

INHALT

1	EINLEITUNG	8
1.1	AZIDE	8
1.2	CYCLOPENTADIENE	9
1.3	ZIEL DER UNTERSUCHUNGEN	12
2	SYNTHESEN VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN	13
2.1	AZIDOCYCLOPENTADIENE DURCH NUCLEOPHILE SUBSTITUTIONEN	13
2.1.1	Pentasubstituierte Azidocyclopentadiene	13
2.1.1.1	Umsetzungen von Hexachlorcyclopentadien (20) mit Natriumazid	13
2.1.1.2	Synthese von 1-Azido-1,2,3-triphenyl-1 <i>H</i> -inden (25)	14
2.1.1.3	Darstellung von 5-Azido-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien (27)	15
2.1.2	Tetrasubstituierte Azidocyclopentadiene	15
2.1.2.1	Untersuchung von Azidotetraphenylcyclopentadienen	15
2.1.2.2	Gewinnung von 5-Azido-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (33a)	17
2.1.3	Azidotriphenylcyclopentadiene	18
2.1.4	Azidocyclopentadien (39)	19
2.2	AZIDOCYCLOPENTADIENE MITTELS DIAZOGRUPPEN- UND AZIDGRUPPEN-ÜBERTRAGUNG	21
2.2.1	Synthese von 2-Azido-5,5-diphenylcyclopenta-1,3-diencarbonitril (42)	21
2.2.2	Darstellung von 5-Azido-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien (27)	21
2.3	AZIDOCYCLOPENTADIENE ÜBER DIAZOVERBINDUNGEN	22
2.3.1	Stickstoffübertragung auf Diazocyclopentadiene mittels Stickstoffwasserstoffsäure	22
2.3.1.1	Umsetzung von Phenyl Diazoverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure	23
2.3.1.2	Behandlung von Diazocyclopentadien (46) mit Stickstoffwasserstoffsäure	23
2.3.1.3	Reaktion von 46 mit Stickstoffwasserstoffsäure und PTAD	25
2.3.2	Stickstoffübertragung auf 2-Methyl-1-azaspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (57) mit Diazomethan	26
2.3.2.1	Synthese und Umsetzung von 57 mit Diazomethan	26
2.3.2.2	Gasphasenthermolysen von 57	29
2.4	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN AUS AZIDOCYCLOPENTENEN	30
2.4.1	Untersuchungen von 2-Azidocyclopent-3-en-1-ol-Derivaten	30
2.4.1.1	Versuche zur Eliminierung durch Basen	30
2.4.1.2	Blitzvakuumthermolysen	31
2.4.2	<i>retro</i> -Diels-Alder-Reaktion von 5-Azidotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien (71)	32
2.4.2.1	Behandlung von <i>exo</i> -Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-4,8-dien-3-ol (<i>exo</i> - 70a) mit HN ₃	33
2.4.2.2	Umsetzung von <i>exo</i> -5-Bromtricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien (<i>exo</i> - 70b) mit NaN ₃	33
2.4.2.3	Gasphasenthermolysen von 71	34
3	REAKTIONSVERHALTEN VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN	35
3.1	THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE FOLGEREAKTIONEN	35
3.1.1	Ringerweiterung zu Pyridinen	35
3.1.2	Aufbau von Indolderivaten	36

3.1.2.1	Untersuchung von 2-Azido-1,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (29c)	36
3.1.2.2	Darstellung von 2,3-Diphenyl-1,4-dihydrocyclopenta[<i>b</i>]indol (76)	37
3.1.3	Zersetzung zu Nitrilen	38
3.1.3.1	Thermolysen	38
3.1.3.2	Photolysen	40
3.1.3.3	Diskussion	41
3.1.4	Photochemisch induzierte Isomerisierung	42
3.2	CYCLOADDITIONEN	44
3.2.1	Pentasubstituierte Azidocyclopentadiene	45
3.2.1.1	Umsetzung von 5,5-Diazido-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (23) mit Cyclooctin	45
3.2.2	Tetrasubstituierte Azidocyclopentadiene	46
3.2.2.1	Untersuchung der Azidotetraphenylcyclopentadiene (29b,c)	46
3.2.2.2	Derivatisierung von 5-Azido-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien (29a)	49
3.2.2.3	Reaktionen von 5-Azido-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (33a)	51
3.2.3	Trisubstituierte Azidocyclopentadiene	51
3.2.3.1	Umsetzung von 5-Azido-1,2,4-triphenylcyclopentadien (36a) und von 2-Azido-1,3,4-triphenylcyclopentadien (36b) mit Cyclooctin	51
3.2.3.2	Cycloadditionen von 36a,b und 87b	53
3.2.4	Azidocyclopentadien	54
3.2.4.1	Umsetzung von Azidocyclopentadien (39b,c) mit Cyclooctin	54
3.2.4.2	Diels-Alder-Reaktionen von 39b,c	55
3.2.5	Diskussion	55
3.3	WEITERE UMSETZUNGEN VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN	57
3.3.1	Synthese von 2-Isothiocyanato-1,3,4-triphenylcyclopentadien (95)	57
3.3.2	Darstellung und Diels-Alder-Reaktion von 2-Azido-6,6-dimethylfulven (98)	58
4	ZUSAMMENFASSUNG	59
5	EXPERIMENTELLER TEIL	62
5.1	VERWENDETE GERÄTE UND ALLGEMEINE ANMERKUNGEN	62
5.2	SYNTHESE VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN DURCH NUCLEOPHILE SUBSTITUTIONEN	64
5.2.1	Pentasubstituierte Azidocyclopentadiene	64
5.2.1.1	5,5-Diazido-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (23)	64
5.2.1.2	1-Azido-1,2,3-triphenyl-1 <i>H</i> -inden (25)	64
5.2.1.3	5-Azido-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien (27)	65
5.2.2	Tetrasubstituierte Azidocyclopentadiene	65
5.2.2.1	1-Azido-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (29b) und 2-Azido-1,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (29c)	65
5.2.2.2	5-Imino-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien (30)	67
5.2.2.3	Umsetzung von 5-Brom-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien (28) mit TMGA	67
5.2.2.4	5-Azido-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (33a)	68
5.2.2.5	Behandlung von 5-Brom-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (32) mit NaN ₃	69

5.2.3	Trisubstituierte Azidocyclopentadiene	71
5.2.3.1	2-Azido-1,3,4-triphenylcyclopentadien (36b)	71
5.2.3.2	5-Imino-1,2,4-triphenylcyclopentadien (37)	71
5.2.4	Azidocyclopentadien	72
5.2.4.1	1-Azidocyclopentadien (39b) und 2-Azidocyclopentadien (39c)	72
5.2.4.2	Einfluß der Basizität des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht von 39b,c	74
5.3	AZIDOCYCLOPENTADIENE DURCH DIAZO- UND AZIDGRUPPEN-ÜBERTRAGUNG	74
5.3.1	2-Azido-5,5-diphenylcyclopenta-1,3-dienicarbonitril (42)	74
5.3.2	5-Azido-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien (27)	75
5.4	SYNTHESE VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN ÜBER DIAZOVERBINDUNGEN	75
5.4.1	Umsetzungen von Diazocyclopentadienen mit Stickstoffwasserstoffsäure	75
5.4.1.1	5-Azido-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien (29a)	76
5.4.1.2	5-Azido-1,2,4-triphenylcyclopentadien (36a)	76
5.4.1.3	Behandlung von Diazocyclopentadien (46) mit HN_3	77
5.4.1.4	Reaktion von Diazocyclopentadien (46) mit HN_3 und PTAD	80
5.4.2	Darstellung und Reaktionen von 2-Methyl-1-azaspiro[2.4]hepta-1,4,6-trien (57)	81
5.4.2.1	5-Ethenylidencyclopentadien (54)	81
5.4.2.2	6-Azido-6-methylfulven (55)	82
5.4.2.3	Thermische und photochemische Zersetzung von 55	82
5.4.2.4	Gasphasenthermolyse des 2-Methyl-1-azaspiro[2.4]hepta-1,4,6-triens (57)	83
5.4.2.5	Umsetzung von 57 mit Diazomethan	83
5.5	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON AZIDOCYCLOPENTADIEN AUS CYCLOPENTENEN	84
5.5.1	Untersuchungen von 2-Azidocyclopent-3-en-1-ol-Derivaten	84
5.5.1.1	2-Azidocyclopent-3-en-1-yl- <i>p</i> -nitrobenzolsulfonat (66c)	84
5.5.1.2	Dithiokohlensäure-O-(4-azidocyclopent-2-en-1-yl)- <i>S</i> -methylester (65b) und Dithiokohlensäure-O-(2-azidocyclopent-3-en-1-yl)- <i>S</i> -methylester (66b)	84
5.5.1.3	Gasphasenthermolyse der Dithiocarbonate 65b , 66b	85
5.5.1.4	2-Azidocyclopent-3-en-1-yltrifluormethansulfonat (66d)	86
5.5.1.5	Gasphasenthermolyse von 2-Azidocyclopent-3-en-1-yltrifluormethansulfonat (66d)	87
5.5.2	<i>retro</i> -Diels-Alder-Reaktion von 5-Azidotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien (71)	88
5.5.2.1	Umsetzung von <i>exo</i> -Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-4,8-dien-3-ol (<i>exo</i> - 70a) mit HN_3	88
5.5.2.2	Reaktion von <i>exo</i> -5-Bromtricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien (<i>exo</i> - 70b) mit NaN_3	88
5.5.2.3	Gasphasenthermolyse von 5-Azidotricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]deca-3,8-dien (71)	89
5.6	THERMOLYSEN UND PHOTOLYSEN VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN	90
5.6.1	Ringerweiterung zu Pyridinen	90
5.6.1.1	1-Azido-1,2,3-triphenyl-1 <i>H</i> -inden (25)	90
5.6.1.2	5-Azido-1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadien (27)	91
5.6.2	Bildung von Indolen	91
5.6.2.1	2-Azido-1,3,4,5-tetraphenylcyclopentadien (29c)	91
5.6.2.2	Thermolyse von 5-Azido-1,2,4-triphenylcyclopentadien (36a)	92

5.6.2.3	Thermolyse von 2-Azido-1,3,4-triphenylcyclopentadien (36b)	92
5.6.3	Zersetzung zu Nitrilen	93
5.6.3.1	Thermolyse von 5-Azido-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadien (29a)	93
5.6.3.2	Thermolyse von 5-Azido-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadien (33a)	93
5.6.3.3	Thermolyse und Photolyse von Azidocyclopentadien (39b,c)	93
5.6.4	Photolyse von 5-Azido-1,2,4-triphenylcyclopentadien (36a)	94
5.7	CYCLOADDITIONEN	95
5.7.1	Pentasubstituierte Azidocyclopentadiene	96
5.7.1.1	Umsetzung von 5,5-Diazido-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien (23) mit Cyclooctin	96
5.7.2	Tetrasubstituierte Azidocyclopentadiene	97
5.7.2.1	Umsetzung der Azidotetraphenylcyclopentadiene (29b,c) mit PTAD und Cyclooctin	97
5.7.2.2	Umsetzung der Azidotetraphenylcyclopentadiene (29b,c) mit Cyclooctin	98
5.7.2.3	Umsetzung der 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocyclooctatriazol-1-yl-pentaphenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-ene (81) mit PTAD	99
5.7.2.4	Umsetzung des 5-Azido-1,2,3,4-tetraphenylcyclopentadiens (29a) mit PTAD	100
5.7.2.5	Umsetzung des <i>anti</i> -/ <i>syn</i> -10-Azido-1,4,7,8,9-pentaphenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en-3,5-dions (<i>anti</i> -/ <i>syn</i> - 82a) mit Cyclooctin	101
5.7.2.6	Umsetzung des 5-Azido-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadiens (33a) mit Cyclooctin	102
5.7.2.7	Umsetzung des 5-Azido-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadiens (33a) mit PTAD	102
5.7.2.8	Darstellung von <i>syn</i> -10-(4,5,6,7,8,9-Hexahydrocyclooctatriazol-1-yl)-1,7,8,9-tetramethyl-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (<i>syn</i> - 86)	103
5.7.3	Trisubstituierte Azidocyclopentadiene	103
5.7.3.1	Umsetzung des 5-Azido-1,2,4-triphenylcyclopentadiens (36a) mit Cyclooctin	103
5.7.3.2	Reaktion von 5-Azido-1,2,4-triphenylcyclopentadien (36a) mit PTAD	104
5.7.3.3	Behandlung von <i>anti</i> -/ <i>syn</i> -10-Azido-1,4,7,8-tetraphenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (<i>anti</i> -/ <i>syn</i> - 88a) mit Cyclooctin	104
5.7.3.4	Reaktion von 2-Azido-1,3,4-triphenylcyclopentadien (36b) mit Cyclooctin	105
5.7.3.5	Umsetzung des 1-(2,4,5-Triphenylcyclopenta-1,4-dienyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1 <i>H</i> -cyclooctatriazols (87b) mit PTAD	106
5.7.3.6	Umsetzung des 2-Azido-1,3,4-triphenylcyclopentadiens (36b) mit PTAD und Cyclooctin	107
5.7.4	Azidocyclopentadien	107
5.7.4.1	Umsetzung von Azidocyclopentadien (39b,c) mit Cyclooctin	107
5.7.4.2	Umsetzung von Azidocyclopentadien (39b,c) mit PTAD	108
5.7.4.3	Umsetzung von Azidocyclopentadien (39b,c) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	109
5.8	WEITERE REAKTIONEN VON AZIDOCYCLOPENTADIENEN	110
5.8.1	Synthese von 2-Isothiocyanato-1,3,4-triphenylcyclopentadien (95)	110
5.8.2	Untersuchung eines Azidofulvens	111
5.8.2.1	2-Azido-6,6-dimethylfulven (98)	111
5.8.2.2	Reaktion von 98 mit TCNE	112
6	LITERATURVERZEICHNIS	113
7	ANHANG	118