referat

Müller, Beate

Synthesen und Reaktionen neuartiger Azidocyclopentadiene

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation, 2002, 117 Seiten

Die Darstellung von Azidocyclopentadienen, die nicht als Salz oder Komplex vorliegen, wird an verschiedenartig substituierten Systemen erstmals dokumentiert. So stellt die Umsetzung von Iodcyclopentadien mit verschiedenen Azidübertragungsreagenzien eine bequeme Synthesemethode für die Gewinnung des unsubstituierten Azidocyclopentadiens dar, das erstmalig als 1:1-Gemisch der Vinylazide erhalten wird.

Durch den Ausschluß basischer Komponenten bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) gelingt die Synthese substituierter 5-Azidocyclopentadiene mit aciden Protonen, die unter den Bedingungen der nucleophilen Substitution durch prototrope Isomerisierungen mit den 1- und 2-Azidoverbindungen im Gleichgewicht stehen. Desweiteren werden eine Azidübertragungsreaktion auf ein pentasubstituiertes Cyclopentadien und ein Diazogruppentransfer auf ein Aminocyclopentadien exemplarisch beschrieben.

Die Charakterisierung strukturisomerer Azidocyclopentadiene erfolgt auch durch Diels-Alder-Reaktionen mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD), die durch die Umsetzung der Cyclopentadien-Systeme weitere Isomerisierungen ausschließen. Die aus den 1- und 2-Azido-Verbindungen erhaltenen instabilen Norbornen-Derivate können durch 1,3-dipolare Cycloadditionen in Gegenwart von Cyclooctin stabilisiert werden. Dagegen sind die [4+2]-Produkte der 5-Azido-Isomere stabil und bilden die Grundlage weiterer Untersuchungen.

Durch die Eintopfsynthese eines Isothiocyanats oder die Kondensation zu einem Azidofulven wird die Verwendung der Titelverbindungen als Synthesebausteine demonstriert. Thermolysen oder Photolysen, bei denen die Azide in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster unter Ringerweiterung zu Pyridinen, durch Einschiebung zu Indol-Derivaten oder unter Ringspaltung zu offenkettigen Nitrilen reagieren, bieten einen leichten Zugang zu strukturell unterschiedlichen Produkten.

Allylazid, Azidocyclopentadien, Azirin, Cycloaddition, Diazoverbindungen, Dicyclopentadien, Diels-Alder-Reaktion, organische Synthese, prototrop, sigmatrope Umlagerung, Vinylazid