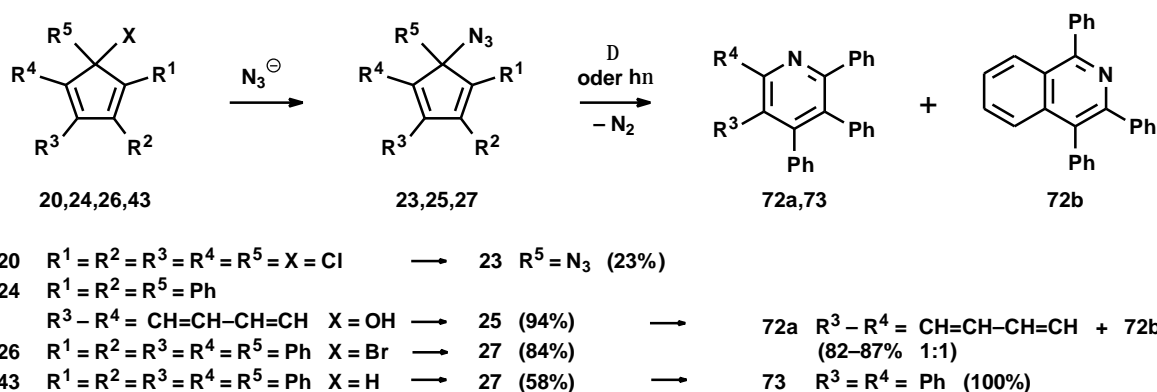


#### 4 ZUSAMMENFASSUNG

Das bisher einzige in der Literatur beschriebene nicht als Salz oder Komplex vorliegende Azidocyclopentadien, nämlich das Hexaazido-Derivat **18** [26], beruhte auf einer fehlerhaften Interpretation der Meßdaten. Erstmals konnten nun verschiedenartig substituierte Titelverbindungen (**23,25,27,29,33,36**) dargestellt werden, wobei die nucleophile Substitution von Halogenvorläufern oder Alkoholen als wichtigste Synthesemethode zur Anwendung kam, wie in Schema 57 und in Schema 58 veranschaulicht ist.

Das stabile Azidocyclopentadien **27** wurde ebenfalls durch Azidgruppenübertragung auf das pentasubstituierte Cyclopentadien **43** synthetisiert. 5,5-disubstituierte Vertreter können auch durch Diazogruppentransfer auf Aminocyclopentadiene erhalten werden, wie am Beispiel von 2-Azido-5,5-diphenylcyclopenta-1,3-dien-carbonitril **42** gezeigt wurde. Thermisch oder photochemisch induzierte Reaktionen führten zu Pyridinen (**72,73**), wobei der Einschub des intermediären Nitrens statistisch stattfand (Schema 57).

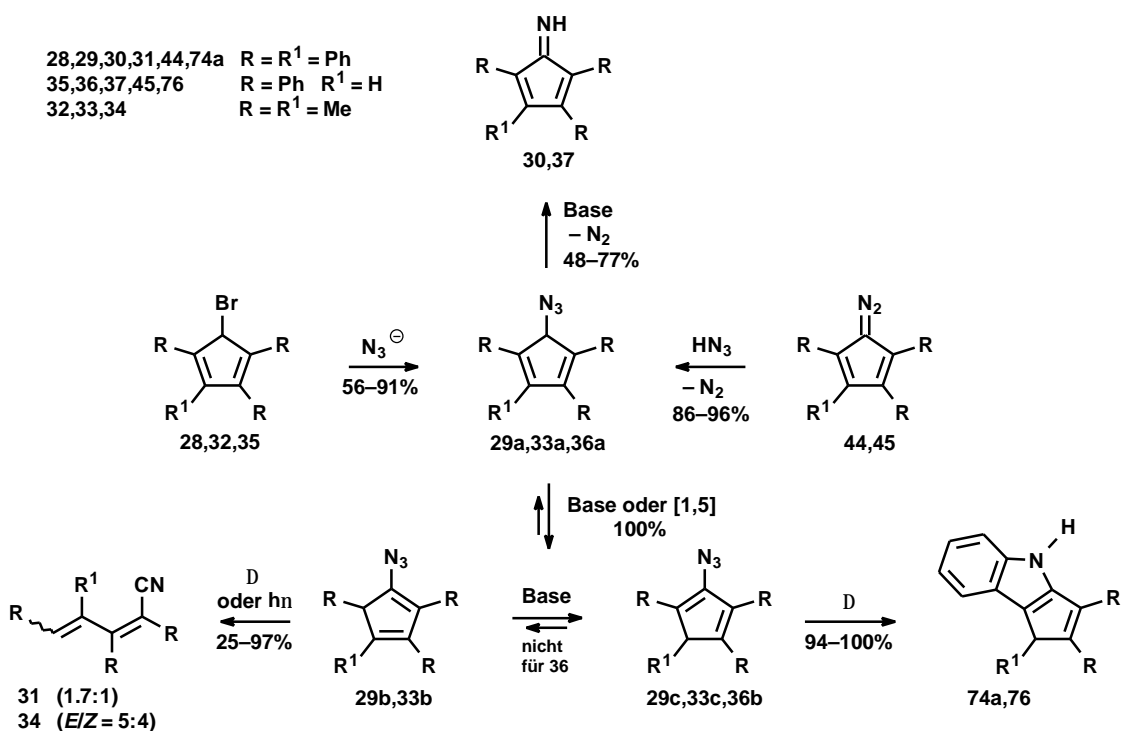


Schema 57: Synthese und Reaktionen 5,5-disubstituierter Azidocyclopentadiene

Gleichgewichtseinstellungen zwischen isomeren Azidocyclopentadienen mit aciden Protonen können [1,5]-sigmatrop oder prototrop erfolgen (Schema 58). Bei nucleophilen Substitutionen konkurriert die basenkatalysierte Isomerisierung der primär gebildeten Allylazide **29a,36a** zu den Vinylaziden **29b,c** bzw. **36b** außerdem mit der Zersetzung der Azidgruppe unter Ausbildung der Imine **30,37**. Der Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren auf die Produktbildung wird am Vergleich phenyl- und methylsubstituierter Cyclopentadiene sichtbar.

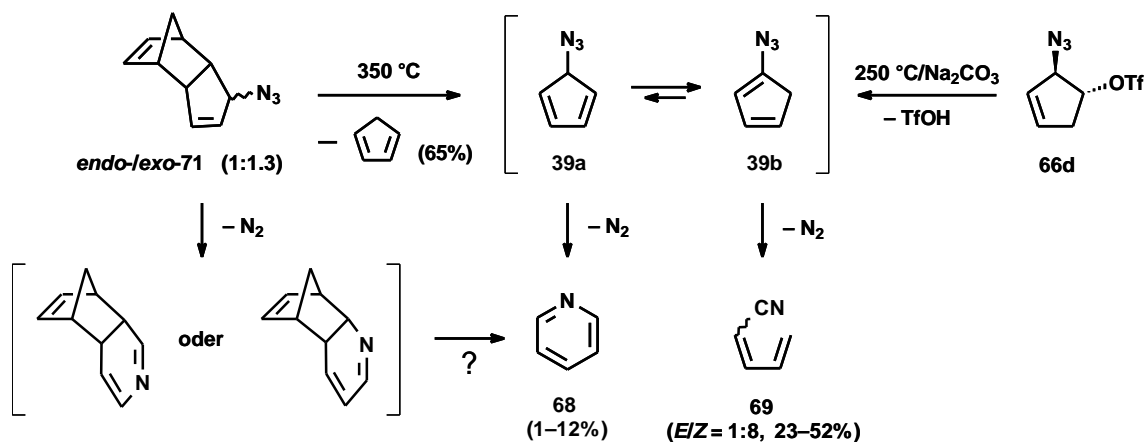
Die Synthese der phenylsubstituierten 5-Azidocyclopentadiene **29a,36a** wurde durch den Ausschluß basischer Komponenten bei der Umsetzung der Diazoverbindungen **44,45** mit Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{HN}_3$ ) realisiert. Das Allylazid **36a** isomerisierte bei Raumtemperatur zu dem energetisch günstigeren 2-Azid **36b**, vergleiche Schema 58.

Thermisch oder photochemisch bilden die Vinylazide in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster durch Einschlebung Indol-Derivate **74a,76** oder unter Ringspaltung offenkettige Nitrile **31,34,69**.



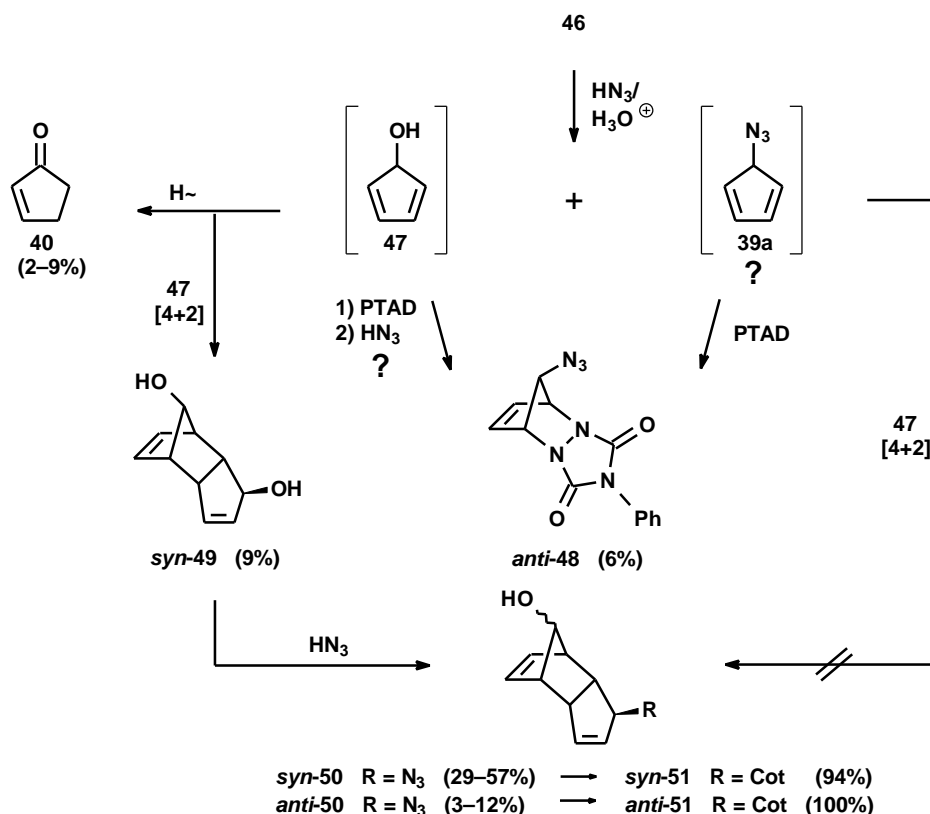
Schema 58: Synthese und Reaktionen von Azidocyclopentadienen mit aciden Protonen

Der Nachweis von Azidocyclopentadien **39** durch thermisch induzierte Eliminierung des Triflats **66d** oder die *retro*-Diels-Alder-Reaktion von Azidocyclopentadien **71** war aufgrund der thermischen Instabilität der Azidgruppe nur indirekt möglich, siehe Schema 59.



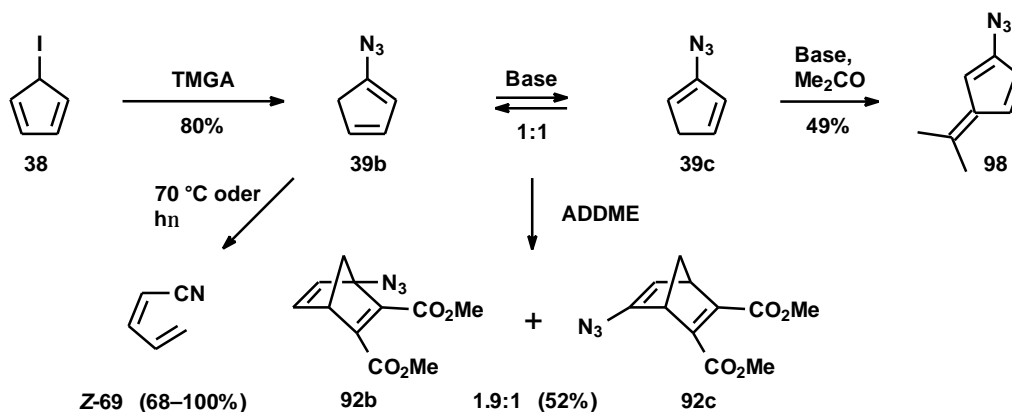
Schema 59: Versuche zur thermischen Erzeugung von Azidocyclopentadien **39**

Die Bildung der Stammverbindung **39a** ist bei der Behandlung von Diazocyclopentadien **46** mit  $\text{HN}_3/\text{PTAD}$  nicht sicher nachzuweisen, da das erhaltene [4+2]-Produkt **48** ebenfalls aus der Reaktion von Hydroxycyclopentadien **47** mit PTAD und  $\text{HN}_3$  entstehen kann. Das Auftreten des instabilen Alkohols **47** wird durch **40** und die isolierten Dimere **49,50** belegt (Schema 60).



Schema 60: Reaktionsverlauf der Umsetzung von Diazocyclopentadien **46** mit  $\text{HN}_3$  und PTAD

Durch nucleophile Substitution konnte erstmals Azidocyclopentadien als 1:1-Gemisch der Vinylazide **39b,c** synthetisiert werden. Die relativ stabilen Azidoverbindungen dimerisieren im Gegensatz zu den in Lit. [43] untersuchten akzeptorsubstituierten Cyclopentadienen nicht. Die Isomere **39b,c** können z. B. für Kondensationen und Cycloadditionen eingesetzt werden.



Schema 61: Synthese und Reaktionen der Azidocyclopentadiene **39b,c**