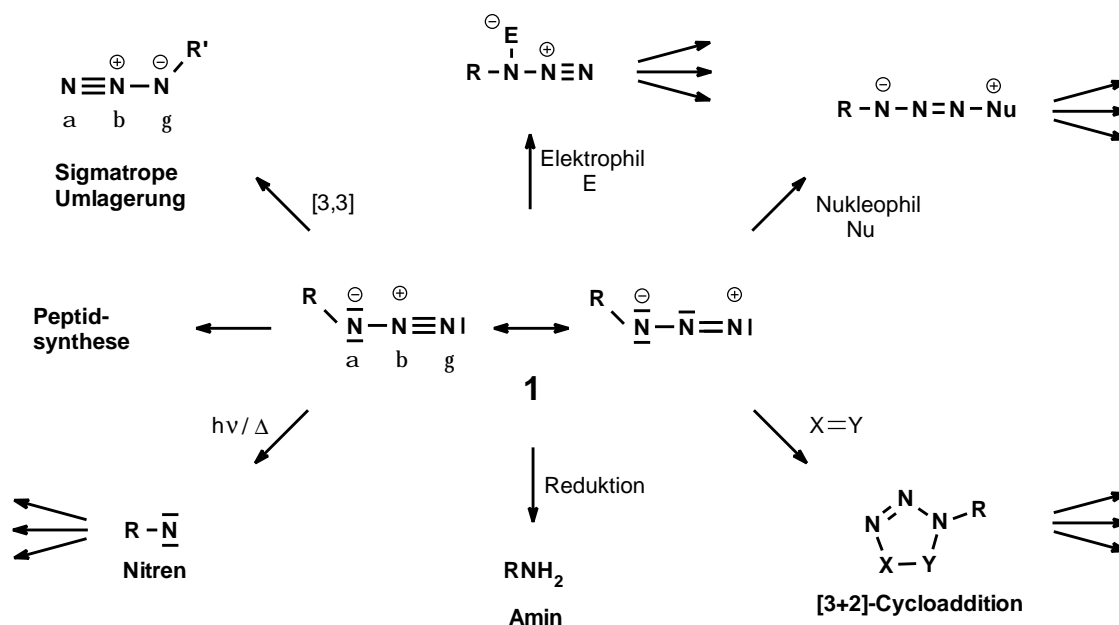


# 1 EINLEITUNG

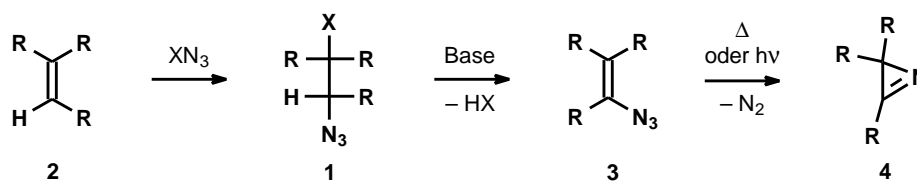
## 1.1 AZIDE

Die nicht in der Natur vorkommenden Azide **1** bilden aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten, von denen einige in Schema 1 dargestellt sind, eine interessante Verbindungsklasse der Organischen Chemie [1].



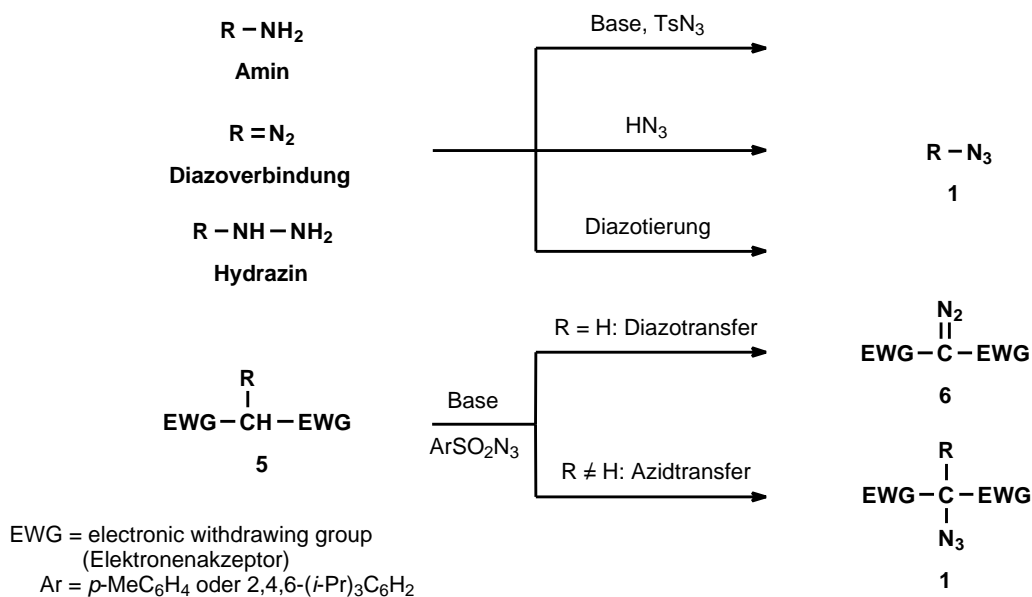
Schema 1

Meist erfolgt die Gewinnung organischer Azide **1** durch nucleophile Substitution mit Azidionen [2] oder die Anlagerung von  $XN_3$  ( $X = H$  oder Halogen) an ungesättigte Verbindungen **2** [3] (Schema 2). Eine anschließende Eliminierung von Halogenwasserstoff  $HX$  nach Hassner ist die klassische Synthesemethode für Vinylazide **3** [4], die ebenfalls durch prototrope Umlagerungen von Allylaziden zugänglich sind [5] und einen leichten Zugang zu  $2H$ -Azirinen **4** bieten [4].



Schema 2

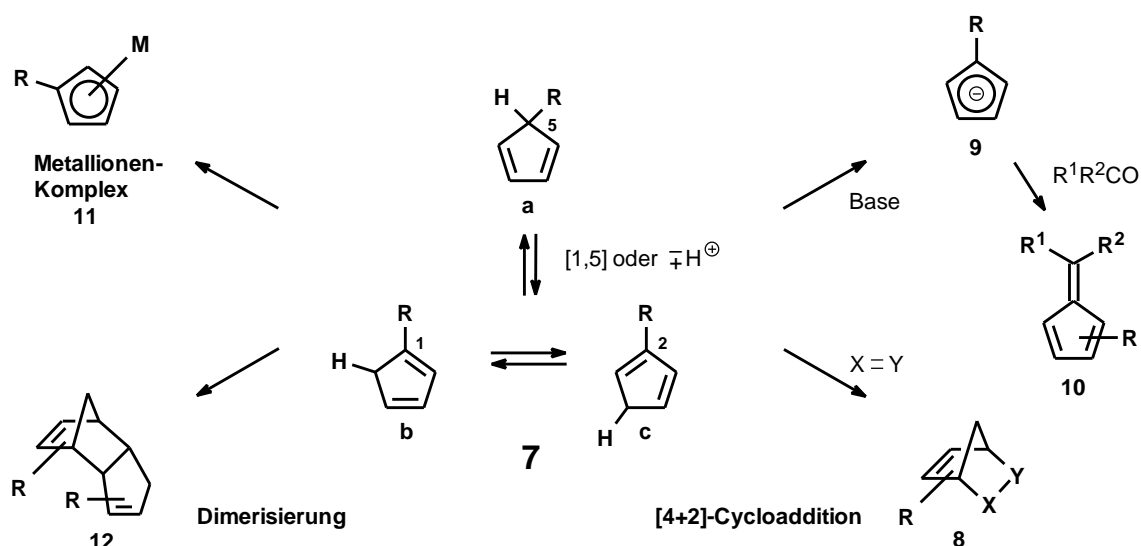
Die Azidfunktion kann auch schrittweise aus Edukten mit einem oder zwei Stickstoffatomen aufgebaut [6] oder mittels Sulfonylaziden auf CH-acide Verbindungen **5** übertragen werden [7], siehe Schema 3. Wenn die Methylengruppe von zwei Akzeptorsubstituenten flankiert ist, tritt Diazogruppentransfer zu **6** als Konkurrenzreaktion auf [8]. Das ist ebenfalls bei Cyclopentadienen der Fall [8,9].



Schema 3

## 1.2 CYCLOPENTADIENE

Cyclopentadien **7** (Schema 4,  $R = H$ ) besitzt aufgrund seiner strukturellen Besonderheiten als Synthesebaustein große Bedeutung. Durch die cisoid fixierten C,C-Doppelbindungen zeichnet sich der cyclische Kohlenwasserstoff durch eine sehr hohe Reaktivität gegenüber Dienophilen bei Diels-Alder-Reaktionen aus. Die resultierenden [4+2]-Cycloadditionsprodukte **8** besitzen eine Gerüststruktur, die die Synthese vieler wichtiger Naturstoffe ermöglicht [10]. Die aciden Protonen von **7** ( $pK_a \approx 16$  [11]) erlauben die einfache Gewinnung des aromatischen Carbanions **9**, das für zahlreiche Reaktionen unter C,C-Verknüpfung, z. B. für die Kondensation mit Carbonylverbindungen unter Bildung von Fulvenen **10** [12], eingesetzt werden kann. Als Komplexligand spielt Cyclopentadien **7** eine bedeutende Rolle in der metallorganischen Chemie.



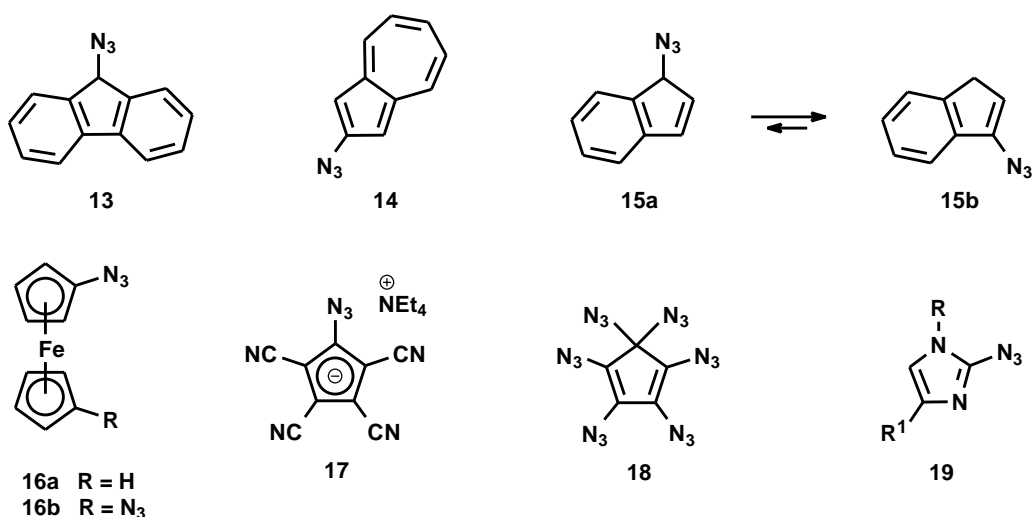
Schema 4

Durch die Einführung von Substituenten, die sich am Atom C-1, C-2 oder C-5 des Cyclopentadienrings befinden können (Schema 4), lässt sich das Synthesepotential beträchtlich erweitern. Zwischen den Vinylverbindungen **7b** und **7c** sowie der Allylverbindung **7a** wird durch [1,5]-sigmatrope Isomerisierungen [13] oder basenkatalysierte prototrope Reaktionen ein Gleichgewicht erreicht.

In der Literatur wurde eine große Zahl substituierter Cyclopentadiene beschrieben, unter denen sich nur wenige stickstoffsubstituierte Vertreter befinden. Die Stabilität wird von der Art und Anzahl der Substituenten bestimmt. So dimerisieren Cyclopentadiene mit einem Halogensubstituenten in 5-Position  $10^3$  mal rascher als der reine Kohlenwasserstoff [14]. Für den Nachweis unbeständiger Cyclopentadiene sind Abfangreaktionen mit reaktiven Dienophilen, z. B. PTAD (4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion [15]) oder TCNE geeignet.

Für Vertreter mit einer funktionellen Gruppe sind nur wenige Synthesewege bekannt. 5-Halogencyclopentadiene sind aus Thalliumcyclopentadienid leicht zugänglich [16], weitere monosubstituierte Verbindungen (**7**, R = CO<sub>2</sub>Me, COCl, CONMe<sub>2</sub>, CN) wurden durch *retro*-Diels-Alder-Reaktionen geeignet substituierter Dicyclopentadiene [17] oder durch Alkylierung von Cyclopentadienid mit Halogeniden erzeugt, siehe z. B. [18]. Auch Eliminierungsreaktionen wurden untersucht [19]. Azidocyclopentadien (**7**, R = N<sub>3</sub>) konnte jedoch auf diesem Wege nicht dargestellt werden, da bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Iodazid nach Hassner nicht Azido-iod-cyclopenten, sondern *cis*-3,5-Diazidocyclopenten erhalten wurde [20].

Eine Auswahl literaturbekannter Azide ist in Schema 5 zusammengestellt. Azidofluoren **13** [21], Azidoazulen **14** [22] und die Indenylazide **15** [23] besitzen eine Azidocyclopentadien-Substruktur. Azidocyclopentadien als Ligand **16** wurde in der Literatur [24] beschrieben, wobei die Einführung der Azidgruppe hier nach der Komplexbildung unter Beteiligung des Zentralatoms Eisen erfolgte. Von O. W. Webster wurde 1966 das funktionalisierte Cyclopentadien **17** synthetisiert, das aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Cyanidgruppen nur als Salz isoliert werden kann [25]. Hexaazidocyclopentadien **18** [26] ist das einzige bisher beschriebene Azidocyclopentadien, das allerdings nur durch IR-Spektroskopie charakterisiert wurde.



Schema 5

Die Gewinnung azidsubstituierter fünfgliedriger Heterocyclen (z. B. **19** [27]) wurde an zahlreichen Beispielen dokumentiert. Die stickstoff-, sauerstoff- und/oder schwefelhaltigen Verbindungen zeigen aufgrund ihrer Aromatizität ein anderes chemisches Verhalten als Cyclopentadiene, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Die durch die Kombination von Cyclopentadien und Azidgruppe erhältlichen Verbindungen (**7**, R = N<sub>3</sub>) sollten z. B. durch ihren Einsatz bei Diels-Alder-Reaktionen die Darstellung neuer funktionalisierter Produkte erlauben und stellen somit nützliche Syntheseeziele dar.

### 1.3 ZIEL DER UNTERSUCHUNGEN

Azidocyclopentadiene wurden bisher nicht systematisch untersucht. In der Literatur wurde nur ein Vertreter beschrieben, der nicht als Salz oder Komplex vorlag [26].

Davon ausgehend sollen bisher unbekannte Azidocyclopentadiene synthetisiert werden. Die Gewinnung verschiedenartig substituierter Azide ist von Bedeutung für die Charakterisierung dieser Verbindungsklasse, weil Stabilität und Reaktionsverhalten der erhaltenen Produkte vom Substitutionsgrad abhängen sollten.

Als geeignete Vorläufer bieten sich substituierte Cyclopentadiene an. Aber auch Cyclopentene sollen als Ausgangsverbindungen in die Untersuchungen einbezogen werden. Dabei sind entsprechend den strukturell unterschiedlichen Edukten verschiedene Synthesemethoden für Azidocyclopentadien zu finden und auf ihre Eignung zu prüfen.

Cyclopentadiene, in denen nicht alle Wasserstoffatome durch andere Substituenten ersetzt sind, können in Form von Isomeren auftreten. Aufgrund dessen ist die Analyse der isomeren Azidocyclopentadiene ein wichtiger zu klärender Punkt. Dabei sind neben spektroskopischen Analysen auch chemische Methoden in Betracht zu ziehen, durch die nur kurzzeitig handhabbare Azide in stabile Derivate überführt werden können.

Interessant ist ebenfalls die Frage, ob Aussagen zum Mechanismus der Isomerisierung getroffen werden können.

Ein weiterer zentraler Punkt der Aufgabenstellung besteht in der Durchführung von Folgereaktionen der erhaltenen Azidocyclopentadiene, die ihre Verwendungsmöglichkeiten als Synthesebaustein belegen. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei Cycloadditionsreaktionen, die sowohl mit den Cyclopentadien-Systemen als auch mit den Azidgruppen zu prüfen sind. Außerdem sollen Kondensationsreaktionen und das Verhalten der Titelverbindungen bei Photolyse und Gasphasenthermolyse untersucht werden.