Propargylazide als Ausgangsmaterialien für Umlagerungsreaktionen und Heterocyclensynthesen

von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplomchemikerin Claudia Schöffler

geb. am 16.12.1971 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 10.07.2000

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Banert
Prof. Dr. Stefan Spange
Prof. Dr. Adalbert Maercker

Tag der Verteidigung: 26.09.2000

Bibliographische Beschreibung und Referat

Schöffler, Claudia

Propargylazide als Ausgangsmaterialien für Umlagerungsreaktionen und Heterocyclensynthesen

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften
Dissertation, 2000, 98 Seiten

Es werden Umlagerungsreaktionen von Propargylaziden vorgestellt, die durch [3,3]-sigmatrope Isomerisierung der Azidfunktion zu kurzlebigen Azidoallen-Zwischenstufen führen. Allenylazide cyclisieren rasch zu Triazafulvenen, welche in Gegenwart von Nucleophilen als 1*H*-1,2,3-Triazol-Derivate abgefangen werden können. Die Einführung geeigneter Substituenten zeigt, daß die intermediär durchlaufenen Allenylazid- und Triazafulven-Zwischenstufen auch [4+2]-Cycloadditionsreaktionen oder intramolekulare Abfangreaktionen eingehen.
Durch die NMR-spektroskopische Verfolgung einer Sequenz von zwei aufeinanderfolgenden sigmatropen Wanderungen wird nachgewiesen, daß ausgehend von 5-Azidopent-2-en-4-inen eine *E*/*Z*-Äquilibrierung der Stereoisomere erfolgen kann. Bei der Umlagerung von substituierten 3,4-Diazidobut-1-inen findet zunächst die Bildung von Azidoallenen statt, welche im zweiten Umlagerungsschritt zu kurzlebigen 1,2-Diazidobuta-1,3-dienen isomerisieren. Diese Umlagerungsprodukte beinhalten die Substruktur eines vicinalen Vinyldiazids und reagieren unter Abspaltung von Stickstoff zu Nitrilen. Die Cyclisierung der Azidoallene steht dabei in Konkurrenz zur zweiten Azidwanderung und kann durch die Einführung geeigneter Substituenten in 4-Position vollständig zurückgedrängt werden. Durch den Einsatz der diastereomeren Edukte gelingt es, den stereospezifischen Verlauf der Umlagerungssequenz aufzuzeigen und anhand der durchlaufenen Übergangszustände zu diskutieren. Zur Aufklärung der relativen Konfiguration der Edukte erwiesen sich Lanthaniden-Shift-Experimente als wertvolle Methode.
Der untersuchte Reaktionsweg stellt eine bequeme Synthesemethode für 1,2,3-Triazole dar. So können zahlreiche neue Triazolderivate generiert werden, beispielsweise auch tensidartige Strukturen, die durch die Einführung von Alkylketten am polaren Triazolring entstehen.

Propargylazide, Azidoallene, Triazafulvene, 1*H*-1,2,3-Triazole, Allylazide, 3,4-Diazidobut-1-ine, Konfigurationsbestimmung, Lanthaniden-Shift-Experimente, sigmatrope Umlagerungen

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 6

1.1 Sigmatrope Umlagerungen ... 6

1.2 Umlagerungen von Propargylaziden ... 7

1.3 Zielsetzung ... 9

2 Nachweis von Azidoallen-Zwischenstufen ... 10

2.1 Azidoallene mit Akzeptorsubstituenten ... 10

2.2 Diels-Alder-Reaktionen substituierter Allenylazide ... 11

2.3 Reaktionen von Propargylaldehyden mit Trimethylsilylazid ... 12

3 Intramolekulare Abfangreaktionen der Triazafulvene ... 13

4 Umlagerungssequenzen von Allylaziden und Propargylaziden ... 18

4.1 Sequenzen von sigmatropen Allylazid- und Propargylazid-Umlagerungen unter Beteiligung einer Azidfunktion ... 18

4.1.1 Reaktionen von 1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in **81a** ... 18

4.1.2 Synthese und Reaktionen von 1-Azidopent-2-en-4-in **81b** ... 21

4.1.3 Synthese und Reaktionen von 1-Azidohex-2-en-4-in **81c** ... 23

4.1.4 Synthesen und Reaktionen von 3-Azido-1-ethinylcyclopenten **96** und 3-Azido-1-ethinylcyclohexen **100** ... 24

4.2 Darstellung von 1,2-Diazidobuta-1,3-dienen über eine Sequenz [3,3]-sigmatroper Umlagerungen unter Beteiligung von zwei Azidfunktionen ... 25

4.2.1 Synthese und Umlagerung von 3,4-Diazidopent-1-in **105a** ... 26

4.2.2 Synthese und Umlagerung von (1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol **105b** ... 28

4.2.3 Synthese und Umlagerung von 3,4-Diazido-1,4-diphenylbut-1-in **105c** ... 29

4.2.4 Synthese und Umlagerung von 3,4-Diazidohexa-1,5-diin **105d** ... 30

4.2.5 Bestimmung der relativen Konfigurationen von **105d** durch katalytische Hydrierungen ... 31

4.2.6 Bestimmung der relativen Konfigurationen durch Lanthaniden-Shift-Experimente ... 32

4.2.7 Diskussion ... 34

5 Anwendung der Umlagerung von Propargylaziden zur Synthese neuartiger Triazole . 38

6 1,2,3-Triazole mit lipophilen Ketten ... 40

7 Zusammenfassung ... 43

8 Experimenteller Teil ... 47

8.1 Verwendete Geräte und allgemeine Vorbemerkungen ... 47

8.2 Synthesen des 2. Kapitels ... 48

8.2.1 Synthese von 1,1,1-Trichloro-2-trichlormethylbut-3-in-2-ol ... 48

8.2.2 Synthese von 1,1,1-Trichloro-2-trichlormethylbut-3-in-2-ol-4-toluolsulfonat **17a** ... 48

8.2.3 Synthese von 1,1,1-Trichlorbut-3-in-2-ol-trifluormethansulfonat **17b** ... 49

8.2.4 Synthese von 1,1-Dimethoxybut-3-in-2-ol **19** ... 49

8.2.5 Synthese von 1,1-Dimethoxybut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat **20** ... 50

8.2.6 Synthese von 3-Azido-4,4-dimethoxybut-1-in **21** ... 50

8.2.7 Synthese von 4-(1,2,2-Trimethoxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazol **23** ... 51

8.2.8 Synthese von 5-Azido-2-methylpent-1-en-3-in **25** ... 51

8.2.9 Synthese von 4-Azido-5-methyl-3-methylencyclohex-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril **27** ... 52
8.2.10 Synthese von 4-(Methoxymethyl)-5-(1-methylethenyl)-1*H*-1,2,3-triazol **28** ... 52
8.2.11 Synthese von 6-Bromhexa-1,2-dien-4-in **29** ... 53
8.2.12 Synthese von 6-Azidohexa-1,2-dien-4-in **30** ... 53
8.2.13 Synthese von 4-Azido-3,6-bismethylencyclohex-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril **32** ... 54
8.2.14 Synthese von 4-(Methoxymethyl)-5-(propa-1,2-dienyl)-1*H*-1,2,3-triazol **33** ... 54
8.2.15 Umsetzung von Prop-2-in-1-al **34a** mit Trimethylsilylazid ... 55
8.2.16 Umsetzung von 3-Phenylprop-2-in-1-al **34b** mit Trimethylsilylazid ... 55
8.3 Synthesen des 3. Kapitels ... 56
8.3.1 Synthese von (4-Azidobut-2-inyl)amin **44** ... 56
8.3.2 Synthese von (5-Methoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-methanamin **48** ... 57
8.3.3 Synthese von 3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-prop-2-in-1-ol **50** ... 57
8.3.4 Synthese von 3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-prop-2-in-1-ol-methansulfonat **51** ... 57
8.3.5 Synthese von 4-(3-Azidoprop-1-inyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan **52** ... 58
8.3.6 Synthese von 5-Azidopent-3-in-1,2-diol **53** ... 58
8.3.7 Synthese von 7-Azidohept-5-in-2-ol **59a** ... 59
8.3.8 Synthese von 7-Azido-2-methylhept-5-in-2-ol **59b** ... 59
8.3.9 Synthese von 2-(4-Chlorobut-2-inyloxy)phenol **63** ... 59
8.3.10 Synthese von 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)phenol **64** ... 60
8.3.11 Synthese von 2-[5-Methoxymethyl-1*H*-(1,2,3)triazol-4-ylmethoxy]phenol **68** ... 60
8.3.12 Synthese von 2-(4-Chlorbut-2-inyloxy)ethanol **69** ... 61
8.3.13 Synthese von 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol **70** ... 61
8.3.14 Thermolyse von 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol **70** ... 62
8.3.15 Synthese von 2-(5-Methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methoxy)ethanol **74** ... 62
8.3.16 Synthese von 3-(4-Chlorbut-2-inyloxy)propan-1-ol **75** ... 63
8.3.17 Synthese von 3-(4-Azidobut-2-inyloxy)propan-1-ol **76** ... 63
8.3.18 Thermolyse von 3-(4-Azidobut-2-inyloxy)propan-1-ol **76** ... 63
8.3.19 Synthese von 3-(5-Methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methoxy)propan-1-ol **80** ... 64
8.4 Synthesen des 4. Kapitels ... 64
8.4.1 Synthese von 1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in **81a** ... 64
8.4.2 Thermolyse von *Z*- und *E*-1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in **81a** ... 65
8.4.3 Synthese von 4-(3-Methoxy-1-methylprop-1-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **85a** ... 65
8.4.4 Synthese von 1-Azidopent-2-en-4-in **81b** ... 66
8.4.5 Thermolyse von ***Z*-81b** und ***E*-81b** ... 67
8.4.6 Reaktion von 1-Azidopent-2-en-4-in **81b** in Methanol ... 67
8.4.7 Synthese von 5-Azidopent-1-en-3-in **89** ... 67
8.4.8 Synthese von 4-(1-Methoxyprop-2-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **85b** aus 5-Azidopent-1-en-3-in **89** ... 68
8.4.9 Synthese von 4-Ethenyl-5-methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol **91** ... 68
8.4.10 Synthese von *E*-6-Azidohexa-1,2,4-trien ***E*-93a** und *E*-1-Azidohex-2-en-4-in ***E*-81c** ... 69
8.4.11 Thermolyse von *E*-1-Azidohex-2-en-4-in ***E*-81c** ... 70
8.4.12 Synthese von 4-(1-Methoxyprop-2-enyl)-5-methyl-1*H*-1,2,3-triazol **85c** ... 70
8.4.13 Thermolyse von *E*-6-Azidohexa-1,2,4-trien ***E*-93a** ... 71
8.4.14 Synthese von *cis*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol ***Z*-87** ... 71
8.4.15 Thermolyse von *cis*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol ***Z*-87** ... 72
8.4.16 Photolyse von *trans*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol ***E*-87** ... 72
8.4.17 Synthese von 3-Azido-1-ethinyl-cyclopenten **96** ... 72
8.4.18 Synthese von 4-(3-Methoxycyclopent-1-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **98** ... 73
8.4.19 Synthese von 3-Azido-1-ethinyl-cyclohexen **100** ... 73

8.4.20 Synthese von 4-(3-Methoxycyclohex-1-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **102** ... 73
8.4.21 Synthese von Bis(trifluormethansulfonsäure)-1-ethinyl-2-methylethan-1,2-diylester **104a** ... 74
8.4.22 Synthese von 3,4-Diazidopent-1-in **105a** ... 75
8.4.23 Thermolyse von 3,4-Diazidopent-1-in **105a** in $CDCl_3$ ... 75
8.4.24 Thermolyse von 3,4-Diazidopent-1-in **105a** in CD_3OD ... 75
8.4.25 Synthese von 4-(2-Azido-1-methoxypropyl)-1*H*-1,2,3-triazol **113a** ... 76
8.4.26 Synthese von 1-Brom-1-phenylbut-3-in-2-ol **108b** ... 76
8.4.27 Synthese von 1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol **109b** ... 77
8.4.28 Synthese von 1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat **110b** ... 78
8.4.29 Synthese von *syn*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol ***syn*-105b** ... 79
8.4.30 Synthese von *anti*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol ***anti*-105b** ... 79
8.4.31 Thermolyse von *syn*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol ***syn*-105b** ... 79
8.4.32 Thermolyse von *anti*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol ***anti*-105b** ... 80
8.4.33 Synthese von 1-Brom-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol **108c** ... 80
8.4.34 Synthese von 1-Azido-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol **109c** ... 80
8.4.35 Synthese von 1-Azido-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol-methansulfonat **110c** ... 81
8.4.36 Synthese von *anti*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in ***anti*-105c** ... 81
8.4.37 Synthese von *syn*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in ***syn*-105c** ... 82
8.4.38 Thermolyse von *anti*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in ***anti*-105c** ... 82
8.4.39 Thermolyse von *syn*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in ***syn*-105c** ... 82
8.4.40 Synthese von 5-(2-Azido-2-phenyl-1-methoxyethyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol **113c** ... 83
8.4.41 Synthese von *meso*-Bis(trifluormethansulfonsäure)-1,2-diethinylethan-1,2-diylester ***meso*-104d** ... 83
8.4.42 Synthese von *rac*-Bis(trifluormethansulfonsäure)-1,2-diethinylethan-1,2-diylester ***rac*-104d** ... 84
8.4.43 Synthese von *meso*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin ***meso*-105d** ... 84
8.4.44 Synthese von *rac*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin ***rac*-105d** ... 85
8.4.45 Thermolyse von *meso*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin ***meso*-105d** ... 85
8.4.46 Thermolyse von *rac*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin ***rac*-105d** ... 85
8.4.47 Synthese von 6-Azido-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin **120** ... 86
8.4.48 Katalytische Hydrierung von 3,4-Diazidohexa-1,5-diin **105d** ... 86
8.4.49 Synthese von 5,5'-Bismethoxymethyl-1*H*,1'*H*-[4,4']bi[1,2,3-triazolyl] **105f** ... 87

8.5 Synthesen des 5. Kapitels ... 87
8.5.1 Synthese von 4-[(Prop-2-inyloxy)methyl]-1*H*-1,2,3-triazol **123** ... 87
8.5.2 Synthese von 4-[(Prop-2-enyloxy)methyl]-1*H*-1,2,3-triazol **124** ... 88
8.5.3 Synthese von 6-Azidohex-1-en-4-in **126** ... 88
8.5.4 Synthese von 4-Methoxymethyl-5-(prop-2-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **127** ... 89
8.5.5 Synthese von 5-Azidohept-1-en-6-in **129** ... 89
8.5.6 Synthese von 4-(1-Methoxypent-4-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **133** ... 90
8.5.7 Synthese von 1*H*-1,2,3-Triazol **136** ... 90

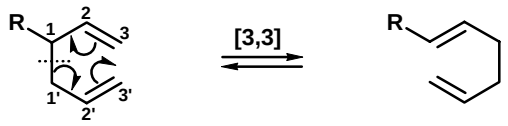
8.6 Synthesen des 6. Kapitels ... 91
8.6.1 Synthese von 4-(1-Methoxyhexyl)-1*H*-1,2,3-triazol **142** ... 91
8.6.2 Synthese von α-Pentyl-(1*H*-1,2,3-triazol-4-)methanamin **143** ... 92
8.6.3 Synthese von 4-Decyl-5-methoxymethyl-*1H*-1,2,3-triazol **144** ... 92
8.6.4 Synthese von α-(5-Decyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-)methanamin **145** ... 93
8.6.5 Synthese von *N*,*N*-Dioctyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-methanamin **146** ... 93
8.6.6 Synthese von *N*,*N*-Didecyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-methanamin **147** ... 94

9 Literaturverzeichnis ... 95

1 Einleitung

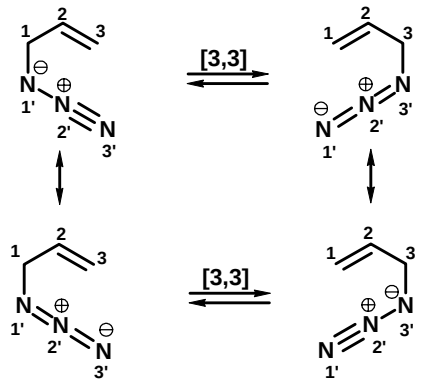
1.1 Sigmatrope Umlagerungen

Sigmatrope Umlagerungen sind konzertierte Reaktionen, die von den Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie bestimmt werden [1]. Dabei findet eine konzertierte Reorganisation von Elektronen statt, in deren Verlauf ein σ-gebundener Substituent zum weiter entfernt liegenden Ende eines angrenzenden π-Elektronensystems wandert. Die sigmatropen Isomerisierungen werden von einer Verschiebung der π-Elektronen begleitet und verlaufen über cyclische Übergangszustände [2]. Eine genauere Bezeichnung des sigmatropen Prozesses erfolgt durch die Angabe der Ordnung [i,j]. Die Kennzeichnung der Anzahl der Atome im wandernden Fragment wird durch i wiedergegeben, während j für die Anzahl der Atome im π-System, die direkt an der Veränderung der Bindungsverhältnisse beteiligt sind, steht. Bei der in Schema 1 beschriebenen Cope-Umlagerung handelt es sich demnach um einen [3,3]-sigmatropen Prozeß.



Schema 1

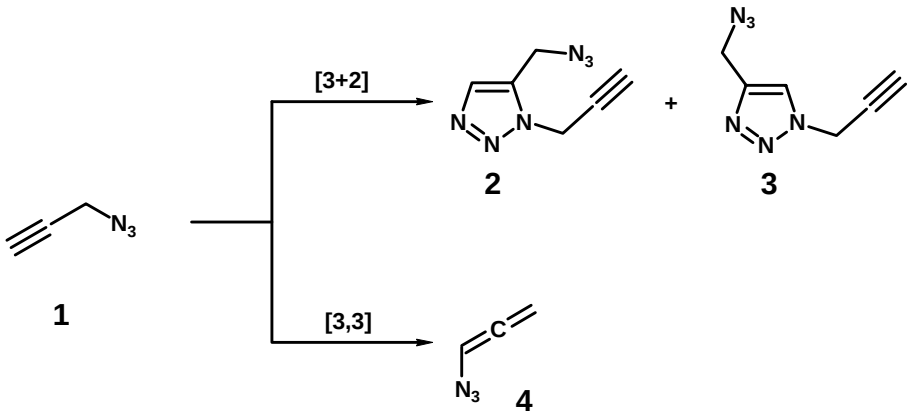
Durch mechanistische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei der seit längerem bekannten Allylazid-Umlagerung [3] um eine [3,3]-sigmatrope Wanderung der Azidgruppe handelt [4] (Schema 2). Die stark negativen Aktivierungsentropien sprechen ebenfalls für einen Reaktionsverlauf über geordnete, cyclische Übergangszustände, so daß die beschriebene Reaktion als Triaza-Cope-Umlagerung aufgefaßt werden kann.



Schema 2

1.2 Umlagerungen von Propargylaziden

Überträgt man die Allylazid-Umlagerung auf Propargylazide des Typs **1**, so können nicht nur intermolekulare [3+2] Cycloadditionsreaktionen [5], [6] erwartet werden, sondern auch eine [3,3]-sigmatrope Verschiebung der Azidfunktion zum Allenylazid **4** (Schema 3).

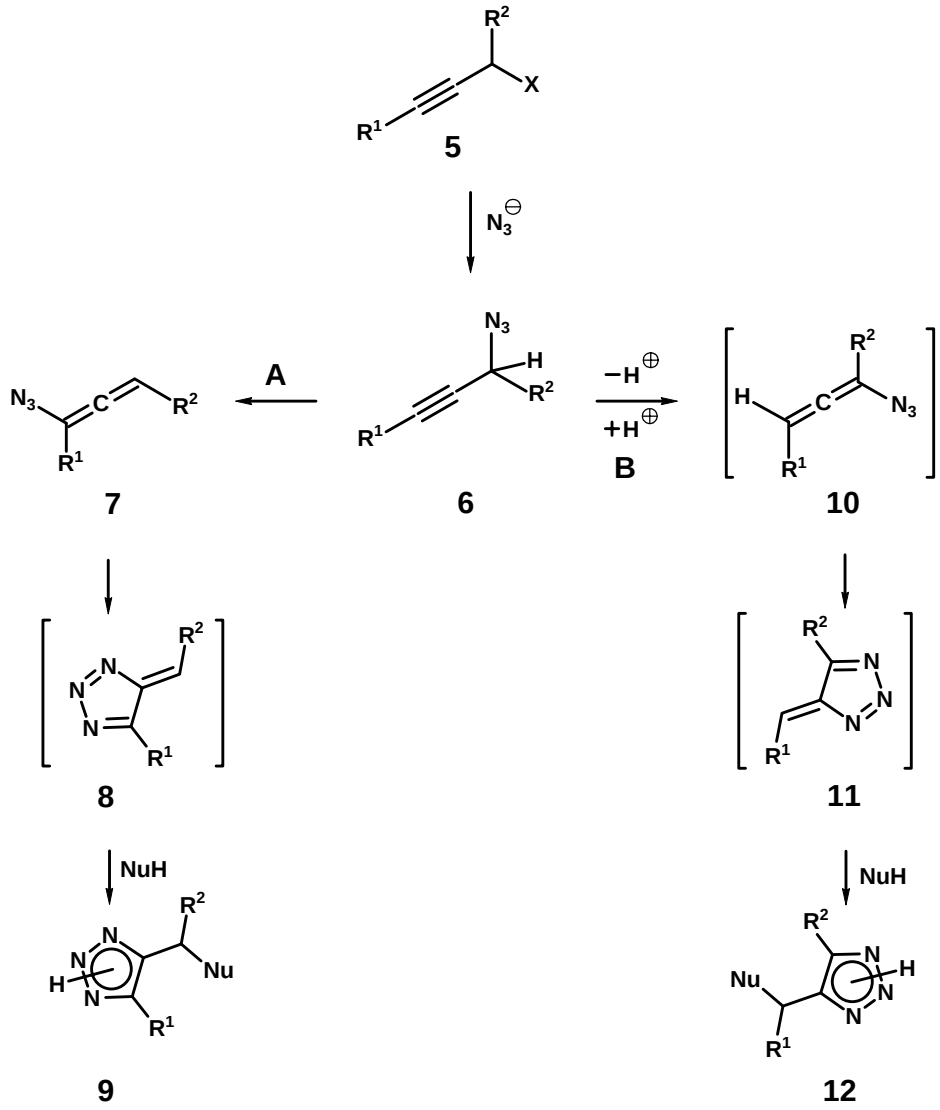


Schema 3

1989 gelang es erstmals, Azidoallene aus Propargylaziden zu isolieren, spektroskopisch nachzuweisen [6], [7] und die Folgereaktionen dieser kurzlebigen Verbindungen zu untersuchen [8], [9].

Ausgehend von dem Vorläufer **5** (X = Halogen oder Sulfonat) kann das Propargylazid **6** durch Substitution mit Natriumazid erhalten werden (Schema 4). Der Verbrauch des Nucleophils bei fortschreitender Reaktion wird dabei anhand des fallenden pH-Wertes verfolgt. Die Isomerisierung zu den Azidoallenen **7** und **10** kann sowohl durch eine prototrope Acetylen-Allen-Umlagerung (Weg B) als auch durch [3,3]-sigmatrope Wanderung der Azidgruppe (Weg A) erfolgen.

Die Verbindungen **7** und **10** cyclisieren rasch zu den Triazafulvenen **8** und **11**, welche in Gegenwart von Nucleophilen zu den Triazolen **9** und **12** abgefangen werden können [10]. Durch diese Reaktionen konnte nicht nur die geringe Stabilität der Allenylazide erklärt werden, sondern auch eine wertvolle Synthesemethode zur Darstellung von 1,2,3-Triazolen entwickelt werden. Die beiden beschriebenen Reaktionswege können bequem im Eintopf-Verfahren durchgeführt werden und liefern die isomeren Heterocyclen **9** und **12** in guten Ausbeuten [9].



Schema 4

1,2,3-Triazole besitzen verschiedene Wirkqualitäten, wie z. B. fungizide, bakteriostatische, virostatische, cytostatische und antiphlogistische Eigenschaften, die sie als potentielle Pharmaka interessant erscheinen lassen [11]. Auch zahlreiche technische Anwendungen dieser Heterocyclen, wie z. B. als optische Aufheller oder Lichtstabilisatoren von Fasern, Lacken und Kunststoffen, werden dokumentiert [12]. Da keine natürlich vorkommenden 1,2,3-Triazolderivate bekannt sind [11], besteht durch die zunehmende pharmazeutische und technische Beachtung dieser Substanzklasse ein großes synthetisches Interesse an neuen Derivaten und Reaktionswegen.

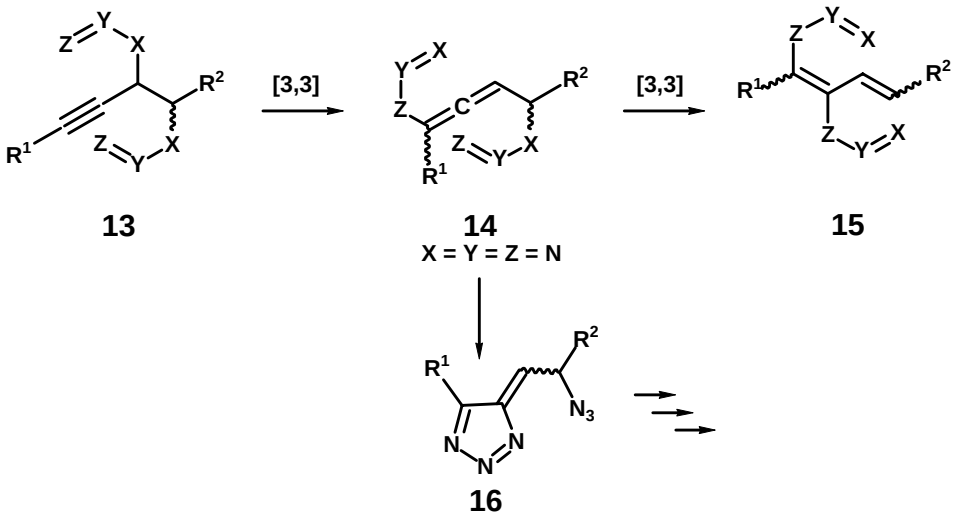
N-unsubstituierte Triazole können sowohl im basischen als auch im sauren Medium wasserlösliche Salze bilden, was sich für ein breites technisches Anwendungsspektrum als vorteilhaft erweisen sollte.

1.3 Zielsetzung

Der beschriebene Reaktionsmechanismus zur Darstellung von 1,2,3-Triazolen aus Propargylaziden soll mit weiteren Beispielen ergänzt werden, bei denen die intermediär durchlaufenen Allen- und Triazafulven-Zwischenstufen neue, bisher nicht untersuchte Folgereaktionen eingehen können. Dies macht zunächst die Synthese neuer, propargylischer Azide notwendig, welche durch die gezielte Einführung geeigneter Substituenten Diels-Alder-Reaktionen der Azidoallene ermöglichen sollen. Weiterhin soll geprüft werden, ob intramolekulare Abfangreaktionen der Triazafulvene bei Vorhandensein von nucleophilen Gruppen im Molekül stattfinden können.

Sequenzen zweier aufeinanderfolgender [3,3]-sigmatroper Umlagerungen sollen untersucht werden, bei denen sowohl eine als auch zwei Azidfunktionen an den Isomerisierungen beteiligt sein können.

Die kürzlich zur Synthese von 1,2-difunktionalisierten Buta-1,3-dienen gefundene, stereospezifische [3,3]-sigmatrope Umlagerungssequenz [13], [14] (Schema 5) soll auf verschieden substituierte 3,4-Diazidobut-1-ine übertragen werden. Dabei gilt es zu prüfen, ob die in Konkurrenz stehende elektrocyclische Reaktion der Diazidoallene des Typs **14** einen zweiten Umlagerungsschritt zuläßt und welche Stabilität die erwarteten 1,2-Diazidobuta-1,3-diene **15** besitzen.



13 **14** **15** **16**

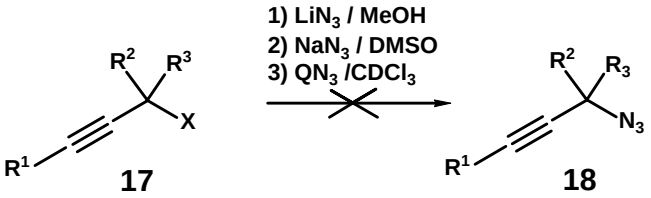
Schema 5

Weiterhin soll die Synthesemethode zur Darstellung von 1,2,3-Triazolen mit lipophilen Ketten angewendet werden, um Moleküle mit tensidartigem Aufbau zu schaffen und exemplarisch das synthetische Potential dieses Reaktionsweges aufzuzeigen.

2 Nachweis von Azidoallen-Zwischenstufen

2.1 Azidoallene mit Akzeptorsubstituenten

Die erste, direkte spektroskopische Charakterisierung von Azidoallenen gelang durch die Verfolgung der Umlagerung von Propargylaziden des Typs **18**, wobei Akzeptorsubstituenten R^1 die Cyclisierungsgeschwindigkeit der Allenylazide zu den Triazafulvenen stark vermindern, so daß maximale Konzentrationen von 8% (für $R^1 = CH_2OH$, $R^2 = R^3 = H$) nachgewiesen werden konnten [6], [7]. Durch Methylsubstitution ($R^2 = R^3 = Me$) hingegen verläuft, im Vergleich zum Grundsystem ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), die Ringschlußreaktion 1200mal schneller [6]. Ausgehend von diesen Erkenntnissen sollte untersucht werden, welchen Einfluß Akzeptorsubstituenten R^2 und R^3 auf die Geschwindigkeit der elektrocyclischen Reaktion aufweisen.

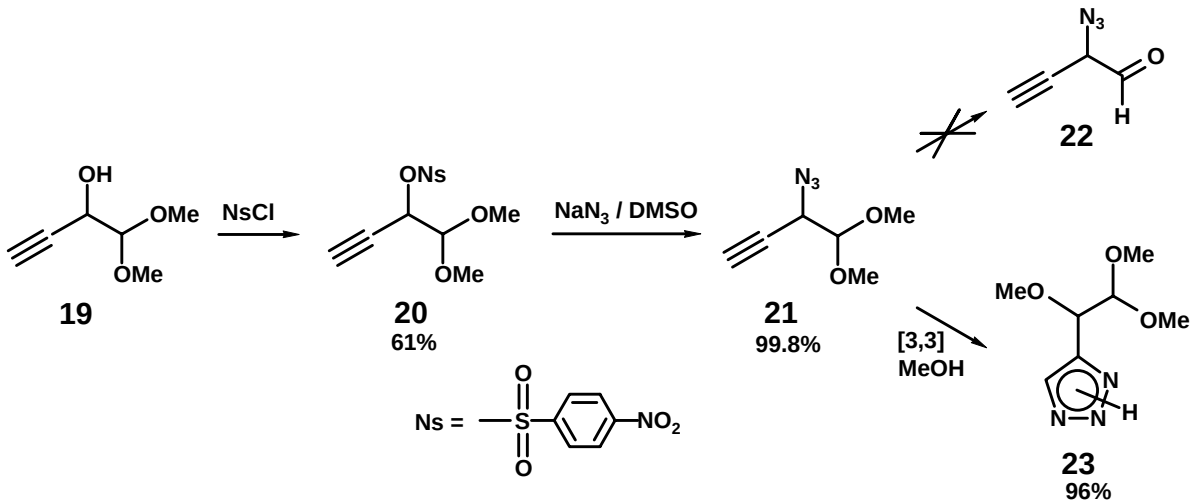


a: $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CCl_3$, X = OTs
b: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CCl_3$, X = OTf

QN_3: Hexadecyltributylphosphoniumazid

Schema 6

Es zeigte sich jedoch, daß ausgehend von **17a** die nucleophile Substitution mit Azidionen nicht zu den gewünschten Propargylaziden **18a** verläuft, da das bei einem S_N1-Mechanismus durchlaufene Carbeniumion vermutlich nicht ausreichend stabilisiert werden kann. Auch die Substitution am sekundären Substrat **17b** führte nicht zum gewünschten Produkt.

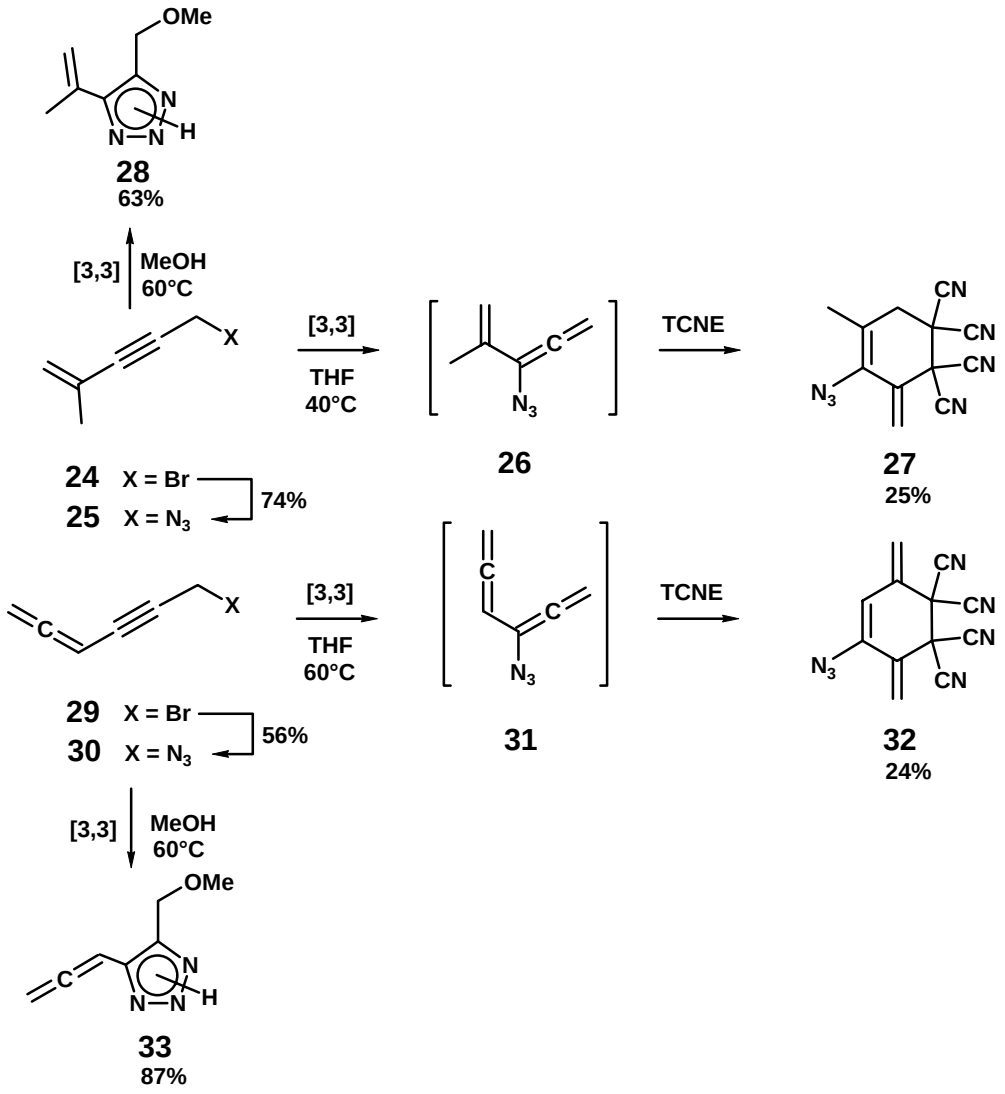


Schema 7

Deshalb sollte bei dem über die Sequenz **19** → **20** → **21** synthetisierten Propargylazid in einem nachfolgenden Reaktionsschritt die Aldehydfunktion als Elektronenakzeptor in das Molekül eingeführt werden (Schema 7). Bei der Hydrolyse erwies sich das Azidoacetal jedoch als außerordentlich stabil, so daß **22** nicht erhalten werden konnte. Die Reaktion von **21** mit Methanol führte in sehr guten Ausbeuten (96%) zum Triazol **23**.

2.2 Diels-Alder-Reaktionen substituierter Allenylazide

Durch [3,3]-sigmatrope Wanderung der Azidgruppe konnten aus den Propargylaziden **25**[1] und **30** Azidoallene dargestellt werden, bei denen durch die Wahl der Substituenten eine Buta-1,3-dien-Substruktur vorliegt. Die Konjugation zweier Doppelbindungen ermöglicht eine [4+2]-Cycloadditionsreaktion, die zum Nachweis der Allen-Zwischenstufe genutzt werden kann.[2]



Schema 8

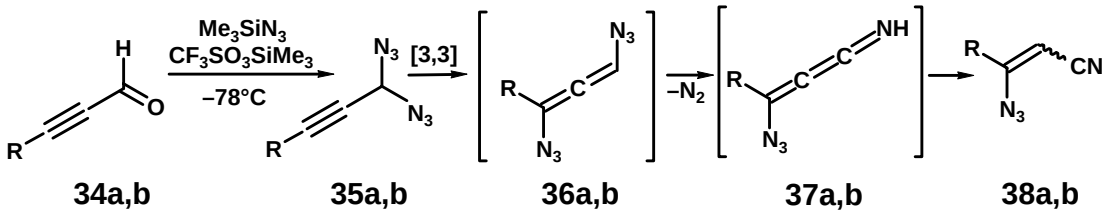
[1] Herrn R. Födisch danke ich für die Synthesen der Verbindungen **24** und **25** im Rahmen seiner Schwerpunktarbeit.
[2] Die Ergebnisse wurden bereits in [15] und [16] veröffentlicht.

Die Diels-Alder-Reaktionen mit einem Überschuß an Tetracyanoethylen als Dienophil führten zu den Cyclohexen-Derivaten **27** (25%) und **32** (24%). Die mäßigen Ausbeuten der Reaktionen weisen darauf hin, daß die Cycloaddition nur schwer mit der elektrocyclischen Reaktion zum Triazafulven konkurrieren kann. In Anwesenheit des Nucleophils Methanol entstehen die Triazole **28** (63%) und **33** (87%) in guten Ausbeuten.

2.3 Reaktionen von Propargylaldehyden mit Trimethylsilylazid

In der Literatur [17] wird die Reaktion von Crotonaldehyd mit Trimethylsilylazid zu α,β-ungesättigten, geminalen Diaziden beschrieben. Diese Verbindungen reagieren rasch unter Allylazidwanderung zu den entsprechenden Vinylaziden. Überträgt man diese Reaktion auf die Aldehyde **34a** und **34b** (Schema 9), sollten zunächst Diazide mit zwei propargylständigen Azidfunktionen entstehen, die nach sigmatroper Wanderung einer Azidgruppe zur Ausbildung eines Azidoallens des Typs **36** führen sollten.

Bei der Umsetzung der Aldehyde **34a** und **34b** mit Trimethylsilylazid in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat entstanden bereits bei tiefen Temperaturen Verbindungen, bei denen es sich vermutlich um die geminalen Diazide **35a** und **35b** handelt. Diese außerordentlich reaktiven Zwischenstufen konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden und reagierten bereits nach wenigen Minuten unter Stickstoffabspaltung zu den Azidonitrilen **38a** [18] und **38b**. Die Verbindung **38b** konnte zwar nicht vollständig spektroskopisch charakterisiert werden, jedoch ist dessen Bildung aufgrund der Ergebnisse beim unsubstituierten System wahrscheinlich. Die Bildung der Azidonitrile setzt die Einführung von zunächst zwei Azidfunktionen in das Molekül voraus. Ob die Umsetzung von **34** mit Trimethylsilylazid sofort zu **35** führt, oder zunächst eine (1-Azidoprop-2-inyloxy)-trimethylsilan-Zwischenstufe durchlaufen wurde, konnte nicht aufgeklärt werden. Ein möglicher Reaktionsmechanismus, der nach [3,3]-sigmatroper Wanderung einer Azidgruppe über die Azidoallene **36** und die Zwischenstufen **37** verläuft, erscheint plausibel. Die Reaktionen wurden als NMR-Röhrchen-Reaktionen durchgeführt. Die Ausbeutebestimmung erfolgte anhand eines internen Standards.

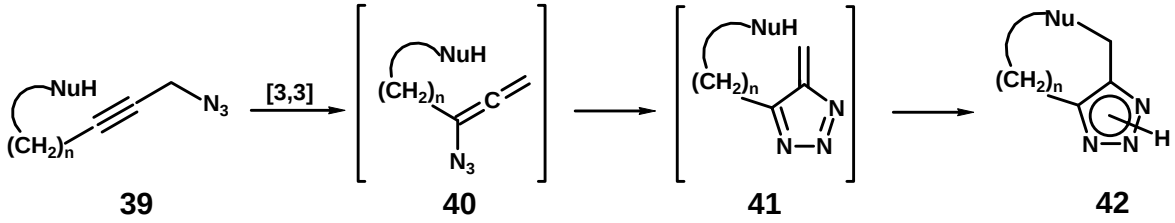


34a → 35a → 36a → 37a → 38a: R = H (71%)
34b → 35b → 36b → 37b → 38b: R = Ph (63%)

Schema 9

3 Intramolekulare Abfangreaktionen der Triazafulvene

Alle bisher bekannten Synthesen von 1,2,3-Triazolen aus Propargylaziden nach der hier verwendeten Methode verlaufen als bimolekulare Reaktionen, bei denen das Triazafulven durch ein Nucleophil abgefangen wird, welches meistens im Überschuß eingesetzt wird (z. B. Methanol, Ammoniak) [10].



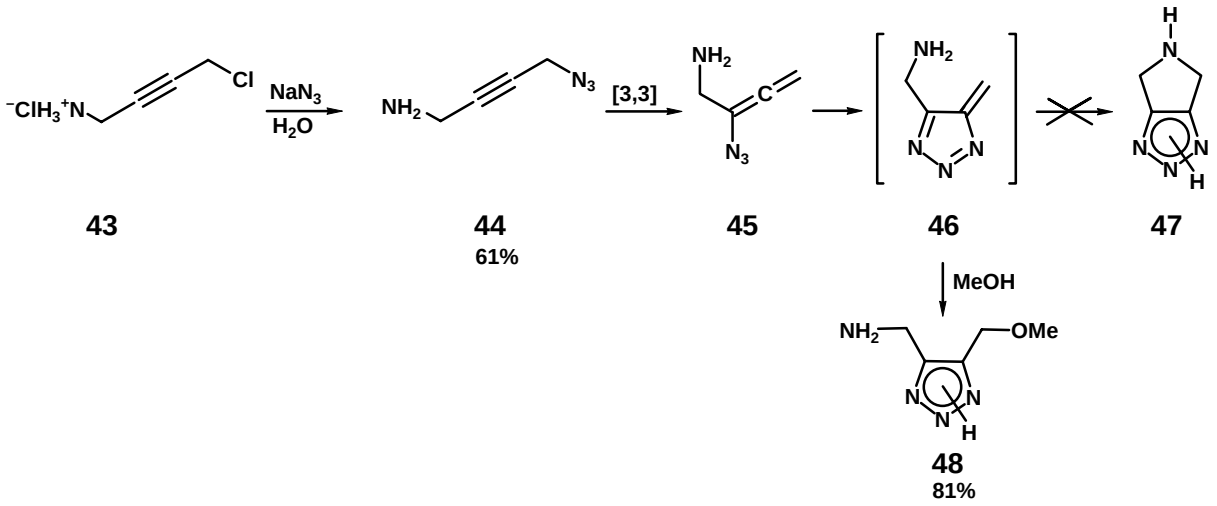
Schema 10

Wird beim Propargylazid vom Typ **39** an der Dreifachbindung ein weiterer, nucleophiler Substituent eingeführt, sollte nach der sigmatropen Wanderung der Azidgruppe zum Azidoallen **40** eine intramolekulare Abfangreaktion des Triazafulvens ermöglicht werden, die zur Ausbildung eines anellierten Heterocyclus in 4- und 5-Position des Triazolringes führen würde (Schema 10). Neben der Nucleophilie der funktionellen Gruppe wird dabei die Ringgröße des neu zu bildenden Cyclus einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktion ausüben. Während die Aktivierungsenthalpie, welche die Ringspannung des neu zu bildenden Systems widerspiegelt, mit steigender Ringgröße abnimmt, sollte die Aktivierungsentropie für Acht- und größere Ringe immer negativer werden. Einerseits muß also für eine erfolgreiche Ringschlußreaktion das Molekül **41** in einer günstigen Orientierung vorliegen, d. h. es muß eine ausreichende räumliche Nähe zwischen der nucleophilen Gruppe und der exoständigen Doppelbindung des Triazafulvens gewährleistet sein. Neben dem Zusammenspiel von Enthalpie und Entropie, deren Kombination für die Bildung von Fünf- und Sechsringen optimal ist, überlagern sich aber noch andere Effekte. Geometrische Zwänge auf den Übergangszustand des Ringschlusses spielen dabei die wichtigste Rolle. Die Baldwin-Regeln korrelieren die Leichtigkeit der Ringschlußreaktion mit den stereochemischen Erfordernissen [19]. Für das hier zu betrachtende Triazafulven **41** liegt entsprechend dieser Regeln eine *endo-trig*-Cyclisierung vor [20]. Aus stereoelektronischen Gründen kann die nucleophile Gruppe nicht in der Knotenebene des π-Systems angreifen, so daß es zu starken Verzerrungen der Ringsymmetrie kommt. Damit ist zu erwarten, daß die

gewünschte Reaktion **41** $\rightarrow$ **42** aus stereoelektronischer Sicht für Sechs- und größere Ringe leichter stattfinden sollte.

Um intermolekulare Reaktionen zu vermeiden, erscheint die Durchführung der Reaktionen in stark verdünnten Lösungen sinnvoll, da die geringen Flüchtigkeiten und die Gefahr einer spontanen Zersetzung der Azide eine Gasphasenthermolyse bei hohen Temperaturen ausschließen.

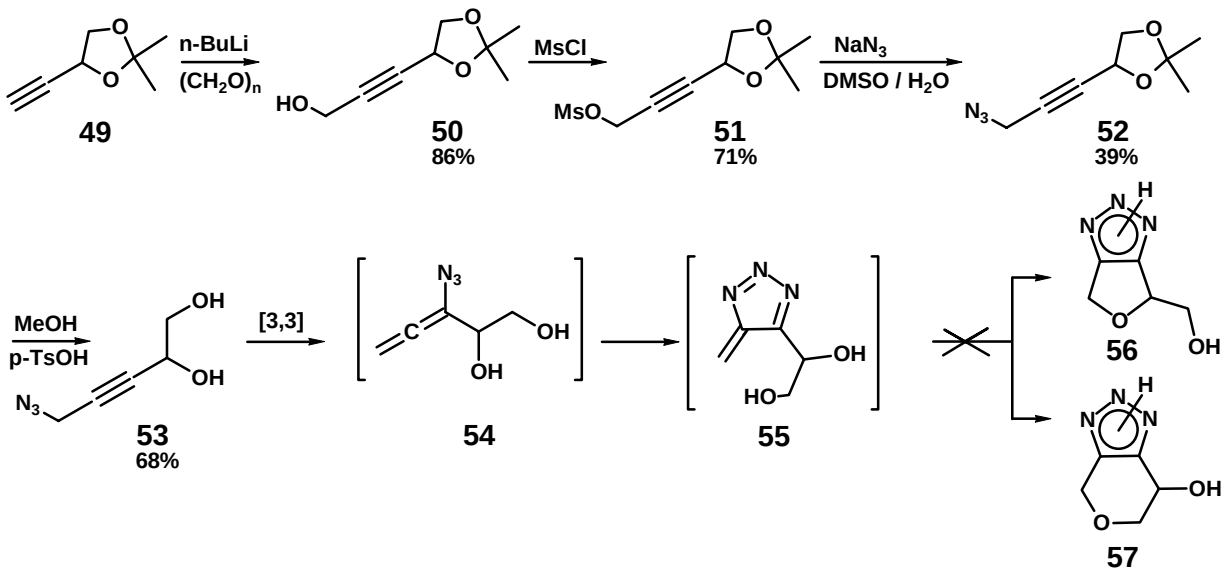
Ausgehend vom literaturbekannten Aminohydrochlorid **43** [21] konnte durch die Umsetzung mit Natriumazid die Verbindung **44** mit 61%iger Ausbeute hergestellt werden (Schema 11). Obwohl das Propargylazid **44** keinen starken Akzeptorsubstituenten trägt, war ein großer Anteil (11%) Allenylazid **45** bereits bei Raumtemperatur spektroskopisch nachweisbar. Die Thermolyse in einem inerten Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen führte erwartungsgemäß nicht zum Bicyclus **47**, der die Ausbildung eines Fünfringes erfordern würde. In Anwesenheit von Methanol erhielt man in sehr guter Ausbeute (81%) das literaturbekannte Triazol **48** [9].



Schema 11

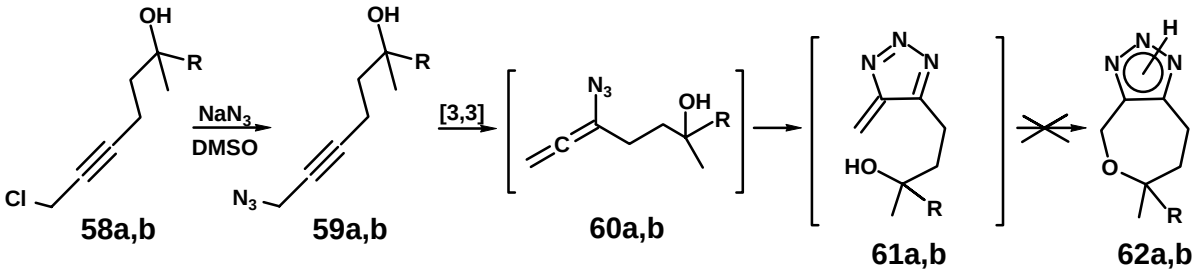
Das Azid **52** konnte durch eine dreistufige Synthese aus dem literaturbekannten Ketal **49** [22] synthetisiert werden (Schema 12). Zunächst wurde **49** mit *n*-Butyllithium und Paraformaldehyd zum Alkohol **50** umgesetzt und anschließend zum Methansulfonat **51** verestert. Durch nucleophile Substitution mit Natriumazid und Hydrolyse des Ketals gelangte man in guter Ausbeute zum Propargylazid **53**, welches zwei Alkoholfunktionen im Molekül trägt. Dies hat zur Folge, daß bei einer intramolekularen Abfangreaktion alternativ die Ausbildung eines Fünf- oder eines Sechsringes ermöglicht werden sollte. Die Thermolyse von **53** bei 60°C in verschiedenen

Lösungsmitteln führte jedoch zu komplexen Produktgemischen, in denen **56** und **57** nicht nachgewiesen werden konnten.



Schema 12

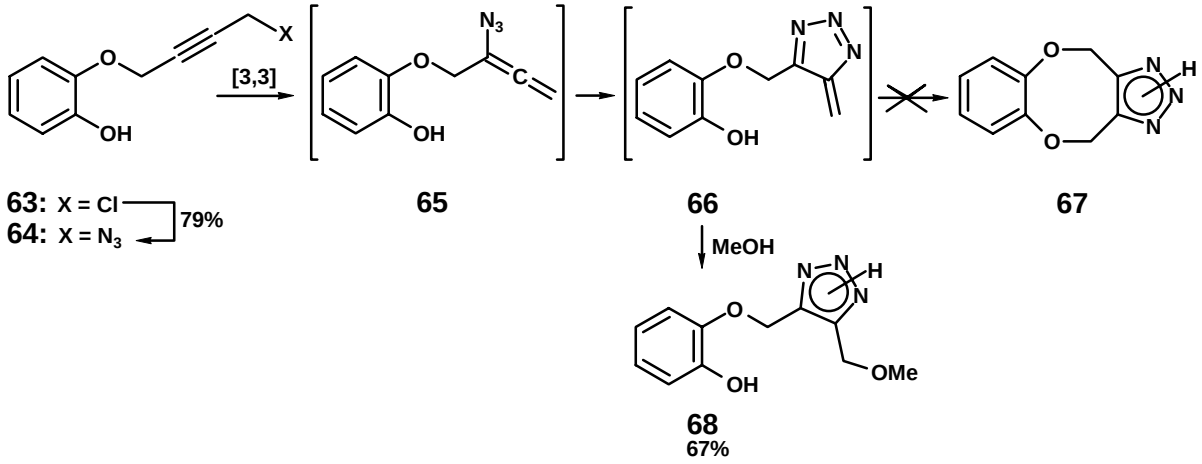
Auch die Azide **59a** und **59b**, die durch Umsetzung der literaturbekannten Chloride **58a** [23] und **58b** [24] mit Natriumazid synthetisiert wurden, führten nicht zur Ausbildung des anellierten Oxepinringes beim Triazol **62** infolge einer intramolekularen Reaktion.



Schema 13

Wie eingangs beschrieben, wird bei zunehmender Ringgröße des auszubildenden Systems die Wahrscheinlichkeit einer für den Ringschluß günstigen Orientierung geringer. Bei dem Propargylazid **64** (Schema 14) werden durch die Verknüpfung der Substituenten mit dem Benzolring die Konformationsfreiheitsgrade gegenüber einer Alkylkette eingeschränkt. Das entsprechende Hydroxyalkylphenol (X = OH) ist in der Literatur [25] erwähnt, jedoch wird keine

Synthesevorschrift angegeben. Durch Williamson-Ethersynthese konnte **63** aus Brenzcatechin und 1,4-Dichlorbut-2-in [26] erhalten werden. Obwohl die Ausbeute nur 8% (bezogen auf eingesetztes 1,4-Dichlorbut-2-in) betrug, rechtfertigen ein geringer experimenteller Aufwand und die gute und preiswerte Zugänglichkeit der Edukte diesen Syntheseweg. Die niedrige Ausbeute wurde nicht durch die Bildung von Nebenprodukten, sondern vielmehr durch einen unvollständigen Umsatz, bedingt. Nicht umgesetzte Edukte konnten mühelos zurückgewonnen werden.



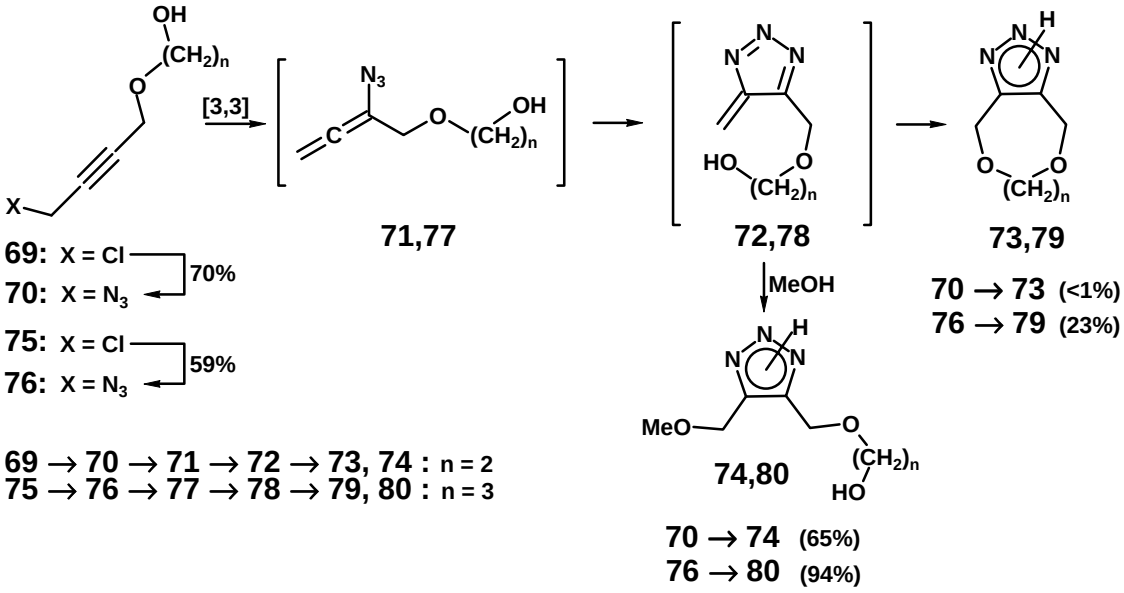
Schema 14

Die Umsetzung **63** → **64** erfolgte mit Natriumazid im Lösungsmittelgemisch Dimethylsulfoxid/Wasser in guter Ausbeute (79%). Zwar führte **64** bei einer Thermolyse in einem inerten Lösungsmittel nicht zum gewünschten Heterocyclus **67**; wurde jedoch Methanol als Lösungsmittel verwendet, erhielt man mit 67%iger Ausbeute das neue Triazol **68**.

Die Chloralkohole **69** und **75** wurden in Analogie zu **63** aus 1,4-Dichlorbut-2-in und Etylenglycol bzw. Propan-1,3-diol hergestellt. Die Ausbeuten betrugen aus bereits genannten Gründen nur 7%. Nach erfolgreicher Substitution mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid zu den Azidoalkoholen **70** und **76**, wurde die Thermolyse bei 70°C in stark verdünnter Toluollösung durchgeführt. Bei der Erwärmung von **70** konnte erstmals das Produkt der intramolekularen Abfangreaktion **73** (<1%) erhalten werden. Die Abtrennung von polymeren Nebenprodukten erfolgte zunächst in einer Sublimationsapparatur. Bei 80°C und 10^{-3} Torr erhielt man **73** als farbloses, öliges Kondensat. Durch präparative Gaschromatographie konnten wenige Milligramm von **73** isoliert werden.

Noch erfolgreicher verlief die Ausbildung eines kondensierten Dioxoninringes an den 1,2,3-Triazol-Grundkörper. Aus dem Azidoalkohol **76** konnte unter gleichen Bedingungen das intramolekulare Cyclisierungsprodukt **79** mit 23% Ausbeute erhalten werden. Die Reinigung erfolgte ebenfalls in einer Sublimationsapparatur unter analogen Bedingungen.

Die Heterobicyclen **73** und **79** sind neuartige Verbindungen, deren Grundstruktur nach bisherigem Kenntnisstand nicht in der Literatur bekannt ist.



Schema 15

Die Umsetzung der Azide **70** und **76** mit Methanol führte in guten Ausbeuten zu den Triazolderivaten **74** (65%) und **80** (94%).

In weiteren Experimenten wurde versucht, die Ausbeuten von **73** und **79** zu erhöhen. Sowohl durch die Erzeugung von Azidoalkoholaten (Erhöhung der Nucleophilie) als auch durch Zusatz von Lithiumcarbonat bzw. Caesiumcarbonat [27] zu den Reaktionslösungen konnte keine entscheidende Ausbeutesteigerung verzeichnet werden.

Für höhere Homologe der Azide (n = 4) konnte die Bildung des entsprechenden intramolekularen Abfangproduktes nicht beobachtet werden.

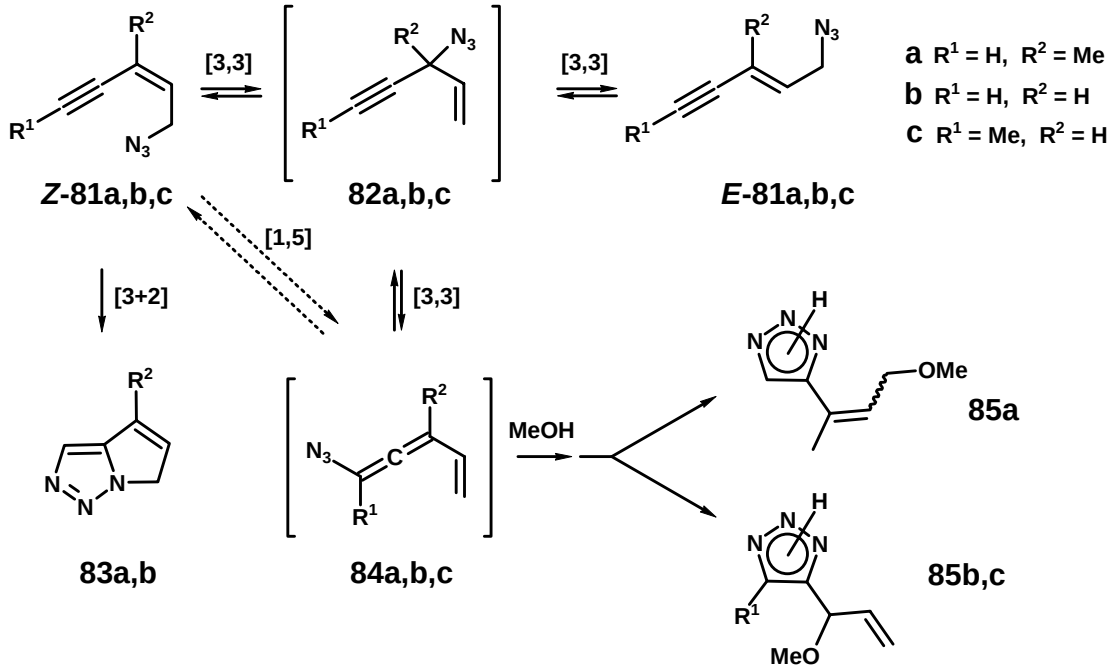
Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die eingangs beschriebenen Faktoren Enthalpie und Entropie sowie die stereoelektronischen Erfordernisse die Ausbildung eines Acht- und Neunringes durch eine intramolekulare Cyclisierung begünstigen.

4 Umlagerungssequenzen von Allylaziden und Propargylaziden

4.1 Sequenzen von sigmatropen Allylazid- und Propargylazid-Umlagerungen unter Beteiligung einer Azidfunktion[1]

Seit 1960 [3] sind Umlagerungsreaktionen von Allylaziden bekannt, bei denen die Azidfunktion im Produkt erhalten bleibt. Mechanistische Untersuchungen von K. Banert [4] zeigten, daß es sich um eine [3,3] sigmatrope Wanderung der Azidgruppe handelt.

Durch Einführung der Azidfunktion in Allylposition eines Enin-Systems wird nach erfolgter [3,3]-Verschiebung die funktionelle Gruppe in eine propargylständige Position dirigiert (Schema 16). Die ursprüngliche Allylposition wird durch Inversion des Allylrestes beibehalten. Ausgehend von **82** könnte sowohl der bereits ausführlich diskutierte Reaktionsverlauf zum Azidoallen **84** als auch eine erneute Allylazidwanderung stattfinden. Die Bildung des Allenylazids **84** sollte auch durch eine [1,5]-Wanderung der Azidgruppe aus ***Z*-81** möglich sein.



Schema 16

4.1.1 Reaktionen von 1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in (81a)

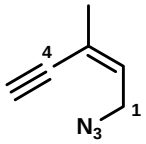
Bertrand [29] und Dulcere [30] berichten über die 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion von **81a**. Dabei konnte das Pyrrolotriazol **83a** mit 72%iger Ausbeute aus **81a** erhalten werden. Es wird

[1] Ausgewählte Ergebnisse des Kapitels 4.1 wurden in [15] und [28] veröffentlicht.

beschrieben, daß ***Z*-81a** bei vierstündiger Erwärmung in Benzol zum Cycloadditionsprodukt führt und das *E*-konfigurierte Isomer als unreaktiver Rückstand verbleibt [30].

Die Möglichkeit der Äquilibrierung von ***E*-81a** $\rightleftarrows$ ***Z*-81a** über eine zweifache Allylazid-Wanderung wird in der Literatur nicht in Betracht gezogen.

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen machte es erforderlich, zunächst die stereoisomeren Azide **81a** zu trennen. Durch HPLC konnte ***Z*-81a** isoliert werden. ***E*-81a** wurde in einer zweiten Fraktion stark angereichert (***E*-81a**/***Z*-81a** = 85/15). Eine vollständige Abtrennung gelang nicht. In der Literatur werden keine NMR-Daten der beiden Azidoenine angegeben. Die Strukturzuordnung kann leicht anhand der γ-Effekte [31] der *Z*- bzw. *E*-konfigurierten Verbindung vorgenommen werden, die sich in der Lage der ^{13}C-NMR-Signale widerspiegeln. Nachfolgend sind die Werte der chemischen Verschiebung (in ppm) der zu betrachtenden Kohlenstoffatome im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) aufgeführt.

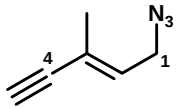


***Z*-81a**

22.82 Me

50.03 C-1

81.14 C-4



***E*-81a**

17.49 Me

47.72 C-1

85.02 C-4

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei 70°C zeigte, daß die Bildung des [3+2]-Cycloadditionsproduktes **83a** auch ausgehend von ***E*-81a** erfolgen kann. In der Abbildung 1 werden die prozentualen Anteile der Verbindungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Durch die sigmatropen Azidwanderungen wird zunächst ***Z*-81a** gebildet, dessen Konzentration nach 8.75 Stunden ein Maximum aufweist. Durch die Reaktion ***Z*-81a** $\rightarrow$ **83a** wurde im weiteren Verlauf die Konzentration des *Z*-Isomers limitiert. Die Kurven spiegeln den typischen Verlauf einer Folgereaktion wider. Die *E*/*Z*-Isomerisierung erscheint über die kurzlebige Zwischenstufe **82a** plausibel, die zur Bildung des Allenylazids **84a** befähigt sein sollte. Ausgehend von ***E*-81a** kann die Umlagerung zu **84a** jedoch kaum mit der Route ***E*-81a** $\rightleftarrows$ **82a** $\rightleftarrows$ ***Z*-81a** $\rightarrow$ **83a** konkurrieren; aus diesem Grund findet man bei der Reaktion mit Methanol nur 6% des Triazols **85a**. Der Angriff des Nucleophils fand hier im Gegensatz zur sonst typischen Reaktion nicht an der exoständigen Doppelbindung des Triazafulvens statt, sondern erfolgte vinylog an der weiteren im Molekül enthaltenen ungesättigten C-C-Bindung und führte

nach Isomerisierung der Doppelbindung zum konjugierten System **85a**. Darüber hinaus können sowohl sterische Effekte als auch elektronische Einflüsse des Methyl-Substituenten diese Reaktion begründen. Die Bildung von **85a** aus **83a** konnte durch ein Kontrollexperiment ausgeschlossen werden. Wird bei der Thermolyse in $CDCl_3$ ***Z*-81a** eingesetzt, so findet ausschließlich die Bildung des Pyrrolotriazols **83a** statt. Nach einer Thermolysezeit von 8.75 h konnte eine maximale Konzentration von 53% an **83a** detektiert werden. Eine Äquilibrierung zum *E*-Isomer wurde nicht beobachtet. Die Thermolyse von ***Z*-81a** in Methanol lieferte als einziges Produkt die Verbindung **83a**.

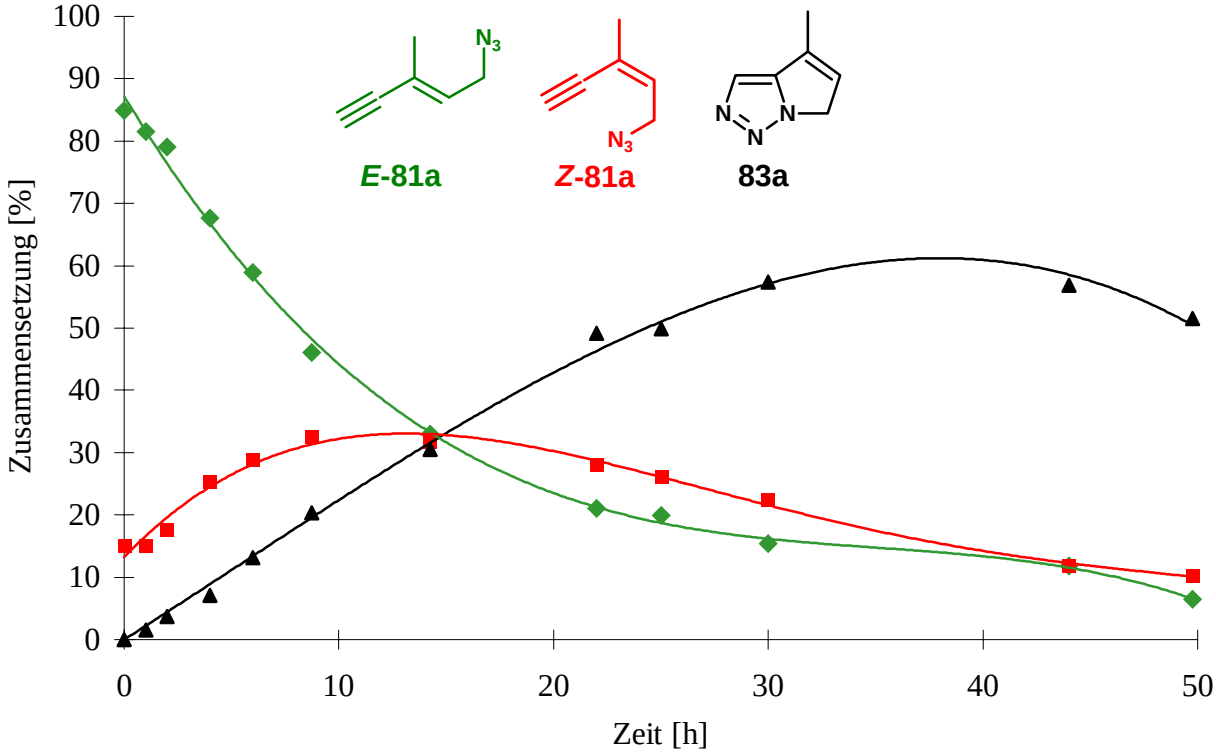
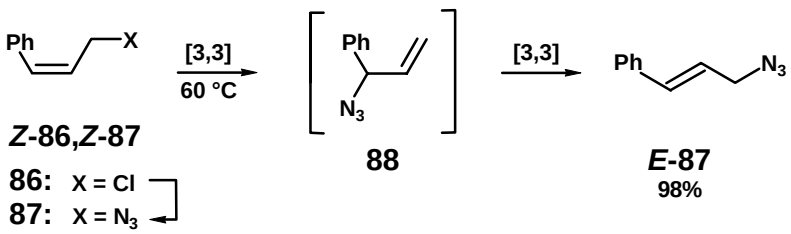


Abbildung 1: Thermolyse von ***E*-81a** bei 70°C in $CDCl_3$

Um zu überprüfen, ob die *E*/*Z*-Isomerisierung über die Zwischenstufe **82a** verläuft, wurde die Umlagerung des *cis*-Zimtazids ***Z*-87** untersucht, welches durch Umsetzung des Chlorids ***Z*-86** [32] mit Natriumazid erhalten werden konnte.



Schema 17

Die Thermolyse von ***Z*-87** bei 60°C lieferte nach 95.5 Stunden Reaktionszeit 98% des literaturbekannten Azids ***E*-87** [33]. Die Zwischenstufe **88** erwies sich ebenfalls als kurzlebige Spezies, die während der Reaktion nicht spektroskopisch beobachtbar war. Die Lage des Gleichgewichtes ist bei dieser Reaktion stark zur Seite des thermodynamisch stabileren ***E*-87** hin verschoben. Deshalb gelingt es nicht, durch Thermolyse von ***E*-87** → ***Z*-87** zu erhalten. Durch Bestrahlung in Gegenwart von Acetophenon als Sensibilisator [34] bei 0°C konnten jedoch nach sechs Stunden ausgehend von ***E*-87** 22% an ***Z*-87** durch photochemische Isomerisierung der C-C-Doppelbindung dargestellt werden.

4.1.2 Synthese und Reaktionen von 1-Azidopent-2-en-4-in (81b)

Auch bei der Thermolyse der unsubstituierten Azide ***E*-81b** und ***Z*-81b** in $CDCl_3$ konnte eine *cis*/*trans*-Isomerisierung nachgewiesen werden. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung einer Mischung aus 3-Brompent-1-en-4-in und 1-Brompent-2-en-4-in [35] mit Natriumazid (64%). Die beiden geometrischen Isomere konnten durch präparative Gaschromatographie getrennt werden. Sowohl beim Einsatz von ***Z*-81b** als auch von ***E*-81b** wurde das [3+2]-Cycloadditionsprodukt **83b** gebildet. Im Vergleich zur Umsetzung der methylsubstituierten Verbindung **81a** verlief die Reaktion jedoch in geringerer Ausbeute. Die intermediär durchlaufene Zwischenstufe **82b** konnte wiederum nicht spektroskopisch beobachtet werden.

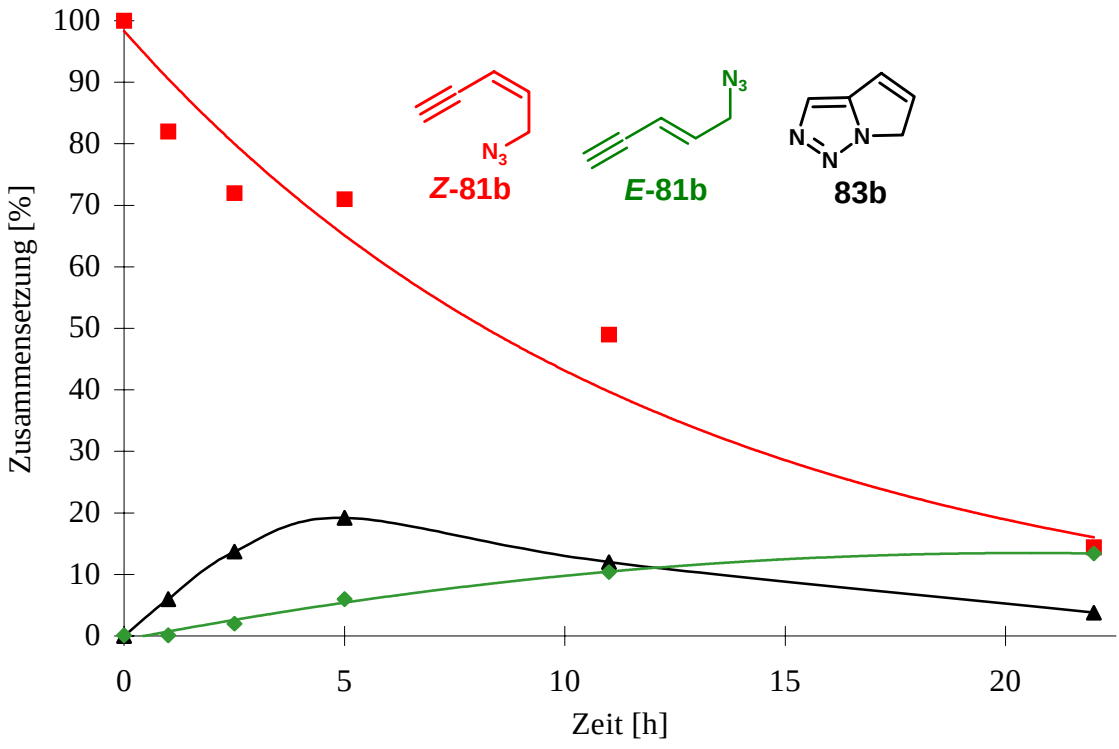


Abbildung 2: Thermolyse von ***Z*-81b** bei 60°C in $CDCl_3$

Bei einer Temperatur von 60°C erwies sich **83b** als wesentlich instabiler als das analoge Pyrrolotriazol **83a**, so daß bei der Thermolyse von ***Z*-81b** bereits nach 10 Stunden eine starke Abnahme der Konzentration zu beobachten war (Abbildung 2). Wird ***Z*-81b** thermolysiert, so findet im Gegensatz zu ***Z*-81a** nicht nur die spontane Bildung von **83** statt, sondern es entsteht auch das geometrische Isomer ***E*-81b**. In Abbildung 3 wird der Verlauf der Reaktion ***E*-81b** ⇄ ***Z*-81b** → **83b** dargestellt.

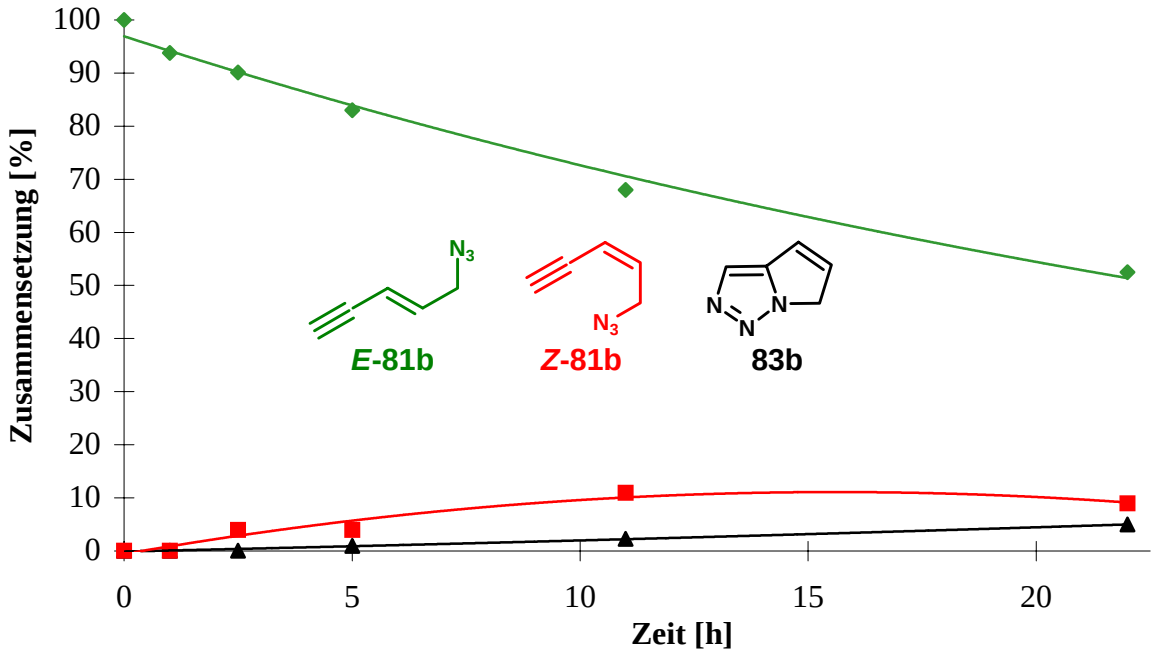
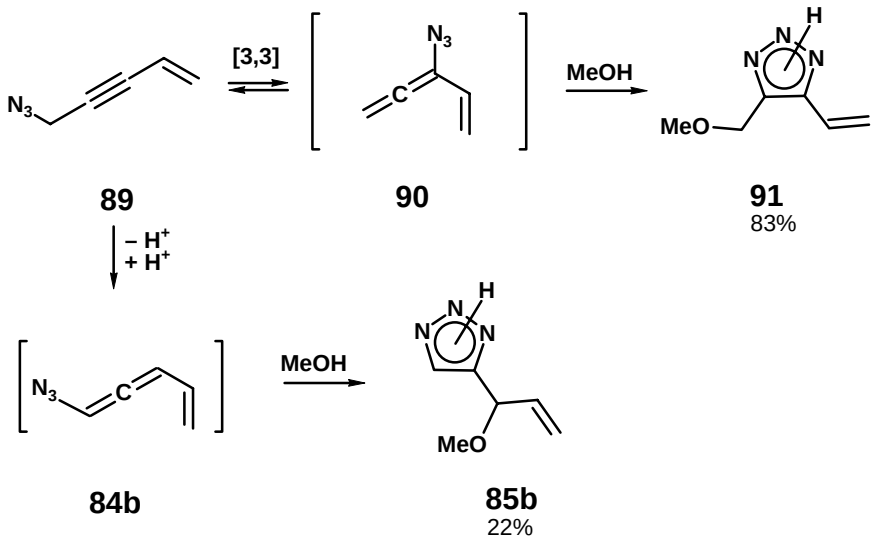


Abbildung 3: Thermolyse von ***E*-81b** bei 60°C in $CDCl_3$

Die Umsetzung einer Mischung von ***Z*-81b**/***E*-81b** im Verhältnis 1/2.5 in Gegenwart des Nucleophils Methanol lieferte als Hauptbestandteil das Methoxytriazol **85b** sowie das [3+2]-Cycloadditionsprodukt **83b** (**85b**/**83b** = 2/1). Obwohl das Triazol **85b** Hauptprodukt der Reaktion war, kann nicht gefolgert werden, daß ausgehend von **82b** die Propargylazid-umlagerung bevorzugt stattgefunden hat. Vielmehr kann die thermische Instabilität von **83b** dessen Ausbeute limitieren. Die Reaktion lieferte zahlreiche, nichtidentifizierbare Nebenprodukte, die nicht abgetrennt werden konnten. Die Berechnung einer exakten Ausbeute konnte deshalb nicht erfolgen (Schätzwerte der Ausbeute: **85b** ≈ 30%; **83b** ≈ 15%).

85b ist auch aus dem Azid **89** darstellbar. Nach prototroper Isomerisierung zum Allenylazid **84b**, wird mit 22%iger Ausbeute das Triazol **85b** erhalten. Wird das Azid **89** ohne den Zusatz einer Base in Methanol erwärmt, so erfolgt eine [3,3]-sigmatrope Wanderung der Azidgruppe, die über das Azidoallen **90** zum vinylsubstituierten Triazol **91** (83%) führt (Schema 18).



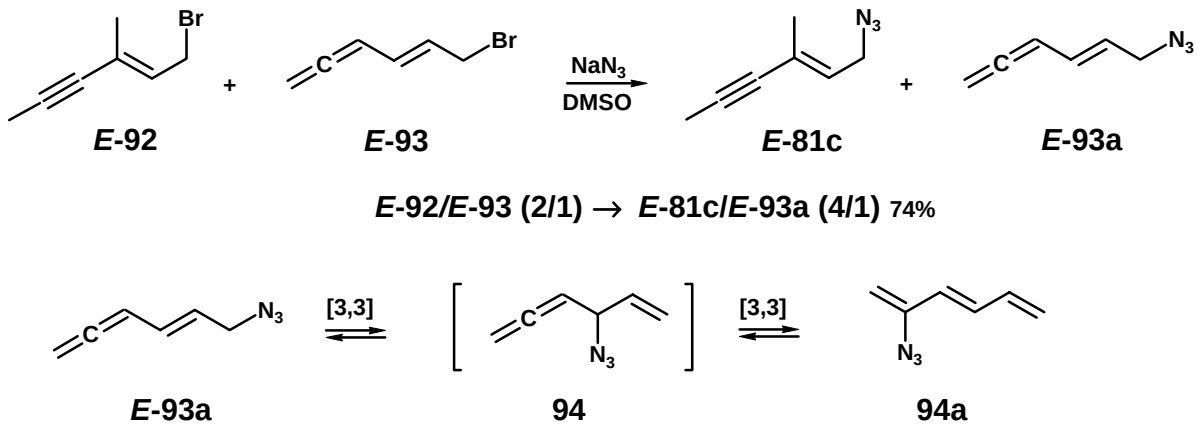
Schema 18

4.1.3 Synthese und Reaktionen von 1-Azidohex-2-en-4-in (81c)

Auch das in 5-Position methylsubstituierte Azidoenin ***E*-81c** (R^1 = Me) äquilibriert bei 60°C zum *cis*-Isomer ***Z*-81c** (Schema 16). Nach ca. 77 h Reaktionszeit ist der Anteil der *cis*-Verbindung (27%) höher als der des Ausgangsstoffes ***E*-81c** (21%). Eine Bildung des [3+2]-Cycloadduktes aus ***Z*-81c** konnte nicht beobachtet werden. Durch Zugabe von Methanol war es deshalb möglich, 85% an **85c** zu erhalten, welches durch Propargylazidumlagerung aus der Zwischenstufe **82c** entstand.

Die Synthese von ***E*-81c** erfolgte durch nucleophile Substitution mit Natriumazid aus dem entsprechenden *trans*-konfigurierten Bromid ***E*-92** [36], [37], welches bei der Umsetzung als Gemisch im Verhältnis 2/1 mit *trans*-6-Bromhexa-1,2,4-trien ***E*-93** vorlag. Nach der Substitutionsreaktion betrug das Verhältnis ***E*-81c**/***E*-93a** = 4/1. Die Trennung der beiden Konstitutionsisomeren erfolgte durch HPLC. Das Hexatrien ***E*-93a** erwies sich ebenfalls als umlagerungsfähiges Azid. (Schema 19)

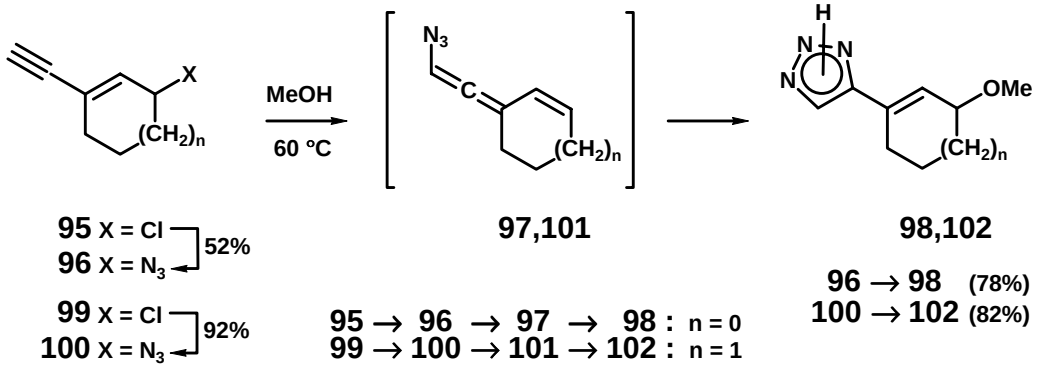
Nach einer ersten [3,3]-Wanderung der Azidgruppe wurde die funktionelle Gruppe in eine weitere Allylposition dirigiert, so daß bei einer anschließenden sigmatropen Isomerisierung das 2-azidosubstituierte Hexatrien **94a** gebildet wurde (Schema 19). Die Umlagerung ***E*-93a** $\rightleftarrows$ **94** $\rightleftarrows$ **94a** erfolgte bei 60°C in $CDCl_3$ unter Zusatz eines internen Standards. Nach 8.5 Stunden konnte eine Maximalkonzentration von 47% an **94a** erreicht werden, wobei ***E*-93a** (13%) noch in der Lösung enthalten war.



Schema 19

4.1.4 Synthesen und Reaktionen von 3-Azido-1-ethinylcyclopenten (96) und 3-Azido-1-ethinylcyclohexen (100)

Bei den beiden Azidoeninen **96** und **100** ist durch die Verbrückung der Doppelbindung im Cylopenten- bzw. Cyclohexenring die Konfiguration festgelegt. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung der literaturbekannten Chloride [38] 3-Chlor-1-ethinylcyclopenten **95** bzw. 3-Chlor-1-ethinylcyclohexen **99** mit Natriumazid. Die ausschließliche *E*-Konfiguration an der C-C-Doppelbindung von **96** und **100** hat zur Folge, daß eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition nicht mehr stattfinden kann. Die Triazole **98** (78%) und **102** (82%) konnten deshalb in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Bildung der Azidoallene **97** und **101** ist, im Gegensatz zu **84,** nur über eine doppelte [3,3]-Verschiebung der Azidfunktion und nicht über eine [1,5]-Wanderung möglich.



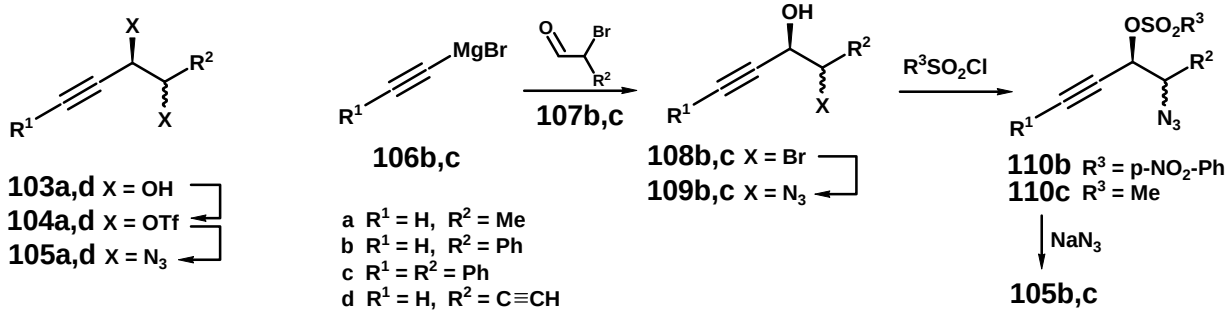
Schema 20

4.2 Darstellung von 1,2-Diazidobuta-1,3-dienen über eine Sequenz [3,3]-sigmatroper Umlagerungen unter Beteiligung von zwei Azidfunktionen

Über die erfolgreiche Anwendung einer Folge zweier aufeinanderfolgender [3,3]-Wanderungen von gleichartigen, funktionellen Gruppen in But-3-in-1,2-diyl-Systemen zur Darstellung 1,2-difunktionalisierter Buta-1,3-diene wurde vor kurzem berichtet [13], [14]. Verschiedene Diester konnten stereospezifisch zu den entsprechenden Buta-1,3-dienen umgelagert werden.

Für das unsubstituierte Diazid 3,4-Diazidobut-1-in ist bereits bekannt [9], daß die zweite sigmatrope Umlagerungsreaktion nicht mit der Elektrocyclisierung zum Triazafulven konkurrieren kann, so daß in Gegenwart von Methanol ausschließlich 4-(2-Azido-1-methoxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazol erhalten wird. Um die beschriebene Umlagerungssequenz für Diazide anwenden zu können, ist es daher notwendig, Substituenten R^2 einzuführen, welche die zweite sigmatrope Wanderung der Azidgruppe beschleunigen. Die resultierenden 1,2-Diazidobuta-1,3-diene enthalten die Substruktur eines vicinalen Vinyldiazids. Derartige offenkettige Verbindungen ließen sich aufgrund ihrer geringen Stabilität unseres Wissens nach bisher nicht direkt nachweisen. Vicinale Vinyldiazide zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Spaltung der C-C-Doppelbindung und zur Abspaltung von Stickstoff [39]. Im folgenden sollen nun Synthesen und Umlagerungsreaktionen von Diaziden mit Substituenten R^1 und R^2 vorgestellt werden, bei denen die beschriebene Umlagerungsfolge anhand von Folgeprodukten nachgewiesen werden konnte (Schema 22).

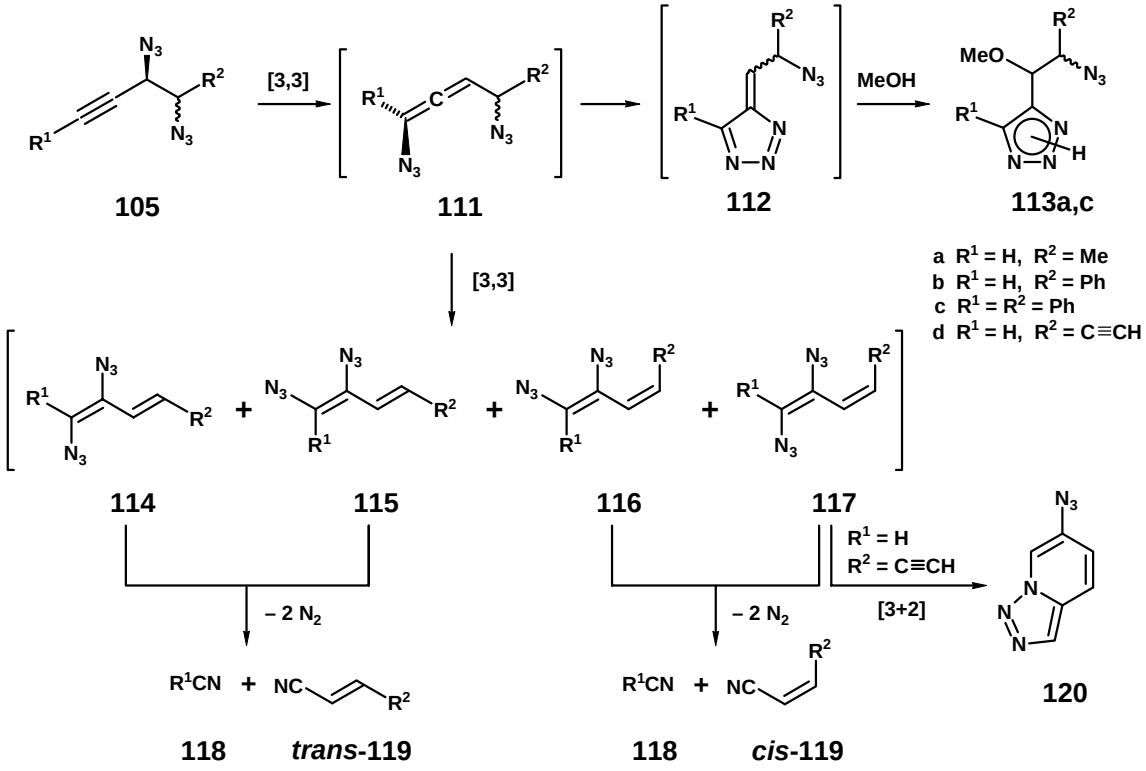
Zunächst war es erforderlich, geeignete But-3-in-1,2-diyl-Vorläufer herzustellen und diese in die entsprechenden Diazide zu überführen. Die in Schema 21 dargestellten Synthesewege haben sich als erfolgreich erwiesen.



Schema 21

Eine besondere Herausforderung stellte dabei die Trennung der Diastereomeren und die Zuordnung der relativen Konfiguration dar. Mittels Lanthaniden-Shift-Reagenzien [40] war es in

allen Fällen möglich, eine Konfigurationszuordnung der Diazide **105** vorzunehmen. Im Punkt 4.2.5 sollen diese Ergebnisse noch einmal eingehend erläutert werden. Die Thermolysen der Diazide erfolgten überwiegend im NMR-Röhrchen bei 60°C in deuterierten Lösungsmitteln, so daß die Reaktionen in bestimmten Zeitintervallen NMR-spektroskopisch verfolgt werden konnten.



Schema 22

4.2.1 Synthese und Umlagerung von 3,4-Diazidopent-1-in (105a)

Das literaturbekannte Diol **103a** [41a,b] wurde wie in [13] beschrieben hergestellt. Durch die Veresterung der Alkoholfunktionen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid konnten geeignete Abgangsgruppen in das Molekül eingeführt werden. Bei der Umsetzung von **104a** (58%) mit Natriumazid in Methanol konnte das Diazid **105a** in guter Ausbeute (69%) erhalten werden. Es erwies sich als zweckmäßig, die beiden Diastereomeren ***syn*-104a** und ***anti*-104a** auf der Stufe der Bistriflate durch HPLC zu trennen und anschließend isoliert zu den Diaziden **105a** umzusetzen [***syn*-104a** → ***syn*-105a** (29%); ***anti*-104a** → ***anti*-105a** (37%)]. Es ist zu erwarten, daß bei der zweifachen Substitution zum Diazid die relative Konfiguration für das Gesamtmolekül erhalten bleibt, da bei der S_N2-Reaktion mit Natriumazid an beiden stereogenen

Zentren eine Inversion der Konfigurationen erfolgt. Dies konnte durch die Lanthaniden-Shift-Experimente bestätigt werden (siehe 4.2.5).

Die Thermolyse von ***anti*-105a** erfolgte zunächst im Lösungsmittel $CDCl_3$ und lieferte als Endprodukte die beiden Nitrile ***trans*-119a** (49%) und ***cis*-119a** (<3%), wobei das *cis*-Isomer nur in Spuren in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Hingegen wurde bei der Thermolyse von ***syn*-105a** ein weitaus größerer Anteil (19%) des *cis*-konfigurierten Nitrils ***cis*-119a** gebildet. Die Verbindung ***trans*-119a** war mit 28% Ausbeute in der Lösung enthalten, so daß die Gesamtausbeute für beide Nitrile ungefähr der bei der Thermolyse von ***anti*-105a** entspricht. Die Bildung von **119a** läßt sich über die 1,2-Diazidopenta-1,3-dien-Zwischenstufen erklären. Unter Stickstoffeliminierung und Spaltung der C-C-Doppelbindung sollten diese zu den Nitrilen **119a** und Cyanwasserstoff führen. Die Konfiguration an der C_3-C_4-Doppelbindung der substituierten Butadiene sollte dabei entscheidend für die Stereochemie der Nitrile **119a** sein. Aus den 3*E*-konfigurierten Buta-1,3-dienen **114a** und **115a** würde bei einer thermischen Zersetzung das trans-Nitril ***trans*-119** resultieren; aus den 3*Z*-Buta-1,3-dienen **116a** und **117a** entsprechend ***cis*-119a**. Während der Thermolyse konnte tatsächlich eine starke Gasentwicklung beobachtet werden. Das Signal von HCN bei δ = 3.74 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum konnte ebenfalls detektiert werden, womit der vorgeschlagene Reaktionsweg untermauert werden kann. Eine direkte, spektroskopische Beobachtung von **114a**–**117a** war nicht möglich, da die Verbindungen vermutlich bei 60°C eine zu kurze Halbwertszeit besitzen. Eine Absenkung der Reaktionstemperatur ist nicht in Betracht zu ziehen, da die Initiierung der sigmatropen Propargylazid-Umlagerung höhere Temperaturen erfordert. Versuche, **114a**–**117a** über Diels-Alder-Reaktionen abzufangen, führten nicht zum Erfolg.

Die insgesamt eher geringen Ausbeuten an **119a** (47–49%) lassen darauf schließen, daß die elektrocyclische Reaktion des Allenylazids **111a** zum Triazafulven **112a** in Konkurrenz zur sigmatropen Allylazidumlagerung tritt. Um diesen Reaktionsweg nachweisen zu können, war es erforderlich, die Thermolyse in Gegenwart eines Nucleophils (welches das kurzlebige Triazafulven zum thermisch stabilen Triazol abfangen kann) durchzuführen. Als geeignetes Nucleophil und Lösungsmittel erwies sich d_4-Methanol, wodurch eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion gewährleistet werden konnte.

Bei der Thermolyse von ***syn*-105a** bei 60°C war die Bildung des Triazols **113a** (74%) die bevorzugte Reaktion. Die Verbindung **113a** entstand in beiden diastereomeren Formen (Verhältnis 1/1.5). Die Nitrile ***trans*-119a** (22%) und ***cis*-119a** (10%) waren in kleineren Konzentrationen enthalten als bei der Thermolyse in einem inerten Lösungsmittel ($CDCl_3$). Die Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionslösung erfolgte durch Auswertung der

^{1}H-NMR-Spektren. Integrationsfehler führten dazu, daß die Gesamtausbeute mehr als 100% betrug. Beim Diazid ***anti*-105a** war der Reaktionsweg ***anti*-105a** → **111a** → **113a** nicht so dominierend wie beim entsprechenden Diastereomer. Es wurden 36% des Triazols **113a** (Diastereomerenverhältnis 1/1.5) und 29% von ***trans*-119a** erhalten.

4.2.2 Synthese und Umlagerung von (1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol (105b)

Die Synthese des phenylsubstituierten Diazids **105b** erfolgte über vier Reaktionsstufen (Schema 21). Nach Umsetzung des Bromalkohols **108b** (80%) mit Natriumazid zu **109b** (91%), wurde zum *p*-Nitrobenzolsulfonat **110b** (60%) verestert. Das Verhältnis der Diastereomeren betrug in allen Schritten 1/1. Die Verbindungen ***syn*-110b** und ***anti*-110b** wurden nach Trennung mittels HPLC als kristalline Substanzen erhalten. Eine eindeutige Bestimmung der Konfiguration konnte durch Röntgenstrukturanalyse des *syn*-Isomers erfolgen (Abbildung 4).

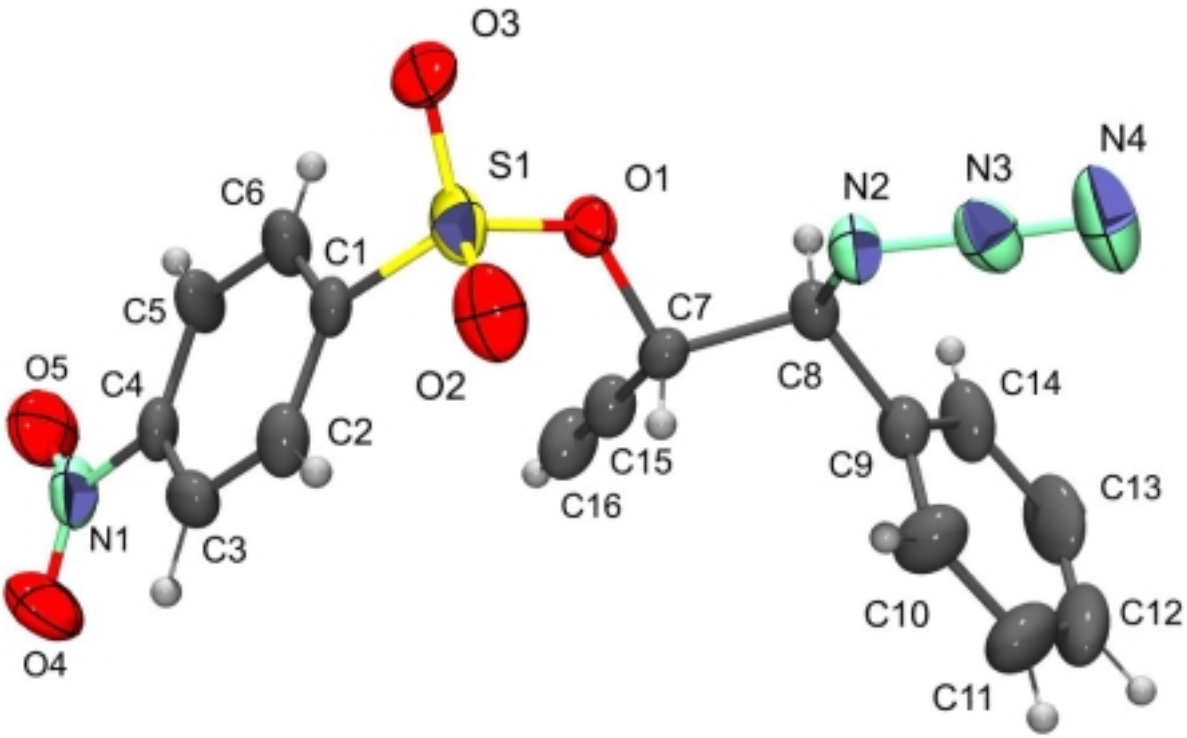


Abbildung 4: Kristallstruktur[1] von *syn*-1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat ***syn*-110b**

[1] Herrn Dr. G. Rheinwald danke ich für die Anfertigung der Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse.

Die anschließende Substitution mit Natriumazid verlief unter Inversion der Konfiguration, so daß aus ***anti*-110b** → ***syn*-105b** (61%) und ***syn*-110b** → ***anti*-105b** (68%) erhalten wurde. Durch Lanthaniden-Shift-Experimente (Kapitel 4.2.5) der Diazide konnte dies bestätigt werden. Die Thermolysen von **105b** zeigten, daß der Phenyl-Substituent die zweite [3,3]-sigmatrope Umlagerung der Azidfunktion offensichtlich stark beschleunigt, so daß in Methanol keine Folgeprodukte der elektrocyclischen Reaktion des Allens **111b** mehr gefunden werden konnten. Obwohl die Diazidobuta-1,3-diene **114b–117b** durch Konjugation mit der Phenylgruppe stabilisiert werden sollten, erwiesen sie sich als kurzlebige, spektroskopisch nicht nachweisbare Zwischenstufen, die unter Stickstoffabspaltung und Cyanwasserstoff-Eliminierung zu den Zimtnitrilen ***cis*-119b** und ***trans*-119b** führten. Während bei der Thermolyse des *anti*-Isomers in $CDCl_3$ nur ***trans*-119b** (78%) gefunden werden konnte, führte die Reaktion von ***syn*-105b** zu 20% ***cis*-119b** und 55% ***trans*-119b**.

4.2.3 Synthese und Umlagerung von 3,4-Diazido-1,4-diphenylbut-1-in (105c)

Die Einführung eines zweiten Phenylsubstituenten an der Dreifachbindung sollte zum einen dazu führen, daß die intermediär gebildeten Buta-1,3-diene stärker stabilisiert werden. Andererseits wird bei einem thermischen Zerfall dieser Zwischenstufen nicht mehr Cyanwasserstoff, sondern das schwerer flüchtige und besser charakterisierbare Benzonitril **118c** gebildet. Die Synthese erfolgte analog über den Bromalkohol **108c**[1] (81%) und das Monoazid **109c** (90%). Anschließend wurde die Alkoholfunktion jedoch mit Methansulfonsäurechlorid zu **110c** (50%) verestert. Die Trennung der Diastereomeren erfolgte wiederum mittels HPLC auf der Stufe der Sulfonate **110c**. Die Substitution von ***anti*-110c** mit Natriumazid lieferte 70% an ***syn*-105c**. Die Reaktion ***syn*-110c** → ***anti*-105c** verlief mit 67%iger Ausbeute. Die Thermolysen der Diazide konnten nicht in CD_3OD erfolgen, da Produktsignale durch das OD-Signal des Lösungsmittels im ^{1}H-NMR-Spektrum verdeckt wurden. Die Reaktion wurde deshalb in Methanol durchgeführt. Nachdem man das Lösungsmittel entfernt hatte, erfolgte die Bestimmung der Zusammensetzung im ^{1}H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$. Die Signale des gebildeten Benzonitrils **118c** konnten im ^{13}C-NMR-Spektrum eindeutig nachgewiesen werden. Bei der Ermittlung der Zusammensetzung wurde **118c** jedoch nicht mit berücksichtigt, da sich im Protonenspektrum die Zuordnung der Signale im Phenyl-Bereich als schwierig erwies.

Bei der Thermolyse von ***syn*-105c** in Methanol wurden 71% des Triazols **113c** und lediglich 9% des Nitrils ***trans*-119c** gebildet. Auch bei der Umsetzung von ***anti*-105c** war die elektrocyclische

[1] Frau D. Kunzmann danke ich für die Synthesen der Verbindungen **108c**, **109c** und **110c** sowie für wertvolle Vorversuche im Rahmen ihres Schwerpunktpraktikums.

Reaktion gegenüber der sigmatropen Azidwanderung stark bevorzugt. Man erhielt 69% des Triazols **113c** und 9% an ***trans*-119c**. Offensichtlich wird durch den weiteren Phenylsubstituenten die elektrocyclische Ringschlußreaktion des Allens **111c** derart beschleunigt, daß eine weitere Azidumlagerung zum Buta-1,3-dien kaum noch stattfindet. Das Abfangprodukt **113c** wurde in zwei stereoisomeren Formen gebildet, wobei die Bildung eines Isomers stark bevorzugt wurde. Bei der Umsetzung von ***anti*-105c** zu **113c** betrug das Isomerenverhältnis 8.3/1, für die Reaktion ***syn*-105c** → **113c** 9.1/1. Eine Zuordnung dieser Diastereomeren erfolgte nicht. Die stereoselektive Bildung von **113c** kann vermutlich auf sterische Effekte beim Angriff des Nucleophils am prostereogenen Zentrum der Triazafulvenzwischenstufe zurückgeführt werden. Die Reaktion sollte sowohl beim Einsatz von ***syn***- als auch ***anti*-105c** das *anti*-konfigurierte Triazol **113c** als Hauptprodukt liefern, da hier ein sterisch ungehinderter Angriff des Nucleophils am Triazafulven erfolgen kann.

4.2.4 Synthese und Umlagerung von 3,4-Diazidohexa-1,5-diin (105d)[1]

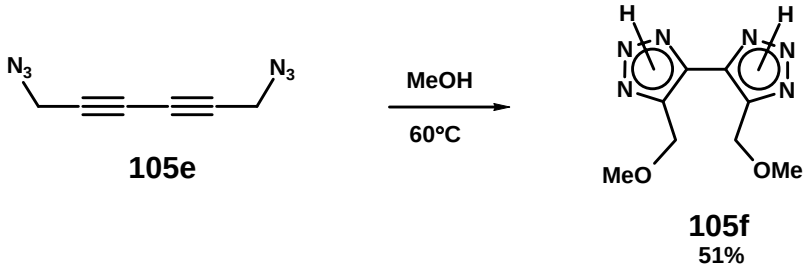
Durch den Einsatz des Ethinyl-substituierten Diazids **105d** wird die Möglichkeit einer weiteren Folgereaktion gegeben. Das 1*E*,3*Z*-konfigurierte Buta-1,3-dien **117d** sollte eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion unter Ausbildung des Triazolopyridins **120** eingehen. Damit könnte ein weiterer, indirekter Nachweis der Zwischenstufen erbracht werden.
Die Synthese des Bistriflat-Vorläufers **104d** erfolgte aus dem literaturbekannten Diol ***meso*-103d** [42], [43]. Die Reaktion ***meso*-103d** → **104d** (*meso*/*rac* = 9/1, 87%) verlief unter Epimerisierung und lieferte einen geringen Anteil der Racemform. Die reine *meso*-Verbindung kristallisierte bei –22°C aus und konnte somit isoliert werden. Um ***rac*-104d** zu erhalten, wurde eine Mischung ***meso*-103d**/***rac*-103d** = 3/1 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Die Bistriflate **104c** wurden ebenfalls im Diastereomerenverhältnis *meso*/*rac* = 3/1 mit 80%iger Ausbeute erhalten. Durch Flash-Chromatographie konnten 13% (bezogen auf **103d**) ***rac*-104d** als farbloses Öl abgetrennt werden. Die Darstellung der Diazide erfolgte im Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser mit Natriumazid oder Lithiumazid [***rac*-104d** → ***rac*-105d** (34%); ***meso*-104d** → ***meso*-105d** (58%)]. Erwärmte man ***meso*-105d** bei 60°C in $CDCl_3$, entstanden 22% ***trans*-119d** [44], 4% ***cis*-119d** [44] sowie Cyanwasserstoff. Die analoge Umsetzung von ***rac*-105d** lieferte hingegen als Hauptprodukt das Triazolopyridin **120** (65%) sowie ***trans*-119d** (21%) und ***cis*-119d** (4%). Die intramolekulare [3+2]-Cycloaddition sollte ausschließlich beim 1*E*,3*Z*-konfigurierten Diazidobuta-1,3-dien **117d** möglich sein. Da das Cycloaddukt nur beim

[1] Die Ergebnisse wurden bereits in [15] veröffentlicht.

Erwärmen von ***rac*-105d**, nicht aber durch Umsetzung von ***meso*-105d** erhalten wurde, kann davon ausgegangen werden, daß die Umlagerungen stereospezifisch verlaufen. Demnach sollte die Reaktion von ***meso*-105d** über die Zwischenstufen **114d** und **116d** verlaufen. Die Umsetzung von ***rac*-105d** sollte stereospezifisch die Intermediate **115d** und **117d** liefern. Die 1*E*-konfigurierten Buta-1,3-diene **114d** und **117d** werden bei den Reaktionen offensichtlich bevorzugt gebildet. Ein spektroskopischer Nachweis der Zwischenstufen konnte nicht erfolgen, da bei der erforderlichen Umlagerungstemperatur von 60°C sofort die Folgereaktionen einsetzten. Versuche, **114d**–**117d** durch Diels-Alder-Reaktionen mit Tetracyanoethylen oder Methyltriazolindion als Dienophil abzufangen, führten nicht zu den gewünschten Cycloaddukten.

Die Ethinylgruppe scheint ebenfalls eine Beschleunigung der zweiten sigmatropen Azidwanderung zu bewirken, da die Produkte der elektrocyclischen Reaktion von **111d** in Gegenwart von Methanol nicht gefunden werden konnten.

Die zum Diazid **105d** konstitutionsisomere Verbindung **105e** [5] liefert hingegen mit Methanol das Bistriazol **105f** (51%).



Schema 23

4.2.5 Bestimmung der relativen Konfigurationen von (105d) durch katalytische Hydrierungen

Zur Zuordnung der relativen Konfigurationen wurden neben den LIS-Experimenten auch die katalytischen Hydrierungen [45] zu den literaturbekannten Aminen ***meso*-121** und ***rac*-121** [46] genutzt. Eine Mischung aus ***meso*-105d** und ***rac*-105d** (1/3) wurde mit PtO_2 als Katalysator zu den entsprechenden Hexandiaminen **121** (*meso*/*rac* = 1/3) hydriert.

***meso*-121**
S_P = 180°C [46]

***rac*-121**
S_P = 100°C [46]

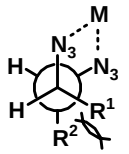
Schema 24

Die unterschiedliche Konfiguration der Diamine hat zur Folge, daß bei bevorzugter, antiperiplanarer Anordnung der Ethylgruppen ***rac*-121** durch die räumliche Nähe der Aminogruppen zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist und somit einen weitaus geringeren Siedepunkt als ***meso*-121** besitzt. Beim analogen Konformer der *meso*-Verbindung sind die beiden Aminofunktionen nicht mehr benachbart, so daß es zu stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen kommt (Schema 24).
Die unterschiedlichen Flüchtigkeiten bieten so eine einfache Möglichkeit zur Unterscheidung der Diastereomeren. Um größere Substanzmengen, die für eine destillative Trennung notwendig sind, zu erhalten, wurde **121** auf einem anderen Weg hergestellt. Durch Umsetzung von Hexan-3,4-dion zum entsprechenden Bisoxim [47] und anschließender Hydrierung (analog Ref. [48]) konnte **121** ebenfalls dargestellt werden.
Trotz der großen Siedepunktsdifferenzen erwies sich eine vollständige, destillative Trennung als schwierig. Die Trennung erfolgte deshalb durch präparative Gaschromatographie, eine Methode, die ebenfalls die unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Verbindungen ausnutzt.
Beim Diastereomer, welches bei einer kürzeren Retentionszeit erhalten wurde, handelte es sich um ***rac*-121**. Bei einer längeren Retentionszeit erhielt man ***meso*-121**. Durch den Vergleich der unterschiedlichen spektroskopischen Daten beider Verbindungen, konnten die Ergebnisse auf die Hydrierungen der Diazide **105d** übertragen werden.

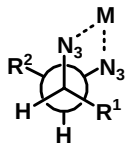
4.2.6 Bestimmung der relativen Konfigurationen durch Lanthaniden-Shift-Experimente

Die Zuordnung der Diastereomeren der vicinalen Diazide **105a**–**d** erfolgte mit Hilfe von Lanthaniden-Shift-Experimenten. Über chelatartige Komplexierung von Diaziden mittels NMR-Shift-Reagenzien wird in der Literatur nur wenig berichtet [40]. Durch die einfache, schnelle Durchführbarkeit der Versuche und den Einsatz geringer Substanzmengen erwiesen sich diese Experimente für die hier zu lösende Aufgabenstellung jedoch als ideale Methode.

Die Verschiebungen der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum beruhen auf chelatartigen Wechselwirkungen der Azidfunktionen mit dem Shiftreagens, die nur dann in nennenswerter Größe vorliegen, wenn eine synclinale Konformation der Azidgruppen eingenommen werden kann.



***anti*-Konfiguration**



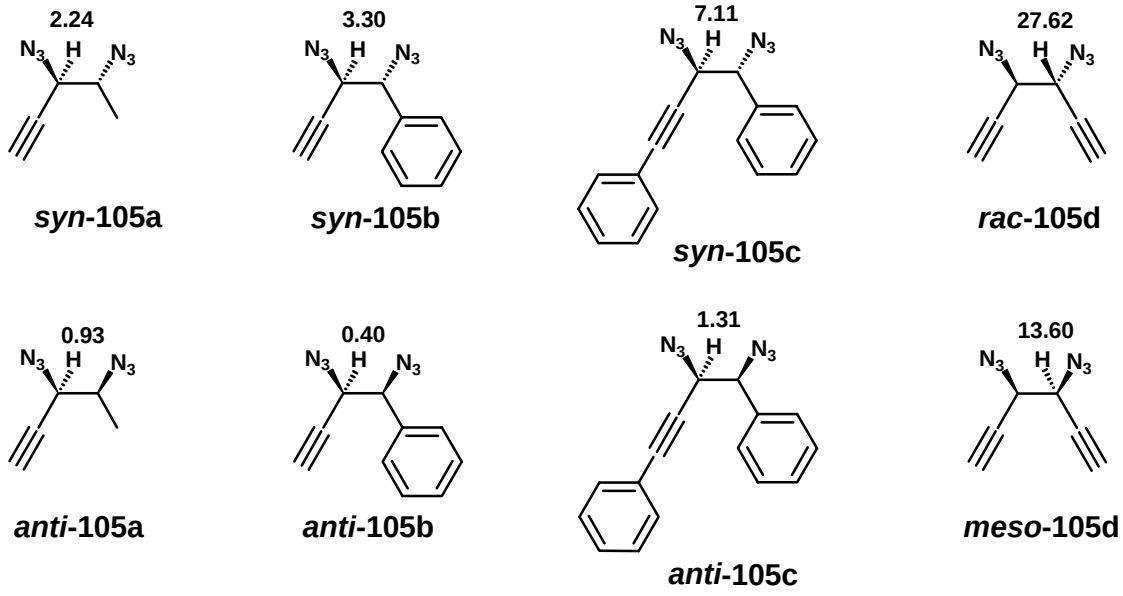
***syn*-Konfiguration**

Schema 25

Wie in Schema 25 ersichtlich, sollte dies entscheidend von der Konfiguration und der Größe der Substituenten abhängig sein. Folglich ist für die *syn*- bzw. *rac*-Diastereomere eine stärkere Komplexierung und damit eine größere Verschiebungsdifferenz zu erwarten.

Für die Experimente wurden definierte Mengen der Azide (ca. 0.06 mmol) in ein NMR-Röhrchen eingewogen und mit ca. 0.5 ml $CDCl_3$ versetzt. Als interner Standard diente eine kleine Menge Tetramethylsilan (δ = 0 ppm). Es wurde schrittweise eine Lösung des Shift-Reagenses $Eu(fod)_3$ (fod: 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyloctan-3,5-dion) in einer Konzentration von 0.1 mg/µl zugegeben. Die Komplexierung wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum verfolgt. Durch Auftragung der chemischen Verschiebungsänderung $\Delta\delta$ über dem Molenbruch $n_{Eu(fod)3}/n_{substanz}$ konnten durch lineare Regression die Geradengleichungen $\Delta\delta = f(n_{Eu(fod)3}/n_{substanz})$ ermittelt werden, deren Anstiege als Kriterium für die Komplexierung betrachtet wurden.

Sowohl das Acetylenproton als auch die zum Komplexierungsort unmittelbar benachbarten Protonen könnten zur Auswertung herangezogen werden. Die Verschiebung der Signale des Acetylenprotons sollte zwar unverfälschtere Ergebnisse liefern, da elektronische Einflüsse durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen mit dem Shift-Reagens nahezu ausgeschlossen werden können, jedoch ist diese Möglichkeit beim diphenylsubstituierten Diazid **105c** nicht gegeben. Um die Geradengleichungen aller untersuchten Systeme untereinander vergleichen zu können, diente deshalb das Signal der zu den Azidfunktionen benachbarten Protonen als Indikator. In Schema 26 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.



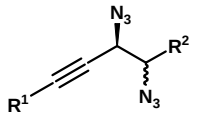
Schema 26: Effekte des Shift-Reagenses Eu(fod)$_3$ auf die ^{1}H-tieffeld-Verschiebungen in $\Delta\delta$ (in ppm) bei einem Molverhältnis 1/1 (bestimmt durch lineare Regression mit Korrelationskoeffizienten größer als 0.974)

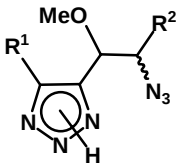
Für alle untersuchten Diazide des Typs **105** war die Verschiebungsänderung des *syn*- bzw. *rac*-Isomers bei äquimolarem Zusatz des Shift-Reagenses größer als die des entsprechenden Diastereomers. Diese Zuordnung steht mit den Ergebnissen der Hydrierungen von **105d** und der Röntgenstruktur von ***syn*-110b** in Einklang. Für die Ethinyl-substituierten Verbindungen **105d** konnten für beide Diastereomere die größten Verschiebungsdifferenzen erreicht werden. Bedingt durch geringen Platzbedarf der Ethinyl-Einheit kann hier eine synclinale Anordnung der beiden Azid-Gruppen offensichtlich ungehinderter eingenommen werden. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Verschiebungsdifferenzen des *syn*- und *anti*-Isomers bei den räumlich weniger anspruchsvollen Substituenten R^2 = Ethinyl und Methyl nur um den Faktor von ca. 2. Die Unterschiede der Verschiebungsdifferenzen zwischen den Diastereomeren der Verbindungen **105b** und **105c** (R^2 = Phenyl) waren stärker ausgeprägt.

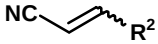
4.2.7 Diskussion

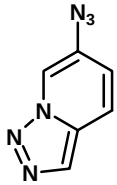
Offensichtlich wird eine zweite sigmatrope Azidwanderung durch Substituenten R^2 begünstigt, die das Buta-1,3-dien durch Konjugation stabilisieren (R^2 = Ethinyl, Phenyl). Die elektrocyclische Reaktion der Azidoallene wird dabei völlig zurückgedrängt. Bei dem methylsubstituierten System, bei dem keine Konjugation mit dem Buta-1,3-dien stattfinden kann, können ebenfalls Produkte, die aus einer zweiten Azidwanderung resultieren, gefunden werden. Gleichzeitig findet jedoch eine elektrocyclische Reaktion zum Triazafulven statt. Durch Einführung eines zweiten Phenyl-Substituenten ($R^1 = R^2$ = Phenyl) wird die Reaktion des Allens

zum Triazafulven derart beschleunigt, daß die zweite Azidwanderung kaum noch beobachtet werden kann. Die Produktzusammensetzungen, die nach den Thermolysen der einzelnen Isomere ermittelt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.









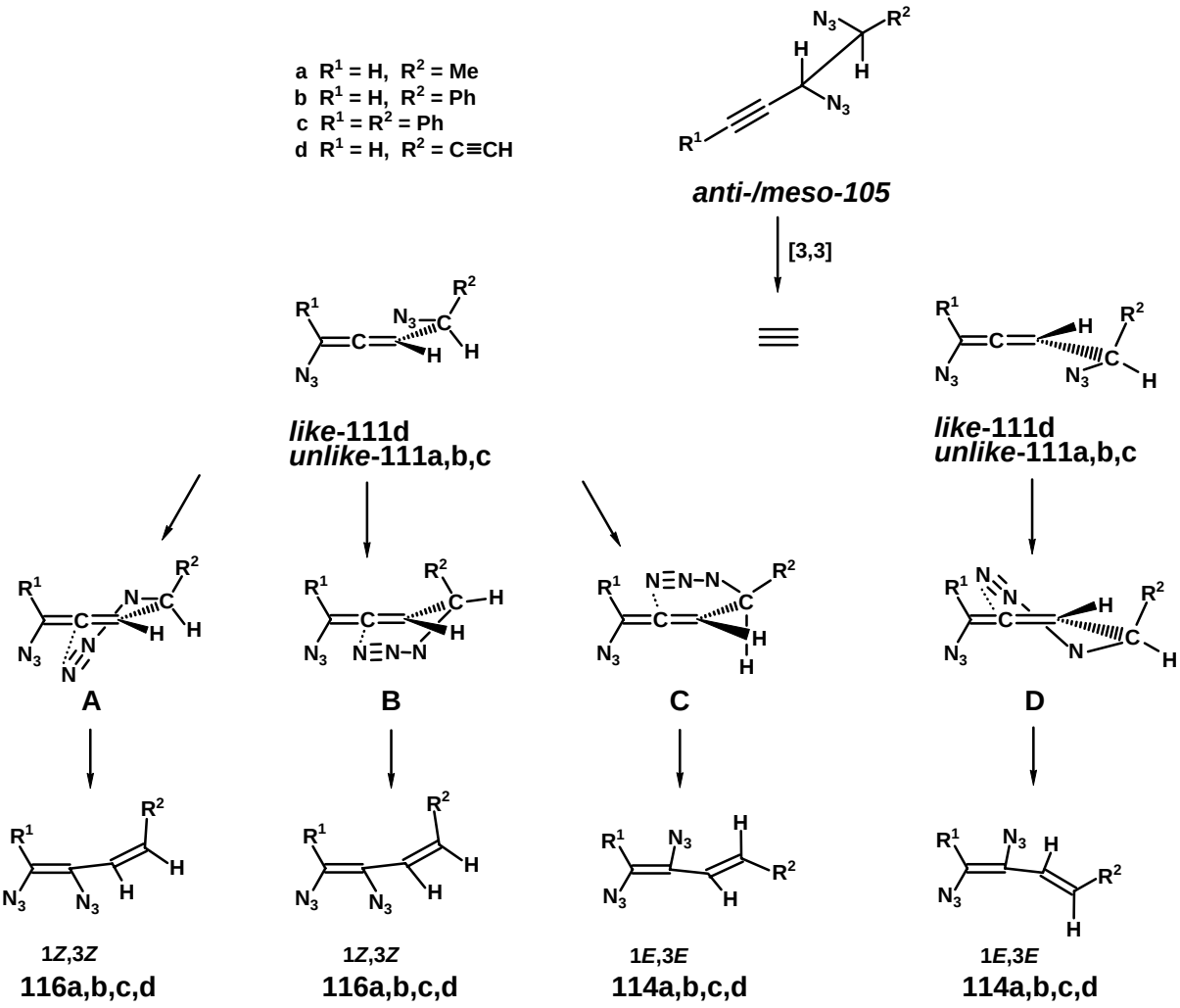
Ausgangs-material	Lösungs-mittel	Ausbeuten (%) **131**	***cis*-119**	***trans*-119**	**120**
anti-**105a**	$CDCl_3$	–	Spur	49	–
anti-**105a**	CD_3OD	36	–	29	–
syn-**105a**	$CDCl_3$	–	19	28	–
syn-**105a**	CD_3OD	22	10	74	–
anti-**105b**[a]	$CDCl_3$	–	–	78	–
syn-**105b**[a]	$CDCl_3$	–	20	55	–
anti-**105c**	MeOH	69	–	9	–
syn-**105c**	MeOH	71	–	9	–
meso-**105d**[a]	$CDCl_3$	–	4	22	–
rac-**105d**[a]	$CDCl_3$	–	4	21	65

Tabelle 1. Thermolyse der Diazide **105** bei 60°C (**a**: R^1 = H, R^2 = Me; **b**: R^1 = H, R^2 = Ph; **c**: R^1 = R^2 = Ph; **d**: R^1 = H, R^2 = C≡CH)

[a] Bei der Thermolyse in Methanol wurde kein Triazol **113** beobachtet.

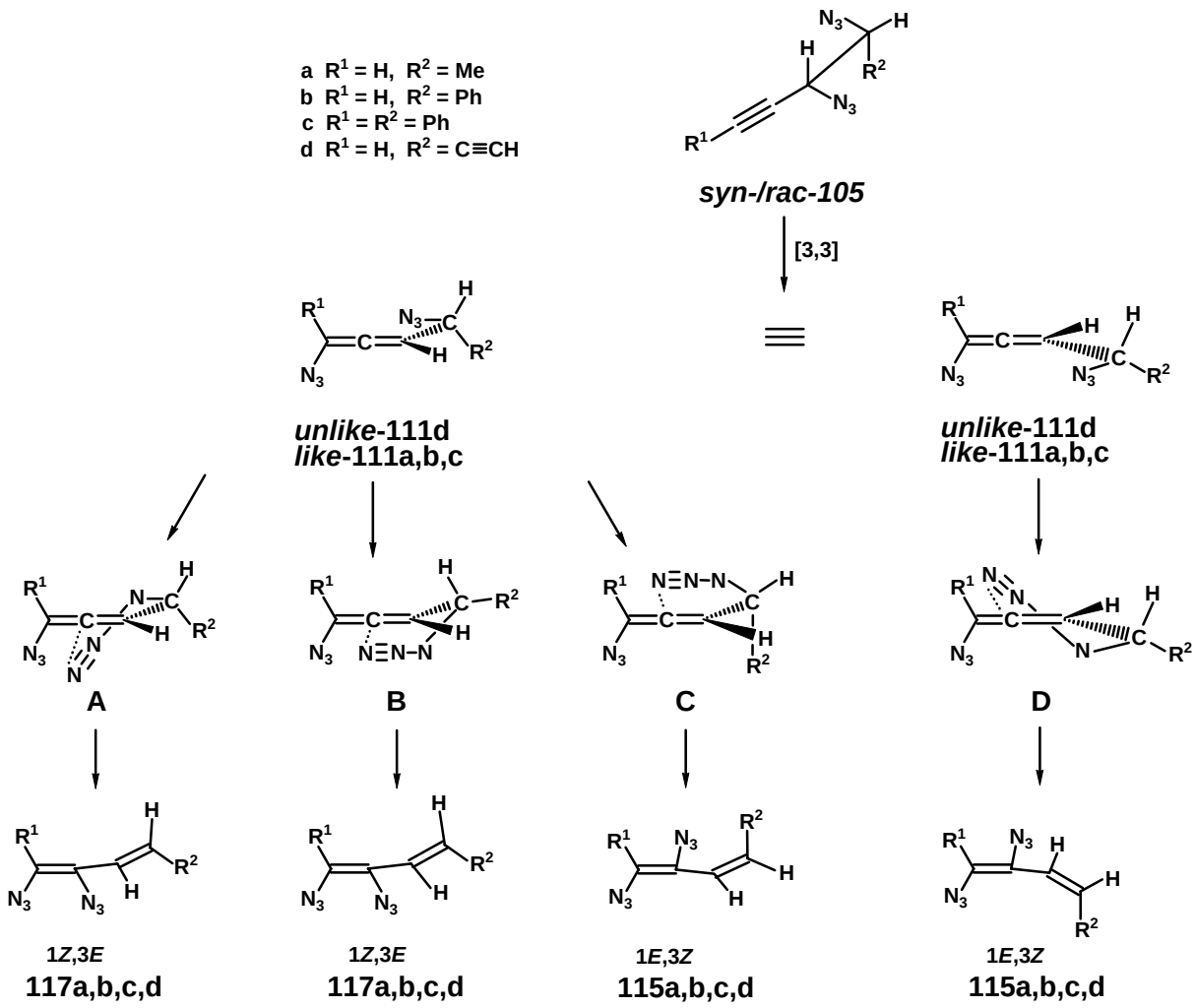
Da die intermediär gebildeten 1,2-Diazidobuta-1,3-diene bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen spontan unter Spaltung der C_1-C_2-Doppelbindung zu den entsprechenden Nitrilen reagieren, können nur Rückschlüsse auf die Konfiguration an der C_3-C_4-Doppelbindung gezogen werden. Beim Ethinyl-substituierten Vorläufer **105d** kommt es zu einer [3+2]-Cycloadditionsreaktion, aus welcher unmittelbar die Konfiguration des Buta-1,3-diens abgelesen werden kann (nur das 1*E*,3*Z*-konfigurierte Buta-1,3-dien **117d** führt zu **120**).

Im folgenden sollen nun die durchlaufenen Übergangszustände beim zweiten Umlagerungsschritt betrachtet werden, die für die Stereochemie der Produkte entscheidend sind. In Schema 27 sind die Umlagerungen der *anti*-konfigurierten Diazide **105** dargestellt, welche stereospezifisch zu den 1*E*,3*E*- und 1*Z*,3*Z*-konfigurierten Buta-1,3-dienen **114** und **116** führen sollten. Auf Grund der Linearität der Azidfunktion sind Sessel- bzw. Wannenkonformationen im Übergangszustand nicht möglich. Vielmehr sollten die Übergangszustände **A**–**D** durchlaufen werden.



Schema 27

Analoges gilt für die Umlagerung der *syn*-konfigurierten Diazide (Schema 28). Das zunächst gebildete Azidoallen **111** unterscheidet sich jedoch durch die Konfiguration am C_4-Kohlenstoffatom. Dies hat zur Folge, daß die resultierenden Buta-1,3-diene 1*E*,3*Z*- oder 1*Z*,3*E* konfiguriert vorliegen.



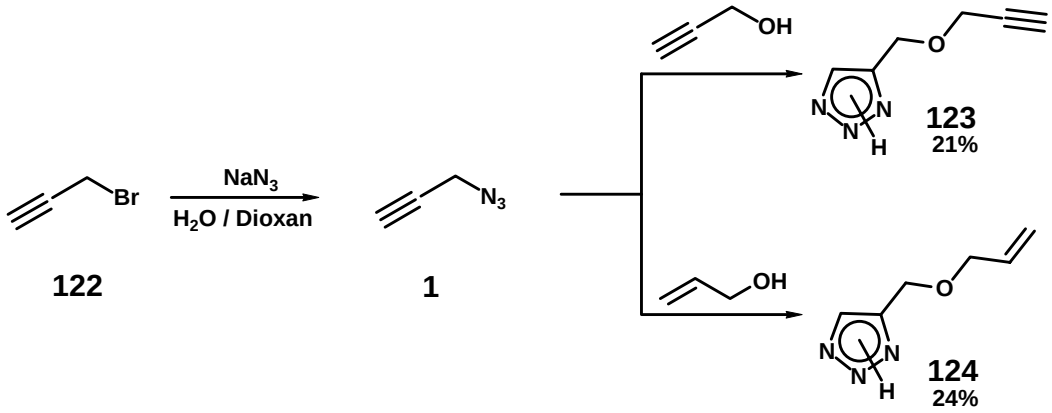
Schema 28

Betrachtet man nun die experimentellen Ergebnisse der Umlagerungssequenzen, so können weitere Schlußfolgerungen über die Stereoselektivität der Reaktionen gezogen werden. Sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten (R^2 = Ethinyl) bilden vorzugsweise 1*E*-konfigurierte Buta-1,3-diene. Als Hauptprodukt der Umlagerung von ***rac*-105d** kann deshalb das Triazolopyridin **120** gefunden werden. ***meso*-105d** liefert als Hauptprodukt ***trans*-119d**, welches aus dem 1*E*,3*E*-konfigurierten Butadien **114d** entsteht. Für sterisch anspruchsvollere Substituenten R^2 = Me, Ph rückt die Konfiguration an der C_1-C_2-Doppelbindung der Butadiene anscheinend in den Hintergrund. Vielmehr werden Produkte bevorzugt gebildet, die 3*E*-konfiguriert sind. Dies hat zur Folge, daß aus ***anti*-105b** ausschließlich Folgeprodukte des 1*E*,3*E*-Butadiens **114b** gefunden werden können, da offensichtlich mit zunehmender Größe von R^2 die Bildung der 1*Z*,3*Z*-Produkte immer weniger stattfindet.

5 Anwendung der Umlagerung von Propargylaziden zur Synthese neuartiger Triazole[1]

Der vorgestellte Reaktionsweg ermöglicht einen einfachen Zugang zu *N*-unsubstituierten 1,2,3-Triazolen. Durch die Einführung ungesättigter Seitenketten in die Moleküle können Verbindungen geschaffen werden, die das Potential für weitere Reaktionen zum Aufbau komplexer Strukturen besitzen.

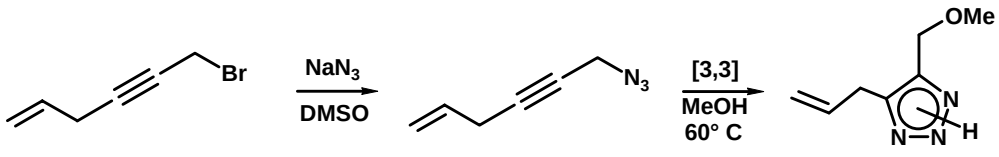
Propargylazid kann bequem in einer Eintopfsynthese mit ungesättigten Nucleophilen wie Propargylalkohol oder Allylalkohol zu den gewünschten Triazolen umgesetzt werden. Die vergleichsweise geringen Ausbeuten sind dabei auf die Reaktionsfreudigkeit der entstehenden Triazole zurückzuführen (Schema 29).



122 1

Schema 29

Durch Umsetzung der Azide **126** (Schema 30) und **129** (Schema 31), welche aus den Vorläufern **125** [49], [50] und **128** [51] synthetisiert wurden, konnten die Triazole **127** und **133** dargestellt werden.



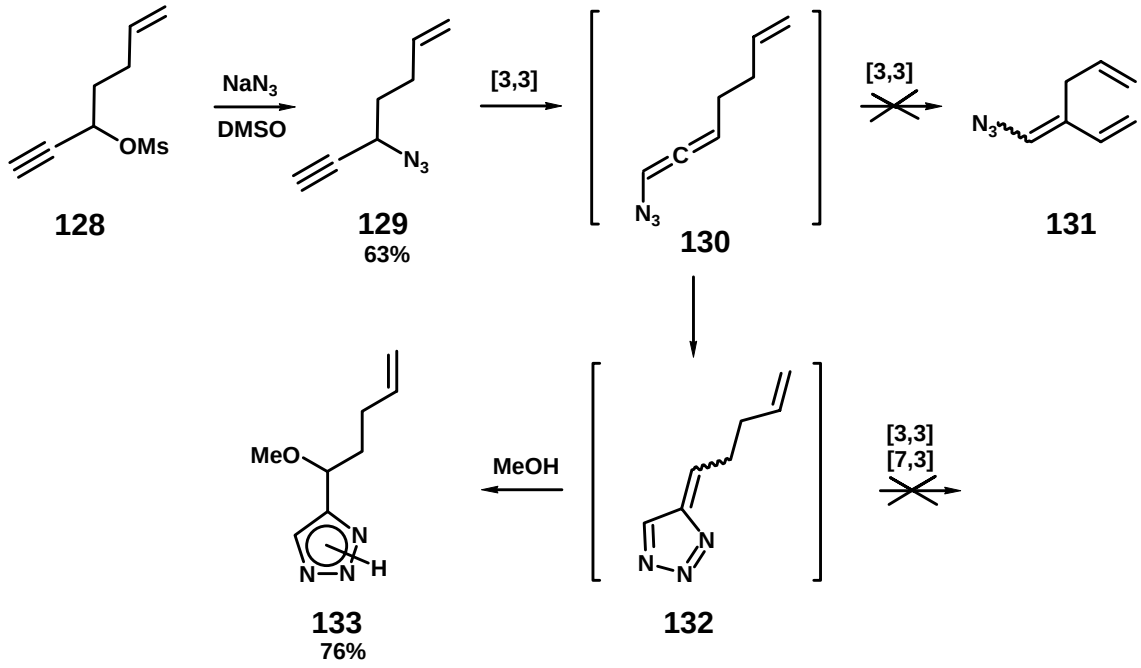
125 126 68% 127 20%

Schema 30

Sowohl das Azidoallen **130** als auch dessen Umlagerungsprodukt **132** bieten die klassische Ausgangssituation für Cope-Umlagerungen (Schema 31). Produkte und Folgeprodukte durch

[1] Die Ergebnisse des Kapitels 5 wurden in [14] und [28] veröffentlicht.

Wanderung der Allyleinheit konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Als einziges Produkt wurde das Triazol **133** in 76%iger Ausbeute erhalten.

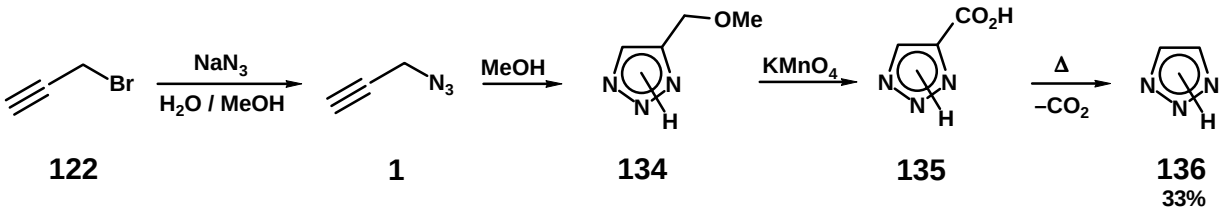


Schema 31

Bei den Triazolen **123**, **124**, **127** und **133** erfolgte kein spontaner zweiter Ringschluß durch Addition der NH-Einheiten an die in den Molekülen vorhandenen ungesättigten C-C-Bindungen.

Der aufgezeigte Reaktionsweg kann nicht nur zur Synthese substituierter 1,2,3-Triazole genutzt werden, auch der Triazol-Grundkörper ist leicht in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 32). Für das 1*H*-1,2,3-Triazol existieren in der Literatur [52]–[61] bereits zahlreiche Synthesemethoden. Dabei werden häufig sehr teure Ausgangsmaterialien verwendet, oder die Synthesen erfordern die Umsetzung gefährlicher (explosiver) Verbindungen.

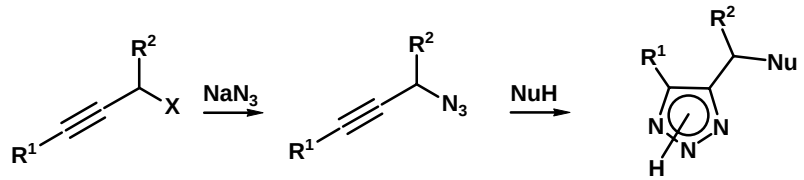
Propargylbromid [63] wurde in Methanol/Wasser mit einem leichten Unterschuß an Natriumazid versetzt und nach erfolgter Substitution, die leicht anhand des fallenden pH-Wertes detektiert werden konnte, bei 60°C zum Triazol **134** umgesetzt. Eine Isolierung von Propargylazid ist nicht erforderlich. Die anschließende Oxidation mit Kaliumpermanganat führte zur literaturbekannten [61] Triazolcarbonsäure **135**, aus der durch thermische Decarboxylierung das 1*H*-1,2,3-Triazol **136** mit 33%iger Ausbeute (bezogen auf **122**) erhalten werden konnte.



Schema 32

6 1,2,3-Triazole mit lipophilen Ketten

Durch die Einführung von Alkylketten am aromatischen Ring entstehen Strukturen, die durch das Vorhandensein eines polaren Zentrums und einer hydrophoben Seitenkette einen ähnlichen Aufbau wie bekannte, oberflächenaktive Substanzen besitzen.
Die Alkylsubstitution kann sowohl durch die Verwendung geeigneter Propargylvorläufer wie die literaturbekannten Verbindungen **137** [64] und **138** [65], die in R^1- oder R^2-Position Alkylketten tragen als auch durch die Verwendung langkettiger Nucleophile (Dioctylamin, Didecylamin) erfolgen.



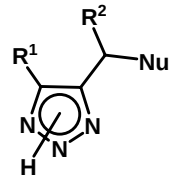
137,139 X = OTs **1,140,141** **142–147**
122,138 X = Br

137 → 140 → 142 R^1 = H, R^2 = n-C_5H_{11}, Nu = MeO (73%)
137 → 140 → 143 R^1 = H, R^2 = n-C_5H_{11}, Nu = NH_2 (55%)
138 → 141 → 144 R^1 = n-$C_{10}H_{21}$, R^2 = H, Nu = MeO (91%)
138 → 141 → 145 R^1 = n-$C_{10}H_{21}$, R^2 = H, Nu = NH_2 (23%)
122 → 1 → 146 R^1 = H, R^2 = H, Nu = N(n-C_8H_{17})$_2$ (62%)
139 → 1 → 147 R^1 = H, R^2 = H, Nu = N(n-$C_{10}H_{21}$)$_2$ (59%)

Schema 33

Die Azide **1**, **140**, **141** konnten aus den entsprechenden Vorläufern durch Umsetzung mit Natriumazid hergestellt werden. Die Verbindungen wurden anschließend aufgearbeitet, um überschüssiges Natriumazid zu beseitigen, jedoch nicht isoliert. Für Synthesen, bei denen Methanol als Nucleophil verwendet wurde, arbeitete man zur Substitution im Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser. Erfolgte die Umsetzung mit Stickstoffnucleophilen, so wurde in einer wäßrigen 1,4-Dioxanlösung gearbeitet, da Methanolspuren sonst zur Bildung weiterer Produkte führen würden. Nachdem man mit einem Überschuß des Nucleophils bei 60°C umgesetzt hatte, erhielt man die Triazole in Ausbeuten zwischen 23%–91%. Die in Schema 33 aufgeführten Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Tosylate bzw. Bromide.

Eine erste Abschätzung der Oberflächenaktivität der erzeugten, tensidartigen Substanzen erfolgte durch Randwinkelmessungen und die Bestimmung von Oberflächenspannungen. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, können 1*H*-Triazole im basischen Milieu wasserlösliche Triazolide bilden. Für die Experimente wurden deshalb ca. 0.01 molaren bzw. 0.02 molaren Lösungen der alkylsubstituierten Heterocyclen in einer 0.2 molaren wäßrigen Kaliumhydroxidlösung hergestellt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Verbindung	R^1	R^2	Nu	c [mol/l]	Θ [Grad]	σ [mN/m]
142	H	n-C_5H_{11}	MeO	0.0267	77	30
143	H	n-C_5H_{11}	NH_2	0.0133	76	24
144	n-$C_{10}H_{21}$	H	MeO	0.0218	85	29
146	H	H	N(n-C_8H_{17})$_2$	0.0096	58	24
147	H	H	N(n-$C_{10}H_{21}$)$_2$	0.0102	133	14
KOH				0.2069	118	67

Tabelle 2: Ermittelte Randwinkel[1] Θ (Teflonoberfläche) und Oberflächenspannungen[1] σ (20°C) alkylsubstituierter 1,2,3-Triazole gelöst in 0.2 molarer wäßriger KOH-Lösung.

Bei den Randwinkelmessungen handelt es sich um eine statische Methode [66], bei der nur Dispersionskräfte zwischen den Alkylketten und der Feststoffoberfläche einen Einfluß ausüben. Bei den Lösungen der untersuchten Verbindungen wurde, wie im allgemeinen bei Tensiden zu erwarten, der Randwinkel im Vergleich zur KOH-Lösung herabgesetzt. Der Zusatz der Triazolderivate erhöht die Benetzung der Teflonoberfläche. Lediglich die Verbindung **147** zeigt ein abweichendes Verhalten. Der bestimmte Randwinkel liegt hier in der Größenordnung des Wertes der KOH-Lösung. Offensichtlich kommen hier weitere Effekte zum Tragen, die jedoch nicht eindeutig erklärt werden können.

[1] Herrn Dipl.-Ing. (FH) J. Theißig danke ich für die Durchführung der Messungen.

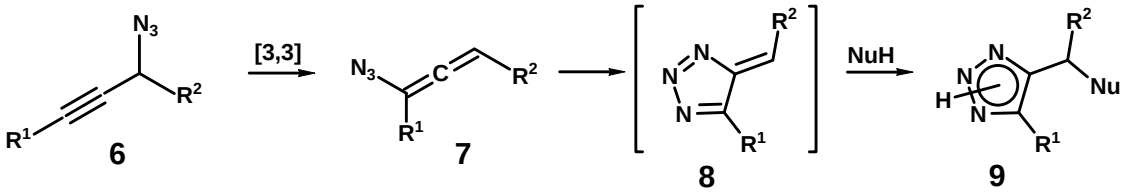
Die Oberflächenspannung der ca. 0.2 molaren KOH-Lösung weist einen geringfügig kleineren Wert auf als reines Wasser. Durch den Zusatz der Triazolderivate wird die Oberflächenspannung stark herabgesetzt. Sie erreicht Werte, wie sie für bekannte Tenside wie z. B. Natrium-hexadecylsulfate unter ähnlichen Bedingungen bestimmt wurden [67].

Die Oberflächenspannungen wurden noch nicht in Abhängigkeit der Konzentration ermittelt. Es kann daher keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei den hergestellten Lösungen bereits um micellare Lösungen handelt bzw. ob es zur Ausbildung von Aggregaten kommt.

Die durchgeführten Messungen führen jedoch eindeutig zu der Schlußfolgerung, daß es sich um oberflächenaktive Verbindungen handelt, die bereits in geringen Konzentrationen zu einer markanten Absenkung der Oberflächenspannungen führen [68]. Ausgehend von diesen Ergebnissen, wären weitergehende Untersuchen, so z. B die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentrationen oder das Verhalten im sauren Medium von großem Interesse.

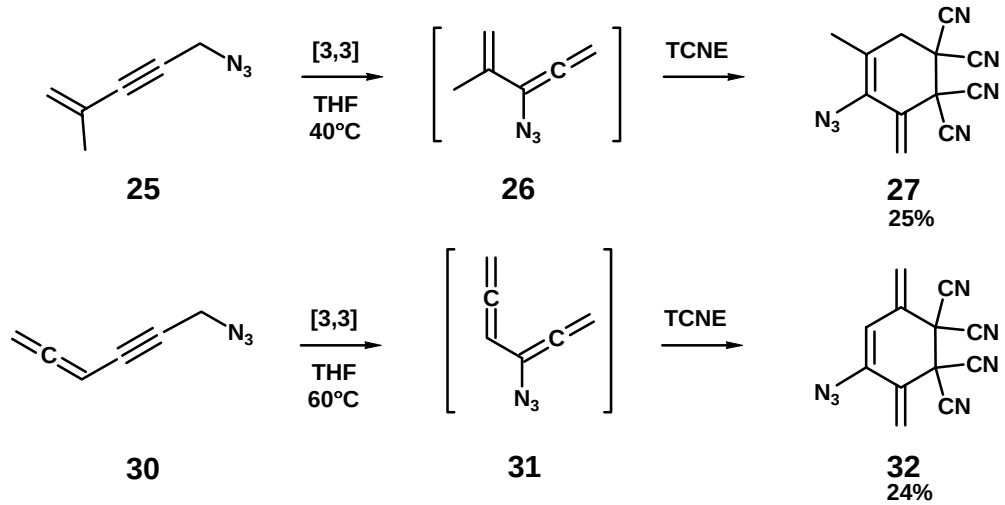
7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, für den bereits bekannten Reaktionsweg von Propargylaziden **6** zu 1*H*-1,2,3-Triazolen **9** via [3,3]-sigmatroper Isomerisierung der Azidfunktion (Schema 34), neue Möglichkeiten für den Nachweis der durchlaufenen, kurzlebigen Azidoallene **7** und Triazafulven-Zwischenstufen **8** durch Modifizierung der Ausgangsmaterialien zu schaffen.



Schema 34

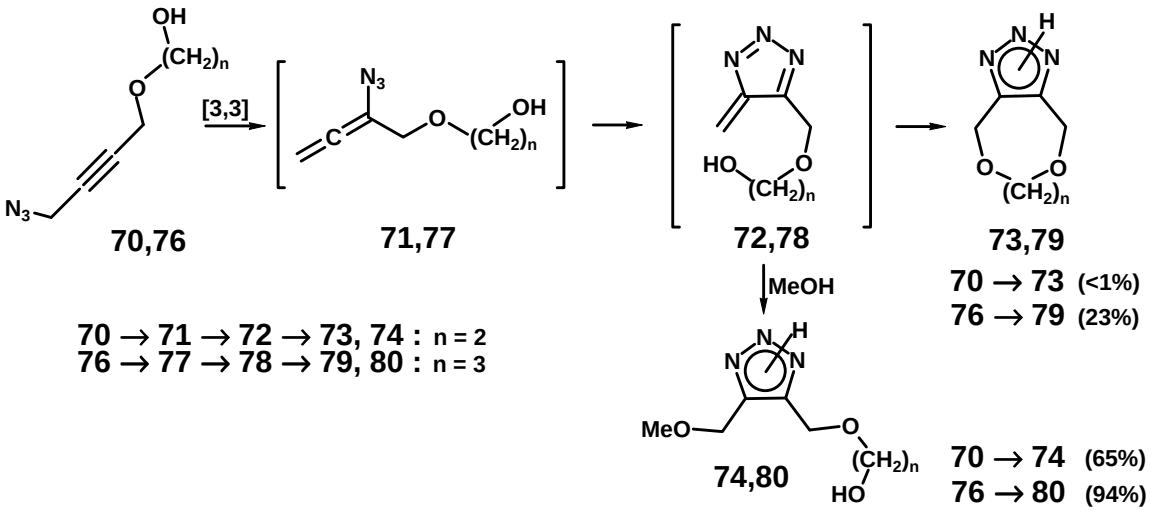
Durch sigmatrope Umlagerung der Propargylazide **25** und **30** konnten Allenylazide generiert werden, die durch ihre Buta-1,3-dien-Substruktur den Einsatz als Dien für [4+2]-Cycloadditionsreaktionen ermöglichten (Schema 35). Obwohl die rasche elektrocyclische Reaktion der Azidoallene als Konkurrenzreaktion zu erwarten war, konnten durch den Einsatz von Tetracyanoethylen als Dienophil die entsprechenden Diels-Alder-Produkte erhalten werden. Die Ausbeute an den Cyclohexenderivaten **27** und **32** wurde jedoch durch die schnelle Cyclisierung der Azidoallen-Derivate **26** und **31** zu den Triazafulvenen limitiert.



Schema 35

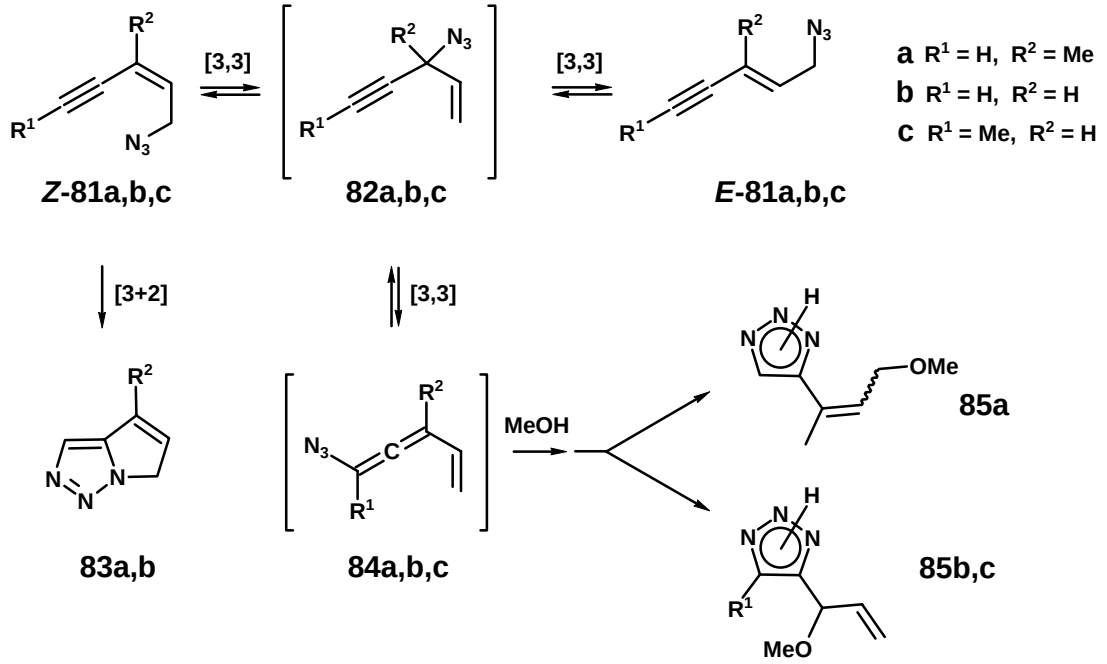
Die Möglichkeit intramolekularer Abfangreaktionen der Triazafulvene wurde an zahlreichen Beispielen untersucht. Dies machte zunächst die Synthese unterschiedlichster Propargylazide mit nucleophilen Gruppen im Molekül erforderlich. Die Azide **70** und **76** erwiesen sich als geeignete

Vorläufer, die zur Ausbildung eines anellierten Heterocyclus durch eine Abfangreaktion des Triazafulvens mit der intern vorhandenen Alkoholfunktion führten (Schema 36). Abgesehen vom mechanistischen Aspekt der Reaktion, welcher im Vordergrund stand, konnten mit den Verbindungen **73** und **79** auf diesem Wege neuartige, heterobicyclische Systeme dargestellt werden.



Schema 36

Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten lag in der Untersuchung [3,3]-sigmatroper Umlagerungssequenzen von unterschiedlichen Aziden. Dazu wurden geeignete Ausgangsstoffe hergestellt, die durch Allylazidwanderung die Azidfunktion in eine Propargylposition dirigieren (Schema 37).

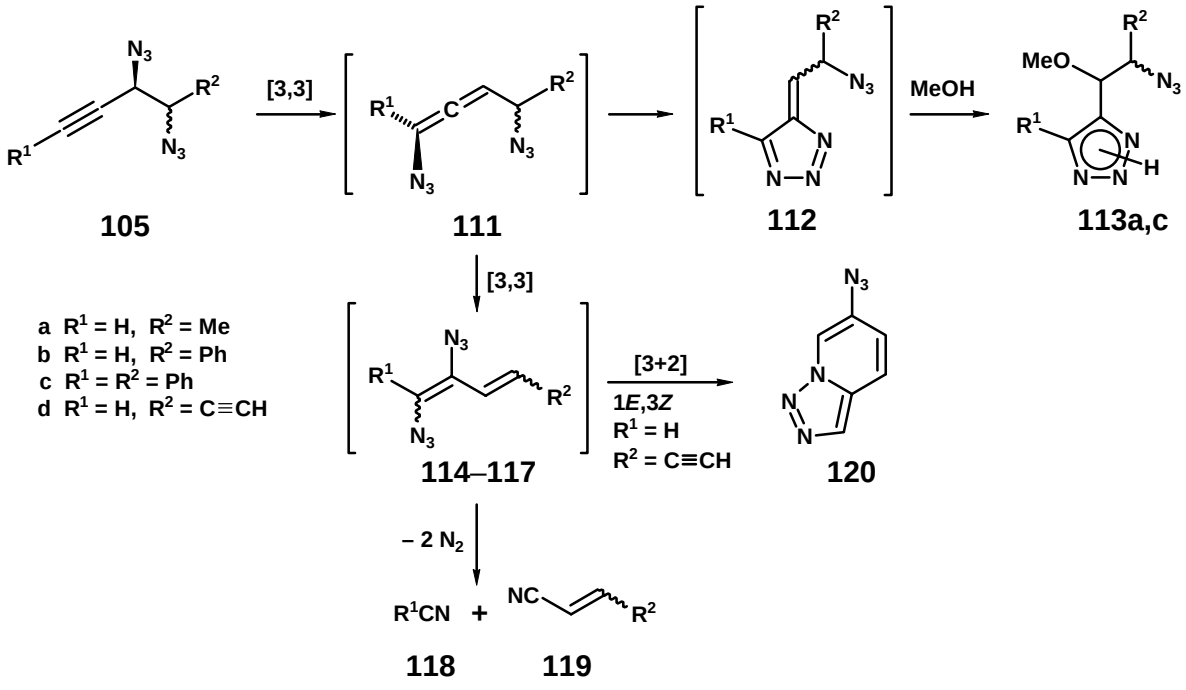


Schema 37

Die ursprüngliche Allylposition der Azidgruppe bleibt infolge der Inversion des Allylrestes gleichfalls erhalten. Es werden damit zwei Möglichkeiten für weitere sigmatrope Umlagerungsprozesse geschaffen, nämlich eine erneute Allylazidwanderung sowie die Propargylazid-Umlagerung zu den Azidoallenen **84** .

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch Allylazidumlagerung eine *E*/*Z*-Äquilibrierung von **81** stattfindet. Die dabei durchlaufenen, kurzlebigen Azide **82** führten nach erfolgter Propargylazidwanderung über die Azidoallene **84** und anschließende elektrocyclische Ringschlußreaktion in Anwesenheit eines Nucleophils zu den Triazolen **85**. Ausgehend von den *Z*-konfigurierten Aziden ***Z*-81a** und ***Z*-81b** wurden die durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition entstandenen Bicyclen **83a** und **83b** erhalten.

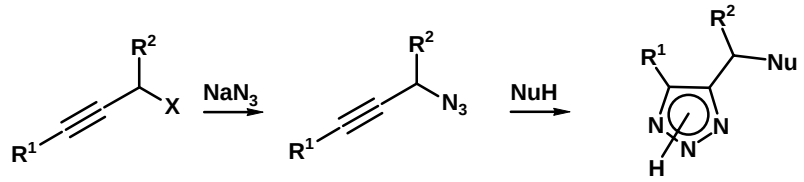
Die unter Beteiligung von zwei funktionellen Gruppen verlaufende sigmatrope Umlagerungssequenz, welche ausgehend von But-3-in-1,2-diyl-vorläufern stereospezifisch zu Buta-1,3-dienen führt, konnte erfolgreich auf die Diazide **105a-d** übertragen werden (Schema 38). Durch die Einführung von Substituenten (R^2 = Ph, Ethinyl), die durch Konjugation die Buta-1,3-diene stabilisieren, gelang es, die als Konkurrenzreaktion auftretende elektrocyclische Reaktion der durchlaufenen Azidoallene **111** vollständig zurückzudrängen. Die intermediär gebildeten 1,2-Diazidobuta-1,3-diene, welche die Substruktur eines vicinalen Vinyldiazides besitzen, reagierten spontan unter Spaltung der C_1-C_2-Doppelbindung zu den Nitrilen **118** und **119**.



Schema 38

Die eingesetzten, isolierten Diastereomere erlaubten die Verfolgung des stereochemischen Verlaufs der Umlagerungsreaktionen. Die Zuordnung der relativen Konfiguration der Diazide erfolgte durch Lanthaniden-Shift-Experimente. Ebenso konnten die durch katalytische Hydrierung von **105d** erhaltenen, diastereomeren Hexan-1,4-diamine zur Aufklärung der Stereochemie beitragen. Durch die Reaktivität der Buta-1,3-diene war es jedoch zunächst nur möglich, Aussagen über die Konfiguration an der C_3-C_4-Doppelbindung der Butadiene zu treffen. Durch den Einsatz des Ethinyl-substituierten Systems **105d** ist es gelungen, eine weitere Folgereaktion zu finden, die exakte Informationen über die Konfiguration des durchlaufenen 1,2-Diazidobuta-1,3-diens liefert. Nur das aus ***rac*-105d** gebildete 1*E*,3*Z*-konfigurierte 1,2-Diazidobuta-1,3-dien führt durch 1,3-dipolare Cycloaddition zum Triazolopyridin **120**.
Anhand der durchlaufenen, cyclischen Übergangszustände wird die stereospezifische Bildung der Buta-1,3-diene **114**-**117** aus den diastereomeren Ausgangsstoffen ***syn*-/*anti*-105** diskutiert.

Über den verwendeten Reaktionsweg konnte zum einen eine Vielzahl neuer substituierter 1*H*-1,2,3-Triazol-Derivate synthetisiert werden, andererseits konnte eine einfache Methode zur Herstellung des Triazolgrundkörpers entwickelt werden.
Durch die Kombination der polaren Triazolringe mit lipophilen Alkylketten wurden Moleküle mit tensidartigem Aufbau generiert (Schema 33). Eine erste Abschätzung der Grenzflächenaktivität erfolgte durch Randwinkel- und Oberflächenspannungsmessungen.



137,139 X = OTs **1,140,141** **142–147**
122,138 X = Br

137 → **140** → **142** R^1 = H, R^2 = n-C_5H_{11}, Nu = MeO (73%)
137 → **140** → **143** R^1 = H, R^2 = n-C_5H_{11}, Nu = NH_2 (55%)
138 → **141** → **144** R^1 = n-$C_{10}H_{21}$, R^2 = H, Nu = MeO (91%)
138 → **141** → **145** R^1 = n-$C_{10}H_{21}$, R^2 = H, Nu = NH_2 (23%)
122 → **1** → **146** R^1 = H, R^2 = H, Nu = N(n-C_8H_{17})$_2$ (62%)
139 → **1** → **147** R^1 = H, R^2 = H, Nu = N(n-$C_{10}H_{21}$)$_2$ (59%)

Schema 39

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Geräte und allgemeine Vorbemerkungen

Die Aufnahme der **^{1}H-NMR**-Spektren erfolgte bei einer Meßfrequenz von 300 MHz, die der **^{13}C-NMR**-Spektren bei einer Meßfrequenz von 75 MHz am Breitband-FT-Spektrometer Varian Gemini 300. Die in den ^{13}C-NMR-Spektren angegebenen Multiplizitäten wurden durch Gated-Spektren und/oder DEPT 135- Experimente ermittelt.

IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer IFS 28 der Firma Bruker aufgenommen.

Die **GC-MS**-Analysen erfolgten mit den Geräten hp 5890 II und hp Engine 5989A der Firma Hewlett-Packard. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Zur Berechnung der Massenzahlen bromhaltiger Verbindungen wurde das häufigere ^{79}Br-Isotop verwendet.

Elementaranalysen wurden mit dem Elementanalysator Vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (Hanau) erstellt. Auf die Anfertigung von Elementaranalysen aller azidhaltigen Verbindungen wurde wegen ihrer Unbeständigkeit und explosionsartigen Zersetzungen verzichtet. Insbesondere Propargylazide sollten nur in kleinen Mengen oder in Lösung gehandhabt werden. Elementaranalysen von Triazol-Derivaten, die nicht sublimiert oder umkondensiert werden konnten, zeigen häufig Abweichungen, welche vermutlich durch nicht entfernbare Wasserspuren verursacht wurden.

Die angegebenen **Schmelzpunkte** sind nicht korrigiert und wurden mit einem Boetius-Gerät der Firma Pentakon (Dresden) ermittelt.

Trennungen durch **präparative Gaschromatographie** erfolgten am Gerät GC-8A der Firma Shimadzu mit Helium als Trägergas.

HPLC-Trennungen wurden mit einer HPLC-Pumpe 64 und einem UV-Detektor (λ = 245 nm) der Firma Knauer durchgeführt. Es wurden die Säulen LiChrospher Si 60, 5 µm (∅ = 20 mm, l = 20 cm) und Eurospher 100-C 18, 5 µm (∅ = 16 mm, l = 20 cm) benutzt. Für die **Flash-Chromatographie** nach W. C. Sill [69] wurde Kieselgel S (32–63 µm) der Firma Riedel de Haën verwendet. Die eingestellten Bedingungen und verwendeten Lösungsmittelgemische werden bei den jeweiligen Verbindungen angegeben.

Die **Photolysen** erfolgten mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau.

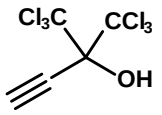
Die **Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse** der Verbindung ***syn*-110b** wurde mit einem SMART-CCD-Flächendetektor der Firma Bruker durchgeführt. Zur Datenauswertung wurde das Programm SHELL-XS-97 verwendet.

Die **Randwinkel** wurden auf einer Teflonoberfläche mit dem Contact Angle Measuring System G2 der Firma Krüss bestimmt. Die Bestimmung der **Oberflächenspannungen** erfolgte bei 20°C mit einem Tropfenvolumentensiometer TVT1 der Firma Lauda.

8.2 Synthesen des 2. Kapitels

8.2.1 Synthese von 1,1,1-Trichloro-2-trichlormethylbut-3-in-2-ol

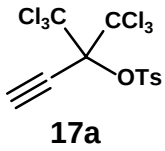
Zu einer Mischung aus 5.15 g (0.212 mol) Magnesiumspänen und 175 ml trockenem THF wurden bei Raumtemperatur 27.5 g (0.252 mol) Ethylbromid getropft. Gleichzeitig wurden in einem weiteren Kolben 90 ml THF auf 0°C gekühlt. Ein Acetylenstrom wurde 15 min durch das Lösungsmittel geleitet. Das Grignard-Reagens wurde zugetropft und der Gasstrom nach beendeter Zugabe abgestellt. Bei einer Temperatur von 15°C gab man über einen Tropftrichter 45.0 g (0.170 mol) Hexachloraceton zu. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und anschließend durch Zugabe von 175 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nachdem man die organische Phase abgetrennt hatte, extrahierte man die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte wurden dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Lösungsmittelreste entfernte man bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur. Man erhielt ein braunes, zähes Öl, aus dem das Produkt durch Destillation bei 10^{-3} Torr (K_p = 83°C) isoliert wurde. Es entstanden 39.1 g (0.1345 mol, 79%) des Produktes als gelbes Öl.



IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3564 cm^{-1} (OH), 3304 (C≡CH), 2120 (C≡C). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.00 (s, 1 H, 4-H), 4.36 (br. s, 1 H, OH). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 77.04 (s, C-3), 80.38 (d, C-4), 86.17 (s, 2 × CCl_3), 100.47 (s, C-2) (Die Zuordnung von C-3 erfolgte anhand der Kopplung von ^2J = 51 Hz im Gated-Spektrum). – $C_5H_2OCl_6$ (290.79): ber. C 20.65, H 0.70; gef. C 21.01, H 0.85.

8.2.2 Synthese von 1,1,1-Trichloro-2-trichlormethylbut-3-in-2-ol-4-toluolsulfonat (17a)

5.9 g (20 mmol) 1,1,1-Trichloro-2-trichlormethanbut-3-in-2-ol, gelöst in 8 ml abs. THF, wurden unter Eiskühlung zu einer Suspension aus 0.77 g (32 mmol) Natriumhydrid und 20 ml THF getropft. Man gab 3.8 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zu und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wurde erneut auf 0°C abkekühlt, und es wurde vorsichtig Eiswasser zugetropft. Anschließend wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Man trocknete die etherischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Vakuum. Es verblieben zunächst 6.6 g (15 mmol, 73%) Rohprodukt der Verbindung **17a** als gelber Feststoff. Durch Umkristallisation in Diethylether erhielt man 2.5 g (5.6 mmol, 28%) an **17a** als weißen Feststoff.

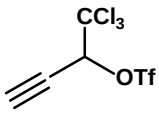


17a

F_p = 142°C (Et_2O). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 3251 cm^{-1} (C≡CH), 2123 (C≡C). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.47 (s, 3 H, Me), 3.40 (s, 1 H, 4-H), 7.39 (2 H, AA'BB'), 8.93 (2 H, AA'BB'). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 21.85 (q), 71.91 (s, C-3), 86.64 (d, C-4), 91.20 (s), 99.22 (s), 128.47 (d), 129.71 (d), 133.85 (s), 145.79 (s) (Die Zuordnung von C-3 erfolgte anhand der Kopplung von ^2J = 50 Hz im Gated-Spektrum). – $C_{12}H_8O_3SCl_6$ (444.97): ber. C 32.39, H 1.81, S 7.20; gef. C 32.25, H 1.85, S 6.99.

8.2.3 Synthese von 1,1,1-Trichlorbut-3-in-2-ol-trifluormethansulfonat (17b)

0.80 g (4.5 mmol) 1,1,1-Trichlorbut-3-in-2-ol [70] wurden in 10 ml trockenem Chloroform gelöst und mit 0.36 g (4.6 mmol) Pyridin versetzt. Man tropfte 2.55 g (9.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei Raumtemperatur zu und rührte anschließend 4 Tage bei 60°C. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, erhielt man 1.4 g (4.6 mmol, 96%) der Verbindung **17b** als farbloses Öl, welches sich rasch hellbraun färbte.



17b

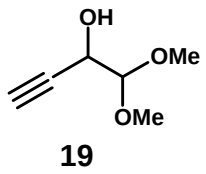
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm^{-1} (C≡CH), 2143 (C≡C). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.99 (d, ^4J = 2.1 Hz, 1 H, 4-H), 5.69 (d, ^4J = 2.1 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 72.08 (s, C-3), 81.01 (d), 81.96 (d), 94.67 (s, C-1), 118.20 (q, J_{CF} = 315 Hz, CF_3) (Die Zuordnung von C-1 und C-3 erfolgte durch den Vergleich der Daten mit **17a**).

8.2.4 Synthese von 1,1-Dimethoxybut-3-in-2-ol (19)

*Die Verbindung **19** ist literaturbekannt [71], wurde jedoch auf anderem Wege synthetisiert.*

In einer Argonatmosphäre wurden 15.15 g (0.631 mol) Magnesiumspäne vorgelegt. 78.55 g (0.721 mol) Ethylbromid wurden in einen Tropftrichter gegeben. Zunächst tropfte man ca. 5 ml Ethylbromid zu den Magnesiumspänen bei Raumtemperatur zu. Das verbleibende Ethylbromid wurde in 200 ml trockenem THF gelöst und langsam zugetropft. Die Lösung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen wurden in einem zweiten Kolben 250 ml abs. THF vorgelegt, und es wurde 15 Minuten lang ein Acetylenstrom bei 0°C eingeleitet. Die Ethylmagnesiumbromid-Lösung wurde bei 0°C zugetropft. Nachdem alles Ethylmagnesiumbromid zugetropft war, wurde die Acetyleneinleitung beendet und die Reaktionsmischung auf –10°C abgekühlt. 100.0 g einer 45%igen Glyoxal-1,1-dimethylacetal-Lösung in Methyl-*t*-butylether (MTBE) (45.0 g, 0.432 mol) wurden in 150 ml THF gelöst und bei –10°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht ohne weitere Kühlung gerührt. Man gab 150 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zu. Die organische Phase wurde

abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 15.8 g (0.121 mol) des Produktes **19** als oranges Öl. In der wäßrigen Phase befanden sich braune Feststoffpartikel, die viermal mit Diethylether extrahiert wurden. Diese Etherextrakte wurden ebenfalls über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt hatte, erhielt man weitere 6.6 g (0.051 mol) des Produktes. Insgesamt konnten 22.4 g (0.172 mol, 40%) der Verbindung **19** als oranges Öl erhalten werden.

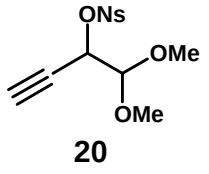


19

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.43 (br. s, 1 H, 4-H), 3.24 (br. s, 1 H, OH), 3.43 (s, 3 H, OMe), 3.46 (s, 3 H, OMe), 4.20 (br. s, 2 H, 1-H und 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 55.36 (q, OMe), 56.06 (q, OMe), 63.03 (d, C-2), 73.65 (d, J_{CH} = 254 Hz, C-4), 81.12 (s, C-3), 105.31 (d, C-1).

8.2.5 Synthese von 1,1-Dimethoxybut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat (20)

6.60 g (50.7 mmol) 1,1-Dimethoxybut-3-in-2-ol **19** wurden in 50 ml trockenem Pyridin gelöst. Bei einer Temperatur von –5°C gab man 11.3 g (50.9 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid portionsweise zu. Die Reaktionsmischung wurde bei 0°C drei Stunden gerührt. Man kühlte erneut auf –5°C ab und tropfte langsam 50 ml Wasser zu. Bei dieser Temperatur wurde noch eine Stunde gerührt. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der über eine Fritte abgesaugt wurde. Der Feststoff wurde mit Wasser pyridinfrei gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Man erhielt 9.70 g (30.8 mmol, 61%) der Verbindung **20** als hellbraunen Feststoff.



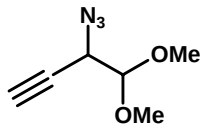
20

F_p = 82°C ($CHCl_3$). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 3304 cm^{-1} (C≡CH), 1536 (C–NO_2), 1190 (R–SO_2–OR). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.48 (d, ^{4}J = 2.5 Hz, 1 H, 4-H), 3.39 (s, 3 H, OMe), 3.47 (s, 3 H, OMe), 4.43 (d, ^{3}J = 6 Hz, 1 H, 1-H), 5.12 (dd, ^{3}J = 6 Hz, ^{4}J = 2.5 Hz, 1 H, 2-H), 8.17 (2 H, AA'BB'), 8.39 (2 H, AA'BB'). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 55.51 (q, OMe), 56.22 (q, OMe), 71.25 (d), 75.32 (s, C-3), 78.05 (d), 102.96 (d, C-1), 124.06 (d), 129.38 (d), 142.26 (s), 150.59 (s). – $C_{12}H_{13}NO_7S$ (315.30): ber. C 45.71, H 4.16, N 4.44, S 10.17; gef. C 45.26, H 4.13, N 4.45, S 10.27.

8.2.6 Synthese von 3-Azido-4,4-dimethoxybut-1-in (21)

1.60 g (24.6 mmol) Natriumazid wurden in 40 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Dazu gab man bei Raumtemperatur 3.87 g (12.3 mmol) 1,1-Dimethoxybut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat **20**. Die

Reaktionsmischung wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man gab ca. 50 ml Eiswasser zu und extrahierte die Lösung dreimal mit Diethylether. Die vereinigten Etherphasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 1.90 g (12.25 mmol, 99.8%) der Verbindung **21** als gelbe Flüssigkeit.

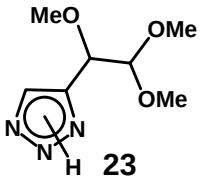


21

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3306 cm^{-1} (C≡CH), 2108 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.59 (d, ^4J = 2.5 Hz, 1 H, 1-H), 3.47 (s, 3 H, OMe), 3.51 (s, 3 H, OMe), 4.08 (dd, ^3J = 5 Hz, ^4J = 2.5 Hz, 1 H, 3-H), 4.37 (d, ^3J = 5 Hz, 1 H, 4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 54.37, 55.60, 56.07, 75.81 (C-2), 75.95 (C-1), 104.55 (C-4) (Zuordnung anhand der chem. Verschiebung und Größe der Signale).

8.2.7 Synthese von 4-(1,2,2-Trimethoxyethyl)-1*H*-1,2,3-triazol (23)

1.00 g (6.45 mmol) 3-Azido 4-dimethoxybut-1-in **21** wurden in 80 ml Methanol aufgenommen und 5 Tage bei 60°C gerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Methanolreste entfernte man bei 50°C und 10^{-3} Torr. Man erhielt 1.16 g (6.20 mmol, 96%) des Produktes **23** als gelbes Öl.



23

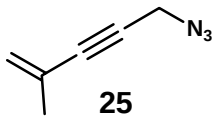
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3211 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.29 (s, 3 H, OMe), 3.35 (s, 3 H, OMe), 3.44 (s, 3 H, OMe), 4.56 (br. s, 2 H, 1'-H und 2'-H), 7.72 (s, 1 H, 5-H), 9.41 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 55.10 (q, OMe), 55.72 (q, OMe), 57.42 (q, OMe), 76.04 (d, C-1'), 104.97 (d, C-2'), 130.60 (br. d, C-5), 143.11 (br. s, C-4). – $C_7H_{13}N_3O_3$ (187.20): ber. C 44.91, H 7.00, N 22.45; gef. C 43.81, H 6.85, N 21.02.

8.2.8 Synthese von 5-Azido-2-methylpent-1-en-3-in (25)

*Die Verbindung **25** wurde bereits in-situ hergestellt [51], jedoch nicht isoliert.*

2.00 g (12.6 mmol) 5-Brom-2-methylpent-1-en-3-in **24** [72], [73] wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 1.30 g (20.0 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser versetzt. Man rührte über Nacht bei Raumtemperatur und verdünnte die Reaktionsmischung anschließend mit Wasser. Nachdem man dreimal mit Diethylether extrahiert hatte, wusch man die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer in der Kälte entfernt. Man erhielt 1.13 g (9.33 mmol, 74%) der Verbindung **25** als gelbes Öl.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2124 cm^{-1} (N_3), 1242 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.91 (s, 3 H, Me), 4.03 (s, 2 H, 5-H), 5.29 (s, 1 H, 1-H), 5.38 (s, 1 H, 1-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 23.24 (Me), 40.37 (C-5), 79.90, 88.52, 123.05 (C-1), 125.70 (C-2) (Zuordnung anhand der chem. Verschiebung und Größe der Signale).

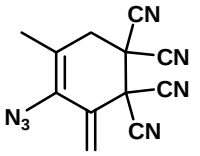


25

8.2.9 Synthese von 4-Azido-5-methyl-3-methylencyclohex-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril (27)

1.3 g (10 mmol) Tetracyanoethylen (TCNE) wurden in 30 ml THF gelöst. Dazu tropfte man 0.50 g (4.1 mmol) 5-Azido-2-methylpent-1-en-3-in **25** und rührte die Reaktionsmischung 6 Tage bei 40°C. Danach war das Azid **25** nahezu vollständig umgesetzt (Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, war eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und -zeit notwendig. Dies führte jedoch zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte, so daß darauf verzichtet wurde.). Nachdem man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt hatte, wurde das Edukt **25** bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr abkondensiert. Aus dem Rückstand wurden durch Flash-Chromatographie mit dem Laufmittel *n*-Hexan/THF (1/1) in der 1. Fraktion 0.25 g (1.0 mmol, 25%) der Verbindung **27** als gelbes Öl isoliert.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2125 cm^{-1} (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.04 (s, 3 H, Me), 3.27 (s, 2 H, 6-H), 6.16 (s, 2 H, $=CH_2$). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 17.14 (q, Me), 36.55 (t, C-6), 38.41 (s), 44.01 (s), 107.91 (s, 2 × CN), 108.85 (s, 2 × CN), 121.79 (t, $=CH_2$), 121.83 (s), 124.81 (s), 126.66 (s).

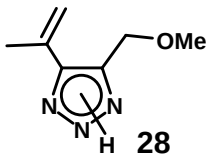


27

8.2.10 Synthese von 4-(Methoxymethyl)-5-(1-methylethenyl)-1*H*-1,2,3-triazol (28)

200 mg (1.65 mmol) 5-Azido-2-methylpent-1-en-3-in **25** wurden mit 20 ml Methanol analog **8.2.7** umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug drei Tage. Man erhielt 160 mg (1.04 mmol, 63%) des Triazols **28** als braunes, zähes Öl.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.16 (s, 3 H, Me), 3.36 (s, 3 H, OMe), 4.60 (s, 2 H, 1'-H), 5.26 (s, 1 H, 2''-H), 5.45 (s, 1 H, 2''-H), 11.05 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 21.65 (q, Me), 57.94 (q, OMe), 65.46 (t, C-1'), 116.48 (t, C-2''), 133.53 (br. s), 139.23 (br. s), 144.58 (s, C-1''). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 153 (23) [M^+], 138 (26), 123 (100), 53 (74), 41 (81). – $C_7H_{11}N_3O$ (153.18): ber. C 54.89, H 7.24, N 27.43; gef. C 54.30, H 6.87, N 27.41.

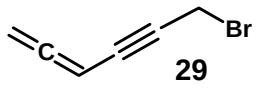


28

8.2.11 Synthese von 6-Bromhexa-1,2-dien-4-in (29)

analog einer allgemeinen Arbeitsvorschrift [35]

2.00 g (21.25 mmol) Hexa-4,5-dien-2-in-1-ol [74] wurden mit 140 µl (137 mg, 1.73 mmol) Pyridin und 0.72 ml (7.6 mmol) Phosphortribromid wie in der Literatur [35] beschrieben umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 2.15 g (13.7 mmol, 64%) der Verbindung **29** als farblose Flüssigkeit. Das Produkt färbte sich nach wenigen Tagen bei –22°C dunkelbraun. Eine Reinigung war durch Umkondensation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr möglich.

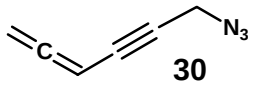


^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.04 (br. s, 2 H, 6-H), 5.03 (d, ^{4}J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.41 (tm, ^{4}J = 7 Hz, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.35 (t, C-6), 74.71 (d, C-3), 77.46 (t, C-1), 79.11 (s), 85.62 (s), 216.81 (s, C-2). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 156 (14) [M^+], 77 (100), 51 (50). – C_6H_5Br (157.01): ber. C 45.90, H 3.21; gef. 45.13, H 3.24.

8.2.12 Synthese von 6-Azidohexa-1,2-dien-4-in (30)

2.16 g (13.7 mmol) 6-Bromhexa-1,2-dien-4-in **29** wurden in 20 ml Methanol gelöst und zu einer Lösung aus 1.78 g (27.4 mmol) Natriumazid und 20 ml Wasser gegeben. Die Umsetzung und Aufarbeitung wurde analog **8.2.8** durchgeführt. Die Reinigung erfolgte durch Umkondensation bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur, wobei man 0.91 g (7.6 mmol, 56%) des Azids **30** als gelbliche Flüssigkeit erhielt.

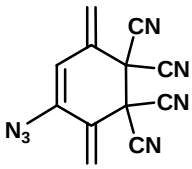
Eine weitere, verlustreiche Reinigung konnte durch präparative Gaschromatographie (Säule: OV 101/1 m, Injektor-/Detektortemperatur: 80°C, Säulentemperatur: 60°C, Fluß: 250 ml/min Helium, t_R = 23 min) erreicht werden, was sich in den meisten Fällen jedoch nicht als dringend notwendig erwies.



IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2108 cm^{-1} (N_3), 1939 (C=C=C). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.98 (br. s, 2 H, 6-H), 5.06 (dm, ^{4}J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.44 (tt, ^{4}J = 7 Hz, ^{5}J = 2 Hz, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 40.48 (t, C-6), 74.29 (d, C-3), 77.30 (t, C-1), 79.35 (s), 82.52 (s), 216.6 (s, C-2).

8.2.13 Synthese von 4-Azido-3,6-bismethylencyclohex-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril (32)

0.50 g (4.2 mmol) Azid **30** wurden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 1.0 g (7.8 mmol) Tetracyanoethylen (TCNE) versetzt. Man rührte 3 Tage bei 60°C. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Das überschüssige TCNE wurde von der Chloroformphase abfiltriert. Nachdem man das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt hatte, verblieben 0.25 g (1.0 mmol, 24%) der Verbindung **6** als schwarzbraunes Pulver, in dem noch leichte Verunreinigungen enthalten waren. Eine verlustreiche Reinigung war durch Flash-Chromatographie und HPLC (Normalphase) mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/THF (3/2) möglich.



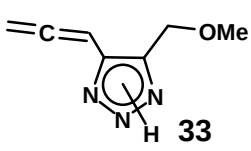
32

F_p = 85°C (*n*-Hexan/THF, Zersetzung). – **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 2130 cm^{-1} (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 5.86 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H, 1'-H), 6.04 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H, 1'-H), 6.23 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H, 1''-H), 6.25 (s, 1 H, 5-H), 6.33 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H, 1''-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 45.47 (s, 2 × C, C-1 und C-2), 108.55 (s, 2 × CN), 108.78 (s, 2 × CN), 110.86 (d, C-5), 123.21 (t), 124.93 (s), 125.46 (t), 127.73 (s), 134.64 (s).

Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Daten erfolgte durch Doppelresonanzspektren und ^{1}H,^{1}H-Korrelationsspektren sowie Vergleich mit den ^{1}H-NMR-Literaturdaten [75] von 3,6-Bismethylencyclohex-4-en-1,1,2,2-tetracarbonitril. Zum Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten wurde diese Vergleichssubstanz nach [75] und [76] synthetisiert.

8.2.14 Synthese von 4-(Methoxymethyl)-5-(propa-1,2-dienyl)-1*H*-1,2,3-triazol (33)

In 20 ml Methanol wurden 0.10 g (0.84 mmol) 6-Azidohexa-1,2-dien-4-in **30** gelöst und 4 Tage auf 60°C erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in **8.2.7** beschrieben. Man erhielt 0.11 g (0.73 mmol, 87%) des Produkts **33** als braunes, zähes Öl.



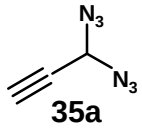
33

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm^{-1} (NH), 1947 (C=C=C). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.40 (s, 3 H, OMe), 4.63 (s, 2 H, 1'-H), 5.21 (d, ^4J = 7 Hz, 2 H, 3''-H), 6.39 (t, ^4J = 7 Hz, 1 H, 1''-H), 13.85 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 58.25 (q, OMe), 64.92 (t, C-1'), 79.01 (t, C-3''), 82.85 (d, C-1''), 137.92 (br. s), 140.16 (br. s), 210.76 (s, C-2''). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 151 (35) [M^+], 108 (74), 45 (79), 39 (100). – $C_7H_9N_3O$ (151.17): ber. C: 55.62, H: 6.00; gef. C: 55.79, H: 5.58.

8.2.15 Umsetzung von Prop-2-in-1-al (34a) mit Trimethylsilylazid

Zu einer Lösung von 13.0 mg (0.0585 mmol) Trimethylsilyltriflat in 200 µl CD_2Cl_2 wurde bei –78°C eine Lösung von 287 mg (2.50 mmol) Trimethylsilylazid und 54 mg (1.00 mmol) Propinal **34a** in 140 µl CD_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Direkt nach Zugabe der Edukte wurde eine Verbindung gebildet, welche unter Stickstoffabspaltung zum 3-Azido-acrylnitril [18] reagierte. Die spektroskopischen Daten dieser Zwischenstufe stehen mit den erwarteten chemischen Verschiebungen von 3,3-Diazidopropin **35a** in Einklang, jedoch kann (1-Azidoprop-2-inyloxy)-trimethylsilan anhand der Daten nicht ausgeschlossen werden. Die maximale Konzentration an 3,3-Diazidopropin betrug 93% (Bestimmung durch internen NMR-Standard). Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur erhielt man 71% (Bestimmung durch internen NMR-Standard, bezogen auf **34a**) des literaturbekannten Nitrils **38a**. Das Verhältnis von *cis*-/*trans*-Isomer betrug 1/11.

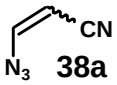
3,3-Diazidoprop-1-in **35a**:



35a

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 2.79 (d, ^4J = 2 Hz, 1 H, 1-H), 5.30 (br.s, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):** δ = 74.67 (d, J = 254 Hz, C-1), 76.11 (d, J = 168 Hz, C-3), 79.39 (s, C-2).

3-Azidoacrylnitril **38a**:



38a

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 4.82 (d, $^3J_{cis}$ = 12 Hz, 1 H, 2-H), 5.12 (d, $^3J_{trans}$ = 15 Hz, 1 H, 2-H), 7.11 (d, $^3J_{trans}$ = 15 Hz, 1 H, 3-H), 7.22 (d, $^3J_{cis}$ = 12 Hz, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):** δ = 86.55 (d, C-2), 115.50 (s, C-1), 147.56 (d, C-3) (Es konnten nur die Daten des *trans*-Isomers ermittelt werden.)

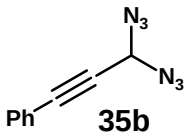
Die ermittelten ^{1}H-NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur [18] angegebenen Werten überein.

8.2.16 Umsetzung von 3-Phenylprop-2-in-1-al (34b) mit Trimethylsilylazid

130 mg (1.00 mmol) 3-Phenylprop-2-in-1-al **34b** wurden analog **8.2.15** umgesetzt. Direkt nach Zugabe der Edukte wurden 44% einer Verbindung gebildet, deren Strukturdaten (3,3-Diazidoprop-1-inyl)benzol **35b** zugeordnet werden können. Daß die Bildung von (1-Azido-3-phenylprp-2-inyloxy)trimethylsilan erfolgte, konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden. Weiterhin waren 28.5% einer Verbindung vorhanden, bei der es sich wahrscheinlich um 3-Azido-3-phenyl-acrylonitril **38b** handelt (Bestimmung durch internen NMR-Standard, bezogen

auf **34b**). Das Nitril **38b** konnte jedoch nicht vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Nach 20 Minuten bei Raumtemperatur erhielt man 63% dieser Verbindung.

(3,3-Diazidoprop-1-inyl)benzol **35b**:



35b

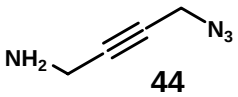
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 5.63 (br. s, 1 H, 3'-H), 7.41 – 7.62 (m, 5 H). – **^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):** δ = 75.90 (d, C-3'), 83.57 (s), 85.54 (s), 120.09 (s), 127.91 (d), 128.69 (d), 131.36 (d).

8.3 Synthesen des 3. Kapitels

8.3.1 Synthese von (4-Azidobut-2-inyl)amin (44)

10.0 g (71.4 mmol) (4-Chlorbut-2-inyl)aminhydrochlorid **43** [21] wurden in 50 ml Wasser gelöst und zu einer Lösung aus 13.8 g (212 mmol) Natriumazid und 100 ml Wasser getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man die wäßrige Lösung mit festem Natriumhydroxid stark alkalisch gemacht hatte, extrahierte man viermal mit MTBE und trocknete die organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkondensation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr erhielt man eine farblose Flüssigkeit als Kondensat, welche sich rasch gelb färbte. Die erhaltenen 4.80 g (43.6 mmol, 61%) des Produktgemisches aus **44** und **45** beinhalteten ca. 11% an (2-Azidobuta-2,3-dienyl)amin **45**.

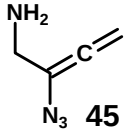
(4-Azidobut-2-inyl)amin **44:**



44

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.70 (br. s, 2 H, NH_2), 3.45 (br. s, 2 H, 1-H), 3.88 (br. s, 2 H, 4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 31.27 (t, C-1), 39.91 (t, C-4), 74.09 (s), 88.25 (s).

(2-Azidobuta-2,3-dienyl)amin **45:**



45

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.70 (br. s, 2 H, NH_2), 3.38 (br. s, 2 H, 1-H), 4.77 (br. s, 2 H, 4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 41.77 (t, C-1), 88.74 (t, C-4), 114.97 (s, C-2), 199.24 (s, C-3).

für **44** und **45**:

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3388 cm^{-1} (NH_2), 2128 (N_3), 1589 (NH_2), 1247 (N_3).

8.3.2 Synthese von (5-Methoxymethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-methanamin (48)

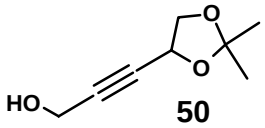
Die Verbindung ist literaturbekannt [9], wurde jedoch auf anderem Wege synthetisiert.

0.20 g (1.8 mmol) (4-Azidobut-2-inyl)amin **44** wurden analog **8.2.7** umgesetzt. Man erhielt 0.21 g (1.5 mmol, 81%) der Verbindung **48** als gelben Feststoff. Auf weitere Reinigungsschritte wurde verzichtet.

8.3.3 Synthese von 3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-prop-2-in-1-ol (50)

analog einer allgemeinen Arbeitsvorschrift [77]

1.80 g (14.3 mmol) der Verbindung **49** [22] wurden in 9 ml trockenem Diethylether auf –10°C gekühlt, während man die Apparatur mit Argon spülte. Im Argon-Gegenstrom tropfte man 5.2 ml (13.0 mmol) einer 2.5 molaren *n*-Butyllithium-Lösung ganz langsam zu. Danach kühlte man die Reaktionsmischung im Eisbad auf 0°C und gab in einer Portion 0.86 g (28.6 mmol) Paraformaldehyd zu. Das Eisbad wurde entfernt und der Kolbeninhalt langsam erwärmt. Beim Einsetzen der Reaktion trat eine Temperaturerhöhung auf ca. 25°C auf. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, kochte man weitere 1.5 Stunden unter Rückfluß. Man versetzte die Reaktionsmischung mit 25 ml 10%iger Ammoniumchlorid-Lösung und extrahierte dreimal mit Diethylether. Nachdem man über Magnesiumsulfat getrocknet hatte, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verblieben 1.75 g (11.2 mmol, 86%) des Produktes **50** als trübe, gelbe Flüssigkeit.



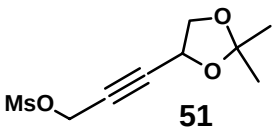
50

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.32 (s, 3 H, Me), 1.42 (s, 3 H, Me), 3.15 (br. s, 1 H, OH), 3.85 (dd, ^{2}J = 8 Hz, ^{3}J = 6.5 Hz, 1 H, 5'-H), 4.11 (dd, ^{2}J = 8 Hz, ^{3}J = 6.5 Hz, 1 H, 5'-H), 4.23 (d, ^{5}J = 1.5 Hz, 2 H, 1-H), 4.70 (tt, ^{3}J = 6.5 Hz, ^{5}J = 1.5 Hz, 1 H, 4'-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 25.62 (q, Me), 25.88 (q, Me), 50.27 (t, C-1), 65.23 (d, C-4), 69.49 (t, C-5), 82.09 (s), 84.25 (s), 110.03 (s, C-2').

8.3.4 Synthese von 3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-prop-2-in-1-ol-methansulfonat (51)

1.09 g (6.98 mmol) der Verbindung **50** wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1.42 g (14.0 mmol) Triethylamin versetzt. Man kühlte die Reaktionsmischung auf 0°C und tropfte 1.2 g (10.5 mmol) Methansulfonsäurechlorid zu. Das Eisbad wurde entfernt, und man rührte weitere 30 Stunden bei Raumtemperatur. Nachdem man 20 ml Wasser zugegeben hatte, extrahierte man dreimal mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und abschließend mit Wasser

gewaschen. Man trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Vakuum. Es verblieben 1.16 g (4.95 mmol, 71%) des Produktes **51** als braunes Öl.

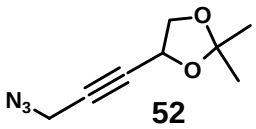


51

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.32 (s, 3 H, Me), 1.41 (s, 3 H, Me), 3.08 (s, 3 H, SMe), 3.87 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 6 Hz, 1 H, 5'-H), 4.11 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 6 Hz, 1 H, 5'-H), 4.70 (m, 1 H, 4'-H), 4.82 (br. s, 2 H, 1-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 25.74 (q), 26.17 (q), 38.84 (q), 57.49 (t, C-1), 65.11 (d, C-4'), 69.44 (t, C-5'), 77.66 (s), 87.32 (s), 110.50 (s, C-2').

8.3.5 Synthese von 4-(3-Azidoprop-1-inyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (52)

2.0 g (8.5 mmol) Mesylat **51,** gelöst in 50 ml Dimethylsulfoxid, wurden mit einer Lösung aus 1.6 g (25 mmol) Natriumazid und 20 ml Wasser analog **8.2.8** umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 0.60 g (3.3 mmol, 39%) des Azids **52** als hellgelbes Öl.

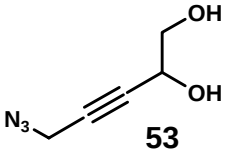


52

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2126 cm^{-1} (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.36 (s, 3 H, Me), 1.46 (s, 3 H, Me), 3.92 (verdeckt, 1 H, 5-H), 3.93 (br. s, 2 H, 3'-H), 4.17 (dd, ^{2}J = 8 Hz, ^{3}J = 6.3 Hz, 1 H, 5-H), 4.75 (tt, ^{3}J = 6.3 Hz, ^{5}J = 1.7 Hz, 1 H, 4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 25.91 (Me), 26.17 (Me), 39.67 (C-3'), 65.04, 69.79, 77.96, 85.06, 110.47 (C-2) (Zuordnung anhand der chem. Verschiebung und Größe der Signale).

8.3.6 Synthese von 5-Azidopent-3-in-1,2-diol (53)

0.60 g (3.3 mmol) der Verbindung **52** wurden in 15 ml Methanol aufgenommen und mit 22.5 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nachdem man 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt hatte, entfernte man das Methanol am Rotationsverdampfer. Durch Flash-Chromatographie mit Diethylether als Laufmittel konnten 0.32 g (2.3 mmol, 68%) des Produktes **53** als hellgelbes Öl abgetrennt werden.

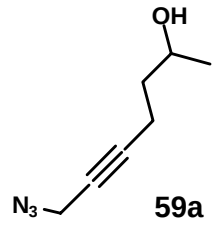


53

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3606 cm^{-1} (OH), 2116 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.67 (dd, ^{2}J = 11.6 Hz, ^{3}J = 7.0 Hz, 1 H, 1-H), 3.75 (dd, ^{2}J = 11.6 Hz, ^{3}J = 7.0 Hz, 1 H, 1-H), 3.97 (d, ^{5}J = 1.3 Hz, 2 H, 5-H), 4.14 (br. s, 2 H, 2 × OH), 4.53 (m, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 39.65 (t, C-5), 62.61 (d, C-2), 65.87 (t, C-1), 78.24 (s), 84.31 (s).

8.3.7 Synthese von 7-Azidohept-5-in-2-ol (59a)

0.48 g (3.3 mmol) 7-Chlorhept-5-in-2-ol **58a** [23] wurden analog Vorschrift **8.2.8** mit einer Lösung aus 0.65 g (10 mmol) Natriumazid und 20 ml Dimethylsulfoxid umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 0.21 g (1.4 mmol, 42%) des Produktes **59a** als gelbe Flüssigkeit.

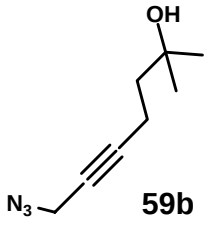


59a

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3616 cm^{-1} (OH), 2127 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.18 (d, ^3J = 7 Hz, 3 H, 1-H), 1.60 (q, ^3J = ^3J = 7 Hz, 2 H, 3-H), 2.32 (tt, ^3J = 7 Hz, ^5J = 2 Hz, 2 H, 4-H), • 3.85 (verdeckt, 1 H, 2-H), 3.85 (br. s, 2 H, 7-H) (OH-Signal konnte nicht detektiert werden). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.12 (t, C-4), 23.39 (q, C-1), 37.46 (t), 40.17 (t), 66.39 (d, C-2), 72.06 (s), 87.77 (s).

8.3.8 Synthese von 7-Azido-2-methylhept-5-in-2-ol (59b)

0.40 g (2.5 mmol) 7-Chlor-2-methylhept-5-in-2-ol **58b** [24] wurden mit 10 ml Dimethylsulfoxid und 0.50 g (7.7 mmol) Natriumazid versetzt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzte die Reaktionsmischung mit 20 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und extrahierte sie viermal mit Diethylether. Die Etherphasen wurden zweimal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel in der Kälte am Rotationsverdampfer entfernt worden war, verblieben 0.21 g (1.3 mmol, 50%) der Verbindung **59b** als gelbe Flüssigkeit.



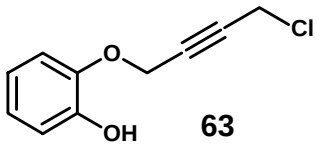
59b

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3605 cm^{-1} (OH), 2129 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.18 (s, 6 H, 2 × Me), 1.69 (t, ^3J = 5 Hz, 2 H, 3-H), 2.09 (br. s, 1 H, OH), 2.29 (t, ^3J = 5 Hz, 2 H, 4-H), 3.84 (br. s, 2 H, 7-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 12.86 (t, C-4), 28.13 (q, 2 × Me), 39.85 (t), 41.30 (t), 69.40 (s), 71.09 (s), 87.61 (s).

8.3.9 Synthese von 2-(4-Chlorobut-2-inyloxy)phenol (63)

176 g (1.60 mol) Brenzcatechin wurden in 100 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Zu der Lösung tropfte man 24.6 g (0.20 mol) 1,4-Dichlorbut-2-in [26]. 10.1 g (0.180 mol) Kaliumhydroxid wurden fein gemörsert und portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden auf 80°C erwärmt und anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man 200 ml Wasser zugegeben hatte, extrahierte man dreimal mit je 250 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte wurden viermal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-

Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Nachdem man über Magnesiumsulfat getrocknet hatte, entfernte man den Ether am Rotationsverdampfer. Man erhielt ca. 200 g schwarzen Feststoff, in dem die beiden Edukte noch enthalten waren. Zur Entfernung des Brenzkatechins wurde der Feststoff in ca. 400 ml *n*-Hexan aufgenommen. Das nicht gelöste Brenzkatechin filtrierte man ab. Das Filtrat wurde erneut am Rotationsverdampfer eingeengt. Durch Abkondensieren bei 50°C und 10^{-3} Torr erhielt man 1,4-Dichlorbut-2-in als Kondensat. Als Rückstand verblieben 2.66 g (13.5 mmol, 8%) des Produktes **63** als braunes, zähes Öl.

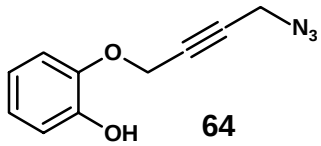


63

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.17 (t, ^{5}J = 2 Hz, 2 H, 4'-H), 4.80 (t, ^{5}J = 2 Hz, 2 H, 1'-H), 5.81 (br. s, 1 H, OH). 6.80–7.12 (m, 4 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 30.41 (t, C-4'), 57.10 (t, C-1'), 80.95 (s), 82.70 (s), 112.70 (d), 115.20 (d), 120.10 (d), 122.60 (d), 144.53 (s), 145.93 (s).

8.3.10 Synthese von 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)phenol (64)

2.40 g (12.2 mmol) 2-(4-Chlorobut-2-inyloxy)phenol **63** wurden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 3.25 g (50.0 mmol) Natriumazid in 20 ml Wasser analog **8.2.8** umgesetzt. Man erhielt 1.96 g (9.65 mmol, 79%) des Produktes **64** als gelbes Öl.



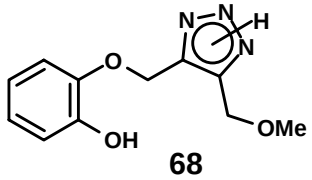
64

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3549 cm^{-1} (OH), 2133 (N_3), 2109 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.96 (br. s, 2 H, 4'-H), 4.83 (br. s, 2 H, 1'-H), 5.79 (br. s, 1 H, OH), 6.92 (m, 4 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 39.94 (t, C-4'), 56.96 (t, C-1'), 80.23 (s), 81.84 (s), 112.70 (d), 115.20 (d), 120.10 (d), 122.80 (d), 144.32 (s), 145.90 (s).

8.3.11 Synthese von 2-[5-Methoxymethyl-1*H*-(1,2,3)triazol-4-ylmethoxy]phenol (68)

0.70 g (3.4 mmol) 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)phenol **64** wurden in 80 ml Methanol aufgenommen und drei Tage bei 60°C gerührt. Nachdem man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erntfernt hatte, wurde der Rückstand in 10 ml Chloroform aufgenommen. Es kristallisierten 0.54 g (2.3 mmol, 67%) der Verbindung **68** als farbloser Feststoff aus.

F_p = 136°C ($CHCl_3$). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 3430 cm^{-1} (OH / NH). – **^{1}H-NMR (d_6-DMSO):** δ = 3.21 (s, 3 H, OMe), 3.56 (br. s, 1 H, OH), 4.42 (s, 2 H, CH_2OMe), 5.12 (s, 2 H, CH_2OAr), 6.71 (m, 1 H), 6.78 (m, 2 H), 7.00 (m, 1 H), 8.96 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR (d_6-DMSO):** δ = 56.42 (q, OMe), 60.16 (t), 62.58 (t), 114.00 (d), 114.90 (d), 118.11 (d), 120.80 (d), 141.84 (br. s), 142.92 (br. s), 146.14 (s), 147.12 (s). – $C_{11}H_{13}N_3O_3$ (235.24): ber. C 56.16, H 5.57, N 17.86; gef. C 55.90, H 5.52, N 17.65.

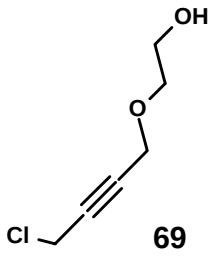


68

8.3.12 Synthese von 2-(4-Chlorbut-2-inyloxy)ethanol (69)

24.6 g (0.200 mol) 1,4-Dichlorbut-2-in [26] wurden mit 99.2 g (1.60 mol) Ethylenglycol vermischt. Zur Reaktionsmischung wurden portionsweise 10.1 g (0.180 mol) feingepulvertes Kaliumhydroxid gegeben. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung auf 35°C. Anschließend wurde 3 Stunden auf 60–70°C erwärmt. Man gab 200 ml Eiswasser zu und extrahierte das Gemisch dreimal mit Diethylether. Die vereinigten Etherphasen wusch man einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit Wasser. Nachdem man über Magnesiumsulfat getrocknet hatte, entfernte man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Unumgesetztes 1,4-Dichlorbut-2-in wurde durch Abkondensieren bei 40°C und 10^{-3} Torr entfernt. 1.81 g (12.2 mmol, 7%) des Produktes **69** verblieben als brauner, öliger Rückstand.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2605 cm^{-1} (OH), 2245 (C≡C). – **^{1}H-NMR (d_6-DMSO):** δ = 2.48 (br. s, 1 H, OH), 3.44 (m, 2 H), 3.51 (m, 2 H), 4.22 (t, 2 H, ^5J = 2 Hz, CH_2), 4.49 (t, ^5J = 2 Hz, 2 H). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.09 (br. s, 1 H, OH), 3.64 (t, ^3J = 4 Hz, 2 H), 3.76 (t, ^3J = 4 Hz, 2 H), 4.25 (t, ^5J = 2 Hz, 2 H), 4.29 (t, ^5J = 2 Hz, 2 H). – **^{13}C-NMR (d_6-DMSO):** δ = 29.89 (t, C-4'), 56.59 (t), 58.97 (t), 70.26 (t), 80.37 (s), 82.15 (s).

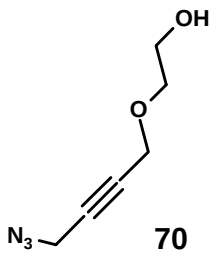


69

8.3.13 Synthese von 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol (70)

0.93 g (6.3 mmol) 2-(4-Chlorbut-2-inyloxy)ethanol **69** wurden zu einer Lösung aus 0.88 g (13.5 mmol) Natriumazid in 30 ml Dimethylsulfoxid getropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 50 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte weiter wie in **8.2.8** beschrieben. Es wurden 0.68 g (4.4 mmol, 70%) 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol **70** als gelbe Flüssigkeit erhalten.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3634 cm^{-1} (OH), 2107 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.14 (br. s, 1 H, OH), 3.65 (t, ^3J = 4 Hz, 2 H), 3.78 (t, ^3J = 4 Hz, 2 H), 3.97 (br. s, 2 H, 4'-H), 4.29 (t, ^5J = 1.7 Hz, 2 H, 1'-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 39.08 (t, C-4'), 57.59 (t), 60.82 (t), 70.26 (t), 77.81 (s), 82.20 (s).

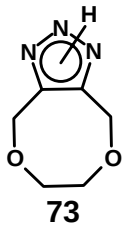


70

8.3.14 Thermolyse von 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol (70)

0.68 g (4.39 mmol) 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol **70** wurden in 700 ml trockenem Toluol aufgenommen und 35 Stunden auf 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0.98 g gelbbraunen Feststoff, der größtenteils aus Polymerisationsprodukten bestand. Durch Sublimation bei 100°C und 10^{-3} Torr erhielt man 40 mg (0.26 mmol, 6%) des gewünschten Produktes als öligen Beschlag am Kühlfinger, in dem immer noch Verunreinigungen enthalten waren. Eine weitere Reinigung konnte durch präparative Gaschromatographie (1 m Säule OV 101, Säulentemperatur: 200°C, Injektor-/Detektortemperatur: 220°C) erreicht werden. Dabei konnten jedoch nur wenige Milligramm (<5 mg, <1%) der Verbindung **73** isoliert werden. Die Substanzmenge war für ein aussagekräftiges IR-Spektrum nicht ausreichend.

4,6,7,9-Tetrahydro-1,4-dioxocino[6,7-d][1*H*-1,2,3]-triazol **73**:
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.74 (s, 4 H, 6-H und 7-H), 4.71 (s, 4 H, 4-H und 9-H) (NH-Signal wurde nicht detektiert). – **^{13}C-NMR (d_6-DMSO):** δ = 43.92 (t), 59.09 (t), 62.48 (t), 69.97 (t), 135.21 (s), 138.20 (s). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 155 (9) [M^+], 95 (100), 40 (31).

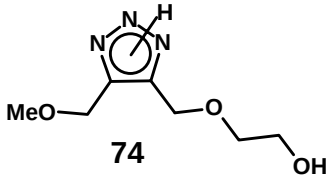


73

8.3.15 Synthese von 2-(5-Methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methoxy)ethanol (74)

0.19 g (1.2 mmol) 2-(4-Azidobut-2-inyloxy)ethanol **70** versetzte man mit 150 ml Methanol und führte die Reaktion analog **8.2.7** durch. Die Reaktionszeit betrug jedoch vier Tage. Es verblieben 0.15 g (0.80 mmol, 65%) der Verbindung **74** als braunes Öl.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3438 cm^{-1} (OH), 3130 (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.34 (s, 3 H, OMe), 3.64 (t, ^3J = 4 Hz, 2 H), 3.75 (t, ^3J = 4 Hz, 2 H), 4.57 (s, 2 H), 4.69 (s, 2 H), 14.30 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig) (OH-Signal wurde nicht detektiert). –

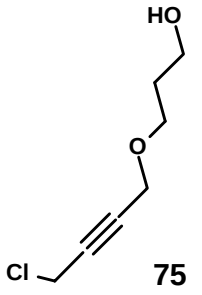


74

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 57.33 (q, OMe), 60.47 (t), 62.35 (t), 63.76 (t), 71.36 (t), 139.83 (br. s, C-4' und C-5').

8.3.16 Synthese von 3-(4-Chlorbut-2-inyloxy)propan-1-ol (75)

15.0 g (0.122 mol) 1,4-Dichlorbut-2-in [26] wurden mit 74.2 g (0.98 mol) 1,3-Propandiol und 6.80 g (0.121 mol) feingemörsertem Kaliumhydroxid entsprechend Vorschrift **8.3.12** umgesetzt. Die Reaktionzeit betrug jedoch 15 Stunden. Man erhielt 1.34 g (8.24 mmol, 7%) 2-(4-Chlorbut-2-inyloxy)propan-1-ol **75** als braunes, zähes Öl.

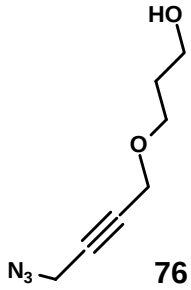


75

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3625 cm^{-1} (OH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.80 (quint, ^3J = 5.8 Hz, 2 H, 2-H), 2.64 (br. s, 1 H, OH), 3.61 (t, ^3J = 5.8 Hz, 2 H), 3.70 (t, ^3J = 5.8 Hz, 2 H), 4.15 (br. s, 4 H, 1'-H und 4'-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 30.25 (t), 31.95 (t), 58.30 (t), 60.65 (t), 68.33 (t), 80.96 (s), 82.31 (s). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 161 (7) [M^+], 87 (70), 75 (80), 51 (100).

8.3.17 Synthese von 3-(4-Azidobut-2-inyloxy)propan-1-ol (76)

0.65 g (4.0 mmol) 3-(4-Chlorbut-2-inyloxy)propan-1-ol **75** wurden mit 0.78 g (12 mmol) Natriumazid, gelöst in 20 ml DMSO, wie in **8.3.13** beschrieben umgesetzt. 0.40 g (2.4 mmol, 59%) des Azids **76** verblieben als braunes Öl.



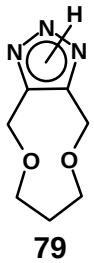
76

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3303 cm^{-1} (OH), 2132 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.84 (quint, ^3J = 5.9 Hz, 2 H, 2-H), 2.21 (br. s, 1 H, OH), 3.69 (t, ^3J = 5.9 Hz, 2 H), 3.70 (t, ^3J = 5.9 Hz, 2 H), 3.98 (br. s, 2 H), 4.20 (br. s, 2 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 31.98 (t), 39.82 (t), 58.13 (t), 60.44 (t), 68.15 (t), 78.25 (s), 83.13 (s).

8.3.18 Thermolyse von 3-(4-Azidobut-2-inyloxy)propan-1-ol (76)

280 mg (1.66 mmol) 3-(4-Azidobut-2-inyloxy)propan-1-ol **76** wurden in 400 ml trockenem Toluol aufgenommen und analog **8.3.14** thermolysiert. Man erhielt 300 mg hellbraunen Feststoff, in dem Polymerisationsprodukte enthalten waren. Der Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und nichtlösliche Bestandteile abgesaugt. Nachdem man das Filtrat vom Lösungsmittel befreit hatte, erhielt man 200 mg Rohprodukt. In einer Sublimationsapparatur

wurden bei 80°C und 10^{-3} Torr 63.7 mg (0.377 mmol, 23%) des Produktes als farbloses Öl isoliert.

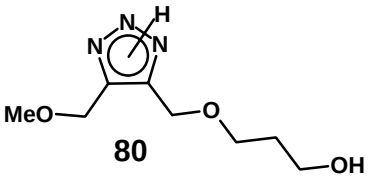


79

6,7,8,10-Tetrahydro-4*H*-1,5-dioxonino[7,8-d][1*H*-1,2,3]-triazol **79**:
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm^{-1} (NH), 1117 (C–O–C). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.79 (quint, ^3J = 5.9 Hz, 2 H, 7-H), 3.79 (t, ^3J = 5.9 Hz, 4 H, 6-H und 8-H), 4.86 (s, 4 H, 4-H und 10-H), 8.93 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 29.91 (t, C-7), 66.28 (t, 2 × CH_2), 69.03 (t, 2 × CH_2), 143.36 (br. s, 2 × C). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 169 (11) [M^+], 111 (42), 95 (100).

8.3.19 Synthese von 3-(5-Methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl-methoxy)propan-1-ol (80)

0.49 g (2.9 mmol) 3-(4-Azidobut-2-inyloxy)propanol **76** versetzte man mit 200 ml Methanol und führte die Reaktion analog **8.2.7** durch. Die Reaktionszeit betrug 3 Tage. Es verblieben 0.55 g (2.7 mmol, 94%) des Triazols **80** als braunes Öl.



80

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3626 cm^{-1} (OH), 3439 (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.78 (quint, ^3J = 5.9 Hz, 2 H, 2-H), 3.32 (s, 3 H, OMe), 3.61 (t, ^3J = 5.9 Hz, 2 H), 3.71 (t, ^3J = 5.9 Hz, 2 H), 4.55 (s, 2 H), 4.62 (s, 2 H), 4.68 (br. s, 1 H, OH), 15.00 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 31.70 (t, C-2), 57.99 (q, OMe), 59.62 (t), 62.67 (t), 64.25 (t), 68.01 (t), 140.52 (br. s, C-4' und C-5').

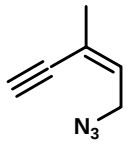
8.4 Synthesen des 4. Kapitels

8.4.1 Synthese von 1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in (81a)

*Die Verbindung **81a** ist literaturbekannt [29], [30], jedoch werden keine Synthesevorschrift und spektroskopischen Daten angegeben.*

2.27 g (19.8 mmol) 1-Chlor-3-methylpent-2-en-4-in [78], in dem das Verhältnis von *Z-/E*-Isomer = 6/1 betrug, wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit einer Lösung aus 3.87 (59.5 mmol) Natriumazid und 20 ml Wasser versetzt. Danach wurde analog **8.2.8** verfahren. Man erhielt 1.89 g (15.6 mmol, 79%) der Verbindung **81a** (***Z*-/*E*-81a** = 5/1) als hellgelbe Flüssigkeit.
Die Trennung der Isomeren erfolgte durch HPLC (Normalphase, Et_2O/*n*-Hexan = 1/15, Fluß 6 ml/min, ***Z*-81a**: t_R = 19.5 min, ***E*-81a**: t_R = 23 min).

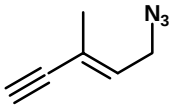
Z-1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in ***Z*-81a**: hellgelbe Flüssigkeit



***Z*-81a**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.92 (s, 3 H, Me), 3.20 (s, 1 H, 5-H), 3.96 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.81 (t, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 22.82 (q, Me), 50.03 (t, C-1), 81.14 (s, C-4), 82.98 (d, C-5), 123.07 (s, C-3), 130.97 (d, C-2).

E-1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in ***E*-81a**: hellgelbe Flüssigkeit



***E*-81a**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.89 (s, 3 H, Me), 2.90 (s, 1 H, 5-H), 3.85 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.99 (t, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 17.49 (q, Me), 47.72 (t, C-1), 76.45 (d, C-5), 85.02 (s, C-4), 122.79 (s, C-3), 130.77 (d, C-2).

für eine Mischung beider Isomere:

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3301 cm^{-1} (C≡CH), 2108 (N_3).

8.4.2 Thermolyse von *Z*- und *E*-1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in (81a)

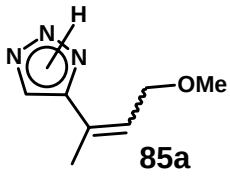
50.8 mg (0.42 mmol) der Verbindung ***Z*-81a** wurden in $CDCl_3$ aufgenommen und mit 4.5 mg (0.058 mmol) Dimethylsulfoxid als internen Standard versetzt. Das NMR-Röhrchen wurde unter Vakuum abgeschmolzen und bei 70°C thermolysiert. In bestimmten Zeitabständen wurden ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen, und es wurde die Zusammensetzung des Produktgemischs bestimmt. Nach 14 Stunden war eine Fortsetzung der Thermolyse nicht mehr sinnvoll, da Zersetzungsprodukte die Qualität der Spektren beeinträchtigten und deren Auswertung erschwerten. Es wurde nach 8.75 Stunden eine Konzentration von 53% **83a** [30] und 35% ***Z*-81a** ermittelt.

Mit 1.9 mg (0.0155 mmol) der Verbindung ***E*-81a**, in der bereits 0.3 mg (0.003 mmol) des *Z*-Isomers enthalten waren**,** wurde analog verfahren. Es wurden 1.5 mg (0.019 mmol) Dimethylsulfoxid als interner Standard zugesetzt. Nach 8.75 Stunden wurde eine maximale Konzentration von 33% an ***Z*-81a** detektiert. Zu diesem Zeitpunkt waren 46% ***E*-81a** und 20% **83a** in der Lösung enthalten. Nach ≈ 49.5 Stunden wurde die Thermolyse abgebrochen.

8.4.3 Synthese von 4-(3-Methoxy-1-methylprop-1-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol (85a)

0.50 g (4.1 mmol) *E*-1-Azido-3-methylpent-2-en-4-in ***E*-81a** wurden in 20 ml Methanol 37 Stunden auf 60°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde durch die Zugabe einer wäßrigen KOH-Lösung auf den pH-Wert = 12 gebracht und zweimal mit Diethylether gewaschen. Die wäßrige Phase wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und dreimal mit Diethylether

extrahiert. Die Produktphase trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether am Rotationsverdampfer. Etherspuren wurden bei 10^{-3} Torr und 30°C beseitigt. Man erhielt 40 mg (0.26 mmol, 6%) des Produktes als braunes Öl. Die Reaktion lieferte nur eine der beiden stereoisomeren Formen des Triazols **85a**. Eine Zuordnung, ob es sich beim Produkt um die *Z*- oder *E*-Form handelt, erfolgte nicht.



85a

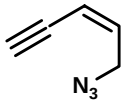
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.09 (br. s, 3 H, Me), 3.39 (s, 3 H, OMe), 4.17 (d, ^3J = 6.6 Hz, 2 H, 3'-H), 6.27 (tq, ^3J = 6.6 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H, 2'-H), 7.73 (s, 1 H, 5-H) (NH-Signal wurde nicht detektiert). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ =14.77 (q, Me), 58.16 (q, OMe), 68.64 (t, C-3'), 125.05 (d, C-2'), 128.11 (s, C-1'), 128.70 (br. d, C-5), 147.86 (br. s, C-4). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 153 (15) [M^+], 138 (100), 122 (4). – $C_7H_{11}N_3O$ (153.18): ber. C 54.89, H 7.24, N 27.43; gef. C 53.00, H 6.77, N 26.04.

Um den Aufarbeitungsschritt als Grund für die schlechte Ausbeute ausschließen zu können, wurde die Umsetzung als NMR-Röhrchen-Versuch in CD_3OD mit Dimethylsulfoxid als internen Standard wiederholt. Nach 40 Stunden Reaktionszeit bei 60°C konnte eine Ausbeute von 5% für das Triazol **85a** ermittelt werden.

8.4.4 Synthese von 1-Azidopent-2-en-4-in (81b)

2.00 g (13.8 mmol) eines Gemischs aus 3-Brompent-1-en-4-in und 1-Brompent-2-en-4-in [79] wurden in 40 ml THF gelöst und mit einer Lösung aus 1.80 g (27.7 mmol) Natriumazid und 20 ml Wasser versetzt. Die Reaktion erfolgte weiter wie in **8.2.8** beschrieben. Durch Umkondensation bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur erhielt man 0.95 g (8.9 mmol, 64%) der Verbindung **81b** als hellgelbe Flüssigkeit. Das Verhältnis von *cis*-/*trans*-Isomer betrug 1/2.5. Die beiden Stereoisomeren konnten durch präparative Gaschromatographie (Säule: 3 m OV 101, Säulentemperatur: 50°C, Injektor-/Detektortemperatur: 80°C, Fluß: 120 ml/min Helium, ***Z*-81b** t_R = 67 min, ***E*-81b** t_R = 96 min) getrennt werden.

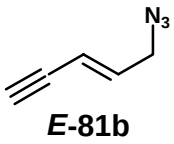
cis-1-Azidopent-2-en-4-in ***Z*-81b**: hellgelbe Flüssigkeit



***Z*-81b**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.22 (d, ^4J = 2 Hz, 1 H, 5-H), 4.04 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.69 (dd, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, ^4J = 2 Hz, 1 H, 3-H), 6.05 (dt, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 49.41 (t, C-1), 78.63 (s, C-4), 80.94 (d, C-5), 112.71 (d, C-3), 136.92 (d, C-2).

trans-1-Azidopent-2-en-4-in ***E*-81b**: hellgelbe Flüssigkeit



***E*-81b**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.94 (d, ^4J = 2 Hz, 1 H, 5-H), 3.83 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.74 (dd, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, ^4J = 2 Hz, 1 H, 3-H), 6.19 (dt, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 51.95 (t, C-1), 78.79 (d, C-5), 84.06 (s, C-4), 112.55 (d, C-3), 137.53 (d, C-2).

für beide Isomere: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1} (C≡CH), 2104 (N_3).

8.4.5 Thermolyse von (*Z*-81b) und (*E*-81b)

3.0 mg (0.028 mmol) ***Z*-81b** wurden in $CDCl_3$ aufgenommen und mit 2.5 mg (0.032 mmol) Dimethylsulfoxid als internen Standard versetzt. Die Thermolyse erfolgte analog Vorschrift **8.4.2**, jedoch bei 60°C. Nach 11 Stunden Thermolysezeit war eine Mischung aus 10% ***E*-81b**, 12% **83b** und 49% ***Z*-81b** entstanden.

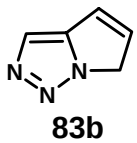
Zur Thermolyse von ***E*-81b** wurden 33.2 mg (0.31 mmol) der Verbindung und 5 mg (0.064 mmol) Dimethylsulfoxid als interner Standard verwendet. Es wurden nach einer Zeit von 11 Stunden 11% ***Z*-81b**, 2% **83b** und 68% des Eduktes ***E*-81b** detektiert.

8.4.6 Reaktion von 1-Azidopent-2-en-4-in (81b) in Methanol

0.40 g (3.7 mmol) 5-Azidopent-3-en-1-in **81b** (*cis*-/*trans*-Isomer = 1/1.8) wurden in 150 ml Methanol aufgenommen und drei Tage bei 60°C gerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 0.23 g eines braunen Öls, in dem **85b** und **83b** im Verhältnis 2/1 sowie nicht charakterisierbare Nebenprodukte enthalten waren. Eine Reinigung oder Trennung war nicht erfolgreich. Es wurde deshalb nur ein Schätzwert der Ausbeute von ≈30% für **85b** und ≈15% für die Verbindung **83b** ermittelt.

4-(1-Methoxyprop-2-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol **85b**: Daten siehe **8.4.8**

6*H*-Pyrrolo[1,2-c][1,2,3]triazol **83b**:



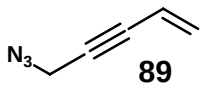
83b

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.88 (br. s, 2 H, 6-H), 6.67 (d, ^3J = 6 Hz, 1 H), 6.73 (d, ^3J = 6 Hz, 1 H), 7.53 (s, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 51.54 (t, C-6), 118.75 (d), 122.31 (d), 133.14 (d) (das Signal des quartären Kohlenstoffs konnte nicht detektiert werden). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 107 (18) [M^+], 79 (24), 52 (100).

8.4.7 Synthese von 5-Azidopent-1-en-3-in (89)

1.00 g (6.24 mmol) Pent-4-en-2-in-1-ol-methansulfonat [35] [80] wurden zu einer Lösung aus 0.81 g (12.5 mmol) Natriumazid und 50 ml Dimethylsulfoxid gegeben und analog **8.2.8**

umgesetzt. Nachdem man bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur umkondensiert hatte, erhielt man 0.42 g (3.93 mmol, 63%) des Produktes **89** als hellgelbe Flüssigkeit.

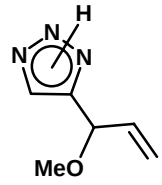


89

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2236 cm^{-1} (C≡C), 2133 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.98 (br. s, 2 H, 5-H), 5.50 (d, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, 1 H, 1-H), 5.64 (d, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, 1 H, 1-H), 5.76 (ddt, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, ^5J = 2 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 40.79 (t, C-5), 81.48 (s), 85.61 (s), 115.80 (t, C-1) 126.20 (d, C-2).

8.4.8 Synthese von 4-(1-Methoxyprop-2-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol (85b) aus 5-Azidopent-1-en-3-in (89)

0.24 g (2.2 mmol) 5-Azidopent-1-en-3-in **89** wurden in eine heiße Lösung aus 2.0 g Natriumhydroxid und 30 ml Methanol getropft. Man erwärmte die Reaktionsmischung 5 Stunden auf 60°C und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe von 30 ml Wasser wurde bei einem pH-Wert = 12 zweimal mit Diethylether gewaschen, um unerwünschte Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend neutralisierte man die wäßrige Phase mit verdünnter Schwefelsäure. Es wurde dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Etherphase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer; Lösungsmittelreste wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verblieben 0.07 g (0.5 mmol, 22%) der Verbindung **85b** als hellgelbes Öl.

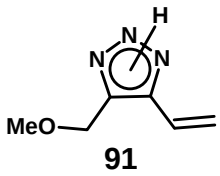


85b

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3443 cm^{-1} (NH), 3020 (–CH=). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.38 (s, 3 H, OMe), 4.94 (d, ^3J = 7 Hz, 1 H, 1'-H), 5.31 (d, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, 1 H, 3'-H), 5.38 (d, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, 1 H, 3'-H), 5.97 (ddd, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2'-H), 7.65 (s, 1 H, 5-H), 12.11 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 56.34 (q, OMe), 76.82 (d, C-1'), 118.47 (t, C-3'), 129.12 (br. d, C-5), 135.71 (d, C-2'), 146.20 (br. s, C-4). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 139 (4) [M^+], 124 (100), 96 (35), 53 (67).

8.4.9 Synthese von 4-Ethenyl-5-methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol (91)

0.26 g (2.4 mmol) 5-Azidopent-1-en-3-in **89** wurden mit 70 ml Methanol versetzt und 24 Stunden bei 60°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog **8.2.7**. Man erhielt 0.28 g (2.0 mmol, 83%) der Verbindung **91** als gelbes, zähes Öl. Die Verbindung erwies sich als äußerst polymerisationsfreudig und war ohne Lösungsmittel nur wenige Stunden im Tiefkühlschrank haltbar.



91

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.35 (s, 3 H, OMe), 4.60 (s, 2 H, 1''-H), 5.45 (d, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, 1 H, 2'-H), 5.90 (d, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, 1 H, 2'-H), 6.73 (dd, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, 1 H, 1'-H), 10.30 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 57.89 (q, OMe), 64.63(t, C-1''), 118.40 (t, C-2'), 123.60 (d, C-1'), 139.50 (br. s), 141.01 (br. s). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 139 (25) [M^+], 109 (100), 53 (81). – $C_6H_9N_3O$ (139.16): ber. C 51.79, H 6.52; gef. C 51.28, H 6.79.

8.4.10 Synthese von *E*-6-Azidohexa-1,2,4-trien (*E*-93a) und *E*-1-Azidohex-2-en-4-in (*E*-81c)

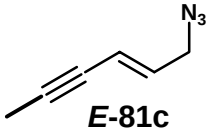
1.0 g (6.3 mmol) eines Gemisches aus *E*-6-Bromhexa-1,2,4-trien ***E*-93** und *E*-1-Bromhex-2-en-4-in ***E*-92** [36], [37] (Verhältnis 1/2) wurden zu einer Lösung aus 1.2 g (19 mmol) Natriumazid und 50 ml Dimethylsulfoxid gegeben und analog **8.2.8** zu den Aziden umgesetzt. Es entstanden 0.74 g (6.1 mmol, 97%) Rohprodukt (Verhältnis **81c**/**93a** = 4/1). Nach einer Umkondensation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr erhielt man 0.56 g (4.6 mmol, 74%) eines Gemisches der *trans*-Isomeren der Verbindungen **81c**/**93a** im Verhältnis 4/1 als hellgelbes Kondensat.

Durch Flash-Chromatographie mit dem Laufmittel THF/*n*-Hexan = 1/30 konnten aus 1.0 g Rohprodukt folgende Fraktionen erhalten werden:

1. Fraktion: Umlagerungsprodukte von ***E*-93a**
2. Fraktion: 0.21 g (1.7 mmol, 20% bez. auf Bromide) ***E*-81c**/***E*-93a** = 4/1
3. Fraktion: 0.12 g (1.0 mmol, 12% bez. auf Bromide) ***E*-81c**

Die 2. Fraktion wurde durch HPLC (Normalphase) mit dem gleichen Laufmittel getrennt. Man erhielt bei t_R = 18 min 20 mg (0.16 mmol, 2% bez. auf Bromide) der reinen Verbindung ***E*-93a**. In einer zweiten Fraktion (t_R = 23.5 min) konnten weitere 0.15 g (1.2 mmol, 14% bez. auf Bromide) ***E*-81c** isoliert werden. Die Gesamtausbeute nach der Chromatographie beträgt für ***E*-81c** 0.27 g (2.2 mmol, 26% bez. auf Bromide).

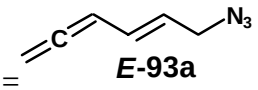
E-1-Azidohex-2-en-4-in ***E*-81c:**



***E*-81c**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.95 (d, ^5J = 2 Hz, 3 H, 6-H), 3.79 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.70 (dq, $^3J_{trans}$ = 16 Hz, ^5J = 2 Hz, 1 H, 3-H), 6.01 (dt, $^3J_{trans}$ = 16 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 4.22 (q, C-6), 52.24 (t, C-1), 76.80 (s), 87.66 (s), 114.61 (d, C-3), 133.82 (d, C-2).

E-6-Azidohexa-1,2,4-trien ***E*-93a:**



***E*-93a**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.79 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 6-H), 4.93 (d, ^4J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.67 (dt, $^3J_{trans}$ = 15 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 5-H), 5.83 (dt, ^3J = 10 Hz, ^4J = 7 Hz, 1 H, 3-H), 6.12 (dd, $^3J_{trans}$ = 15 Hz, ^3J = 10 Hz, 1 H, 4-H).**^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 52.53 (t, C-6), 76.50 (t, C-1), 92.08 (d, C-3), 123.59 (d), 129.97 (d), 211.93 (s, C-2).

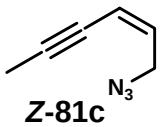
Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Daten konnte durch Doppelresonanzspektren bestätigt werden.

Für Mischung aus ***E*-81c** und ***E*-93a**: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 2104 cm^{-1} (N_3), 1939 (C=C=C).

8.4.11 Thermolyse von *E*-1-Azidohex-2-en-4-in (*E*-81c)

5.6 mg (0.046 mmol) der Verbindung ***E*-81c** wurden in $CDCl_3$ aufgenommen und mit 5.0 mg (0.064 mmol) Dimethylsulfoxid als internen Standard versetzt. Danach wurde analog **8.4.2** verfahren. Nach 77 Stunden wurde die Reaktion beendet. Es hatten sich 27% von ***Z*-81c** gebildet. 21% des Eduktes ***E*-81c** waren noch in der Lösung enthalten (maximale Konzentration von ***Z*-81c** von 33% nach 56 Stunden). Das Produkt einer [3+2]-Cycloaddition wurde nicht beobachtet.

Z-1-Azidohex-2-en-4-in ***Z*-81c**:

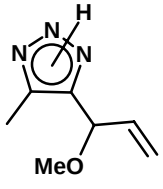


***Z*-81c**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.02 (d, ^5J = 2 Hz, 3 H, 6-H), 4.02 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1-H), 5.71 (verdeckt, 1 H, 3-H), 5.88 (dt, $^3J_{cis}$ = 10 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.65 (C-6), 48.54 (C-1), 74.05 (C-4), 93.02 (C-5), 113.20 (C-3), 132.40 (C-2). Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Größe und der chemischen Verschiebung sowie durch Vergleich mit den Daten von ***E*-81c**.

8.4.12 Synthese von 4-(1-Methoxyprop-2-enyl)-5-methyl-1*H*-1,2,3-triazol (85c)

0.38 g (3.1 mmol) Azid ***E*-81c** wurden mit 80 ml Methanol versetzt. Die Reaktion erfolgte wie in **8.2.7** beschrieben. Die Reaktionszeit betrug drei Tage. Man erhielt 0.41 g (2.7 mmol, 85%) des Triazols **85c** als hellgelbes Öl.



85c

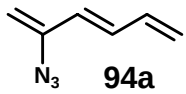
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.31 (s, 3 H, Me), 3.30 (s, 3 H, OMe), 4.92 (d, ^3J = 6.6 Hz, 1 H, 1'-H), 5.24 (d, $^3J_{cis}$ = 10 Hz, 1 H, 3'-H), 5.29 (d, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, 1 H, 3'-H), 6.01 (ddd, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, $^3J_{cis}$ = 10 Hz, ^3J = 6.6 Hz, 1 H, 2'-H), 8.56 (br. s, 1H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 10.02 (q, Me), 56.39 (q, OMe), 76.88 (d, C-1'), 117.43

(t, C-3'), 135.51 (d, C-2'), 139.20 (br. s), 142.28 (br. s). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 153 (11) [M^+], 138 (100), 110 (27). – $C_7H_{11}N_3O$ (153.19): ber. C 54.89, H 7.24, N 27.43; gef. C 53.18, H 6.72, N 26.06.

8.4.13 Thermolyse von *E*-6-Azidohexa-1,2,4-trien (*E*-93a)

3.6 mg (0.03 mmol) des Azids ***E*-93a** wurden in $CDCl_3$ gelöst und mit 1.5 mg (0.02 mmol) Dimethylsulfoxid als Standard versetzt. Man ging weiter wie in **8.4.2** beschrieben vor, arbeitete jedoch bei einer Temperatur von 60°C. Nach 8.5 Stunden Thermolysezeit wurde eine maximale Konzentration an **94a** (47%) erreicht. ***E*-93a** war noch zu 13% in der Lösung enthalten. Versuche, **94a** abzutrennen, blieben erfolglos.

2-Azidohexa-1,3,5-trien **94a**:

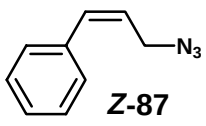


94a

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.86 (s, 1 H, 1-H), 4.98 (s, 1 H, 1-H), 5.21 (d, $^3J_{cis}$ = 10 Hz, 1 H, 6-H), 5.34 (d, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, 1 H, 6-H), 6.03 (d, $^3J_{trans}$ = 15 Hz, 1 H, 3-H), 6.35 (ddd, $^3J_{trans}$ = 17 Hz, ^3J = $^3J_{cis}$ = 10 Hz, 1 H, 5-H), 6.15 (dd, $^3J_{trans}$ = 15 Hz, ^3J = 10 Hz, 1 H, 4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 101.31 (t), 119.98 (t), 127.04 (d), 131.59 (d), 135.69 (d), 143.50 (s, C-2).

8.4.14 Synthese von *cis*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol (*Z*-87)

1.16 g (7.60 mmol) *cis*-(3-Chlorprop-1-enyl)benzol [32] wurden in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit einer Lösung aus 1.48 g (22.8 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser versetzt. Die Reaktion erfolgte wie in **8.2.8** beschrieben. Man erhielt 1.04 g (6.53 mmol, 86%) der Verbindung **87** als gelbe Flüssigkeit, in der die beiden Isomeren im Verhältnis 1/1 vorlagen. Durch Flash-Chromatographie mit dem Laufmittelgemisch *n*-Hexan/Diethylether = 9/1 konnten in der ersten Fraktion 50 mg (0.31 mmol, 4% bezogen auf Chlorid) des reinen *cis*-Isomers ***Z*-87** erhalten werden.



***Z*-87**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.08 (d, ^3J = 7 Hz, 2 H, 3'-H), 5.79 (dt, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, ^3J = 7 Hz, 1 H, 2'-H), 6.78 (d, $^3J_{cis}$ = 11 Hz, 1 H, 1'-H), 7.19–7.42 (m, 5 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 48.51 (t, C-3'), 124.64 (d), 127.61 (d), 128.41 (d), 128.70 (d), 133.95 (d), 135.69 (s, C-1).

für eine Mischung von *cis*- und *trans*-Isomer:

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2101 cm^{-1} (N_3).

8.4.15 Thermolyse von *cis*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol (*Z*-87)

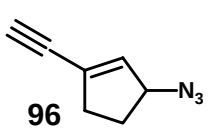
7.5 mg (0.047 mmol) der Verbindung ***Z*-87** wurden in $CDCl_3$ aufgenommen und mit 3.0 mg (0.038 mmol) Dimethylsulfoxid als internen Standard versetzt. Die Reaktion erfolgte analog **8.4.2**, jedoch wurde das Röhrchen nicht abgeschmolzen, und man arbeitete bei 60°C. Nach 95.5 Stunden Reaktionszeit waren 98% des *cis*-Isomers zur *trans*-Verbindung isomerisiert. Nebenprodukte oder Zwischenstufen wurden nicht beobachtet.

8.4.16 Photolyse von *trans*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol (*E*-87)

30 mg (0.19 mmol) *trans*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol ***E*-87** [33] wurden in 0.75 ml d_6-Benzol gelöst und mit 7 µl Acetophenon als Sensibilisator [34] versetzt. Die Probe wurde bei 0°C photolysiert. Die Reaktion wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei das Signal der Methylgruppe des Acetophenons als interner Standard diente. Nach 6 Stunden Bestrahlung konnte die maximale Konzentration von *cis*-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol ***Z*-87** (22%) beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt befanden sich noch 41% des Eduktes ***E*-87** in der Reaktionsmischung. Die weitere Photolyse führte zur allmählichen Zersetzung beider Verbindungen.

8.4.17 Synthese von 3-Azido-1-ethinyl-cyclopenten (96)

Zu einer Lösung aus 0.93 g (14 mmol) Natriumazid und 50 ml Dimethylsulfoxid tropfte man bei Raumtemperatur 0.60 g (4.7 mmol) 3-Chlor-1-ethinyl-cyclopenten **95** [38]. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden bei 30°C gerührt und anschließend wie in **8.2.8** beschrieben aufgearbeitet. Zur Reinigung wurden 0.33 g (2.5 mmol, 52%) des braunen Rohproduktes bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr umkondensiert. Es konnten 0.20 g (1.5 mmol) **96** als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

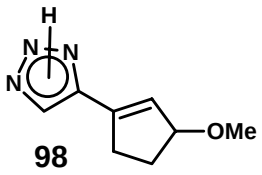


96

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm^{-1} (C≡CH), 2081 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.95 (m, 1 H), 2.34 (m, 2 H), 2.65 (m, 1 H), 3.13 (s, 1 H, 2'-H), 4.45 (m, 1 H, 3-H), 6.09 (dt, ^3J = ^4J = 2 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 30.16 (t), 35.30 (t), 67.07 (d, C-3), 79.22 (s, C-1'), 81.50 (d, C-2'), 129.20 (s, C-1), 135.20 (d, C-2).

8.4.18 Synthese von 4-(3-Methoxycyclopent-1-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol (98)

0.52 g (3.9 mmol) 3-Azido-1-ethinyl-cyclopenten **96** wurden mit 200 ml Methanol versetzt und nach Vorschrift **8.2.7** zum Triazol **98** umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug drei Tage. 0.50 g (3.0 mmol, 78%) des Produktes **98** verblieben als zähes, braunes Öl.

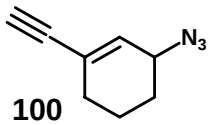


98

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3439 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.98 (m, 1 H), 2.32 (m, 1 H), 2.69 (m, 1 H), 2.89 (m, 1 H), 3.39 (s, 3 H, OMe), 4.64 (br. s, 1 H, 3'-H), 6.38 (br. s, 1 H, 2'-H), 7.75 (s, 1 H, 5-H), 13.65 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 29.48 (t), 31.49 (t), 55.97 (q, OMe), 86.26 (d, C-3'), 127.27 (d, C-2'), 130.02 (s, C-1'), 136.80 (br. d, C-5), 142.61 (br. s, C-4). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 165 (2) [M^+], 133 (100), 78 (67).

8.4.19 Synthese von 3-Azido-1-ethinyl-cyclohexen (100)

0.60 g (4.3 mmol) 3-Chlor-1-ethinyl-cyclohexen **99** [38] wurden bei Raumtemperatur in eine Lösung aus 0.83 g (13 mmol) Natriumazid und 50 ml Dimethylsulfoxid getropft. Die weitere Reaktion wurde wie in **8.2.8** beschrieben durchgeführt. Durch Umkondensation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr erhielt man 0.58 g (3.9 mmol, 92%) von **100** als farbloses, flüssiges Kondensat.

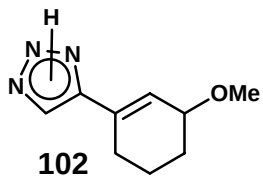


100

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm^{-1} (C≡CH), 2091 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.64 (m, 2 H), 1.85 (m, 2 H,), 2.26 (m, 2 H, 6-H), 2.93 (s, 1 H, 2'-H), 3.95 (br. s, 1 H, 3-H), 6.12 (br. s, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 19.09 (t), 27.60 (t), 28.88 (t), 55.82 (d, C-3), 77.29 (d, C-2'), 83.55 (s, C-1'), 128.10 (s, C-1), 132.00 (d, C-2).

8.4.20 Synthese von 4-(3-Methoxycyclohex-1-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol (102)

0.30 g (2.0 mmol) 3-Azido-1-ethinyl-cyclohexen **100** wurden mit 70 ml Methanol entsprechend Vorschrift **8.2.7** umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug jedoch drei Tage. Es verblieben 0.30 g (1.7 mmol, 82%) von **102** als zähes, gelbes Öl.



102

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.69 (m, 2 H), 1.88 (m, 2 H), 2.42 (m, 2 H, 6'-H), 3.42 (s, 3 H, OMe), 3.94 (m, 1 H,

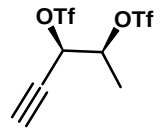
3'-H), 6.45 (m, 1 H, 2'-H), 7.71 (s, 1 H, 5-H), 12.50 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 19.06 (t), 26.40 (t), 27.55 (t), 55.98 (q, OMe), 74.58 (d, C-3'), 125.32 (d, C-2'), 130.57 (br. s), 132.01 (br. d, C-5) (Signale für C-4 und C-1' fallen vermutlich bei δ = 130.57 zusammen). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 179 (100) [M^+], 164 (91), 136 (88).

8.4.21 Synthese von Bis(trifluormethansulfonsäure)-1-ethinyl-2-methylethan-1,2-diylester (104a)

0.17 g (1.7 mmol) Pent-4-in-2,3-diol **103a** [13] (*anti*/*syn* = 1/2) wurden in 3 ml trockenem Chloroform gelöst. Man gab 0.14 g (1.7 mmol) Pyridin zu. Nachdem die Reaktionsmischung auf 0°C abgekühlt war, wurden 1.2 g (4.25 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid langsam zugetropft. Es entstand zunächst ein gelber Niederschlag, der sich während der Reaktion wieder auflöste. Es wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelbraune Lösung filtrierte man über Kieselgel. Das Chloroform wurde am Rotationsverdampfer in der Kälte entfernt. 0.36 g (0.99 mmol, 58%) des Produktes **104a** (*anti*/*syn* = 1/2) konnten als farbloses Öl erhalten werden.

Durch HPLC (Normalphase, Et_2O/*n*-Hexan = 1/1, Fluß: 7.5 ml/min) konnte bei t_R = 11.25 min ***syn*-104a** von ***anti*-104a** (t_R = 12.5 min) isoliert werden.

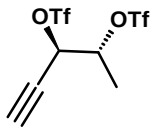
anti-Bis(trifluormethansulfonsäure)-1-ethinyl-2-methylethan-1,2-diylester ***anti*-104a:**



***anti*-104a**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.69 (d, ^3J = 6.5 Hz, 3 H, Me), 2.98 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 2'-H), 5.16 (qd, ^3J = 6.5 Hz, ^3J = 2.7 Hz, 1 H, 2-H), 5.51 (t, J = 2.7 Hz, 1 H, 1-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.76 (q, Me), 72.16 (s, C-1'), 76.14 (d, C-2'), 81.90 (d), 83.02 (d), 118.22 (q, J_{CF} = 323 Hz, CF_3), 118.29 (q, J_{CF} = 323 Hz, CF_3).

syn-Bis(trifluormethansulfonsäure)-1-ethinyl-2-methylethan-1,2-diylester ***syn*-104a:**



***syn*-104a**

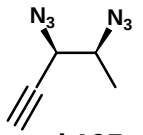
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.69 (d, ^3J = 6.5 Hz, 3 H, Me), 2.99 (d, ^4J = 2.1 Hz, 1 H, 2'-H), 5.16 (quint, J = 6.5 Hz, 1 H, 2-H), 5.51 (dd, ^3J = 6.5 Hz, ^4J = 2.1 Hz, 1 H, 1-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 17.16 (q, Me), 72.61 (s, C-1'), 75.85 (d, C-2'), 81.88 (d), 82.64 (d), 118.18 (q, J_{CF} = 323 Hz, CF_3), 118.22 (q, J_{CF} = 323 Hz, CF_3).

für Mischung ***syn*-/*anti*-104a**: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 3303 cm^{-1}(C≡CH), 2138 (C≡C), 1423 (R–SO_2–R), 1208–1245 (CF_3).

8.4.22 Synthese von 3,4-Diazidopent-1-in (105a)

1.0 g (2.9 mmol) ***syn*-/*anti*-104a** im Verhältnis 2/1 wurden mit 0.52 g (8.0 mmol) Natriumazid in 50 ml Methanol und 5 ml Wasser analog **8.2.8** umgesetzt. Es verblieben 0.30 g (2.0 mmol, 69%) von ***syn*-/*anti*-105a** (2/1) als hellgelbe Flüssigkeit.
Die analoge Umsetzung von 50 mg (0.14 mmol) ***syn*-104a** lieferte 6.0 mg (0.040 mmol, 29%) ***syn*-105a**. Aus 0.13 g (0.36 mmol) ***anti*-104a** konnten 20 mg (0.13 mmol, 37%) von ***anti*-105a** dargestellt werden.

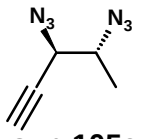
anti-3,4-Diazidopent-1-in ***anti*-105a**:



***anti*-105a**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.38 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3 H, 5-H), 2.69 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1 H, 1-H), 3.62 (qd, ^3J = 6.6 Hz, ^3J = 4.3 Hz, 1 H, 4-H), 4.12 (dd, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 2.3 Hz, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.41 (q, C-5), 56.54 (d), 59.59 (d), 75.37 (s, C-2), 77.55 (d, C-1).

syn-3,4-Diazidopent-1-in ***syn*-105a**:



***syn*-105a**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.38 (d, ^3J = 6.7 Hz, 3 H, 5-H), 2.69 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1 H, 1-H), 3.62 (qd, ^3J = 6.7 Hz, ^3J = 5.8 Hz, 1 H, 4-H), 4.10 (dd, ^3J = 5.8 Hz, ^4J = 2.3 Hz, 1 H, 3-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.63 (q, C-5), 56.83 (d), 59.54 (d), 75.83 (s, C-2), 77.42 (d, C-1).

für Mischung ***syn*-/*anti*-105a**: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1}(C≡CH), 2112 (N_3).

8.4.23 Thermolyse von 3,4-Diazidopent-1-in (105a) in $CDCl_3$

6.0 mg (0.04 mmol) des Azids ***syn*-105a** wurden in $CDCl_3$ gelöst. Als Standard wurde das Signal des enthaltenen Schliffetts verwendet. Man ging weiter wie in **8.4.2** beschrieben vor, thermolysierte jedoch bei einer Temperatur von 60°C. Nach 20.5 Stunden Thermolysezeit wurde eine Konzentration an ***trans*-119a** von 28% erreicht. Die Verbindung ***cis*-119a** war zu 19% in der Lösung enthalten.
Mit 20.0 mg (0.13 mmol) ***anti*-105a** wurde genauso verfahren. Die Thermolysezeit betrug 15.75 Stunden. Man erhielt 49% von ***trans*-119a**. Der Anteil an ***cis*-119a** war kleiner als 3%.

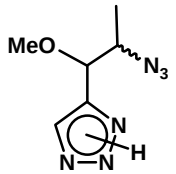
8.4.24 Thermolyse von 3,4-Diazidopent-1-in (105a) in CD_3OD

6.0 mg (0.040 mmol) ***syn*-105a** wurden in CD_3OD gelöst. Das NMR-Röhrchen wurde unter Vakuum abgeschmolzen und 18 Stunden bei 60°C thermolysiert. In bestimmten Zeitabständen wurden ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen, und es wurde die Zusammensetzung des

Produktgemischs bestimmt. Als interner Standard diente das enthaltene Signal von $CHCl_3$. Man detektierte 74% des Triazols **113a**, 22% von ***trans*-119a** und ca. 10% von ***cis*-119a**. Integrationsfehler führten dazu, daß die Gesamtausbeute 100% übersteigt.
Die analoge Thermolyse von 3.0 mg (0.02 mmol) ***anti*-105a** führten nach 18stündiger Erwärmung zu 36% **113a** und 29% ***trans*-119a**.

8.4.25 Synthese von 4-(2-Azido-1-methoxypropyl)-1*H*-1,2,3-triazol (113a)

20.0 mg (0.133 mmol) 3,4-Diazidopent-1-in **105a** (*syn*/*anti* = 2/1) wurden in 10 ml Methanol zwei Tage bei 60°C gerührt und wie in **8.2.7** beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 15.0 mg (0.0737 mmol, 60%) von **113a** als braunes Öl. Das Triazol **113a** lag im Diastereomerenverhältnis 1/1.5 vor. Eine Zuordnung von ***syn*-113a** und ***anti*-113a** erfolgte nicht.



113a

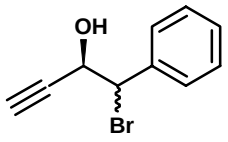
Hauptbestandteil: **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.19 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3 H, 3'-H), 3.34 (s, 3 H, OMe), 3.78 (quint, J = 6.6 Hz, 1 H, 2'-H), 4.43 (d, ^3J = 6.3 Hz, 1 H, 1'-H), 7.78 (s, 1 H, 5-H), 13.03 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.80 (q, C-3'), 57.63 (q, OMe), 60.35 (d, C-2'), 79.71 (d, C-1'), 130.68 (br. d, C-5), 145.09 (br. s, C-4).
Nebenbestandteil: **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.19 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3 H, 3'-H), 3.34 (s, 3 H, OMe), 3.89 (qd, ^3J = 6.6 Hz, ^3J = 4.4 Hz, 1 H, 2'-H), 4.52 (d, ^3J = 4.4 Hz, 1 H, 1'-H), 7.80 (s, 1 H, 5-H), 13.03 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 15.06 (q, C-3'), 57.53 (q, OMe), 60.08 (d, C-2'), 79.18 (d, C-1'), 130.68 (br. d, C-5), 144.23 (br. s, C-4).
Für Gemisch beider Isomere: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 3439 cm^{-1}(NH), 2115 (N_3).

8.4.26 Synthese von 1-Brom-1-phenylbut-3-in-2-ol (108b)

1.49 g (62.1 mmol) Magnesiumspäne wurden in einem 3-Hals-Kolben vorgelegt und mit einem kleinen Teil von insgesamt 7.10 g (65.1 mmol) Ethylbromid versetzt. Nun wurden 50 ml abs. THF zugegeben, und es wurde das restliche Ethylbromid zugetropft. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Reaktionsmischung 15 Minuten unter Rückfluß gehalten, so daß alles Magnesium aufgebraucht war. Währenddessen wurden in einem zweiten Kolben 30 ml abs. THF auf 0°C abgekühlt. Man leitete 30 Minuten lang einen Acetylenstrom durch das Lösungsmittel. Die Ethylmagnesiumbromid-Lösung wurde nun bei laufendem Acetylenstrom zugetropft. Die Acetyleneinleitung wurde beendet, und man rührte die Reaktionsmischung noch weitere 30 Minuten bei 0°C. Es wurden 11.9 g (59.8 mmol) 2-Brom-2-phenyl-ethanal [81] gelöst in 20 ml abs. THF bei 0°C zur Grignardverbindung zugetropft. Die Lösung färbte sich dabei

gelbbraun. Man rührte die Reaktionsmischung über Nacht ohne weitere Kühlung. Danach wurde wieder auf 0°C abgekühlt, und man versetzte das Gemisch mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung. Nachdem man dreimal mit Diethylether extrahiert hatte, wusch man die organischen Phasen dreimal mit Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Die Lösungsmittel wurden zunächst am Rotationsverdampfer, danach im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Es entstanden 10.8 g (48.0 mmol, 80%) der Verbindung **108b** als braunes, zähes Öl. Das Verhältnis der beiden Isomeren ***syn*-108b** und ***anti*-108b** betrug 1/1.

für ***syn*-108b** und ***anti*-108b:**



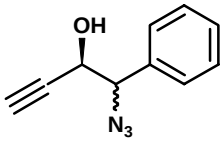
108b

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3567 cm^{-1} (OH), 3306 (C≡CH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.48 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 2.60 (d, ^4J = 2.0 Hz, 1 H, 4-H), 2.65 (br. s, 2 H, 2 x OH), 4.70 (dd, ^3J = 5.2 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1 H, 2-H), 4.76 (dd, ^3J = 6.6 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 2-H), 5.05 (d, ^3J = 6.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.09 (d, ^3J = 5.2 Hz, 1 H, 1-H), 7.16–7.65 (m, 10 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 57.83 (d, C-1), 58.33 (d, C-1), 66.48 (d, C-2), 66.86 (d, C-2), 75.50 (d, C-4), 75.78 (d, C-4), 80.50 (s, C-3), 80.92 (s, C-3), 128.46 (d), 128.48 (d), 128.56 (d), 128.62 (d), 128.94 (d), 128.99 (d), 136.59 (s), 137.26 (s).

8.4.27 Synthese von 1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol (109b)

2.90 g (12.9 mmol) 1-Brom-1-phenylbut-3-in-2-ol **108b** (*syn*/*anti* = 1/1) wurden in 10 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 1.70 g (26.15 mmol) Natriumazid, gelöst in 30 ml Dimethylsulfoxid, versetzt. Es wurde analog **8.2.8** gearbeitet. Als Produkt erhielt man 2.20 g (11.8 mmol, 91%) der Verbindung **109b** (*syn*/*anti* = 1/1) als braunes, zähes Öl.

für ***syn*-109b** und ***anti*-109b:**



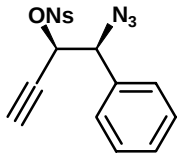
109b

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3625 cm^{-1} (OH), 3306 (C≡CH), 2110 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.45 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 2.54 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.51 (dd, ^3J ≈ 6.7 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 2-H, teilweise verdeckt), 4.53 (dd, ^3J ≈ 4.9 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 2-H, teilweise verdeckt), 4.65 (d, ^3J = 6.7 Hz, 1 H, 1-H), 4.74 (d, ^3J = 4.9 Hz, 1 H, 1-H), 7.10–7.73 (m, 10 H) [Die Signale der OH-Gruppen konnten in $CDCl_3$ nicht detektiert werden. In d_6-DMSO wurden folgende δ-Werte ermittelt: 6.14 (br. s, 1 H, OH), 6.25 (br. s, 1 H, OH**)]**. – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 65.93 (d), 66.04 (d), 69.42 (d), 70.04 (d), 75.83 (d), 75.62 (d), 80.69 (s, C-3), 80.86 (s, C-3), 127.54 (d), 127.70 (d), 128.30 (d), 128.32 (d), 128.51 (d), 128.61 (d), 134.79 (s), 135.04 (s).

8.4.28 Synthese von 1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat (110b)

7.00 g (37.4 mmol) 1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol **109b** (Verhältnis *syn*/*anti* = 1/1) wurden in 30 ml trockenem Pyridin gelöst und auf –5°C abgekühlt. Es wurden 8.30 g (37.4 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid portionsweise zugegeben. Danach wurde drei Stunden bei 0°C gerührt. Man tropfte vorsichtig 5 ml Eiswasser zu und gab die Reaktionsmischung anschließend auf 50 ml Eiswasser. Es wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 15.0 g (40.3 mmol) Rohprodukt der Verbindung **110b** als braunes Öl (Verhältnis *syn*/*anti* = 1/1). Eine Reinigung konnte durch Flash-Chromatographie mit dem Laufmittel Chloroform erreicht werden. Man erhielt in der ersten Fraktion 8.34 g (22.4 mmol, 60%) von **110b** (*syn*/*anti* = 1/1) als oranges Öl. Die Trennung der beiden Diastereomeren erfolgte durch HPLC (Normalphase, Diethylether/*n*-Hexan = 1/3, Fluß: 7.5 ml/min). Aus 750 mg (2.01 mmol) von **110b** konnten bei t_R = 33 min 400 mg (1.07 mmol, 32% bezogen auf **109b**) des *anti*-Isomers als farbloser Feststoff erhalten werden. In einer zweiten Fraktion (t_R = 40 min) wurden 340 mg (0.913 mmol, 28% bezogen auf **109b**) von ***syn*-110b** als farbloser Feststoff isoliert.

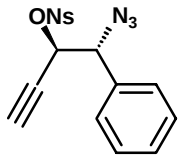
anti-1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat ***anti*-110b:**



***anti*-110b**

F_p = 86°C ($CHCl_3$). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.57 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.88 (d, ^3J = 5.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.25 (dd, ^3J = 5.6 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 2-H), 7.29–7.40 (m, 5 H), 7.96 (2 H, AA'BB'), 8.29 (2 H, AA'BB'). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 67.28 (d), 73.59 (d), 75.20 (s, C-3), 79.56 (d, *J* = 259 Hz, C-4), 124.18 (d), 127.71 (d), 128.81 (d), 129.25 (d), 129.40 (d), 133.27 (s), 141.78 (s), 150.65 (s).

syn-1-Azido-1-phenylbut-3-in-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat ***syn*-110b:**



***syn*-110b**

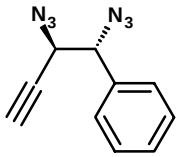
F_p = 81°C ($CHCl_3$). – **H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.46 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.78 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.26 (dd, ^3J = 7.6 Hz, ^3J = 2.2 Hz, 1 H, 2-H), 7.27–7.40 (m, 5 H), 8.09 (2 H, AA'BB'), 8.34 (2 H, AA'BB'). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 67.49 (d), 73.64 (d), 75.30 (s, C-3), 79.75 (d, *J* = 259 Hz, C-4), 124.17 (d), 127.83 (d), 128.80 (s), 129.34 (d), 129.48 (d), 133.25 (s), 141.94 (s), 150.70 (s).

für eine Mischung aus ***syn*-110b** und ***anti*-110b:**

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3303 cm^{-1} (C≡CH), 2112 (N_3), 1536 (aryl-NO_2), 1189 (aryl-NO_2).

8.4.29 Synthese von *syn*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol (*syn*-105b)

400 mg (1.07 mmol) der Verbindung ***anti*-110b** wurden in 3 ml Dimethylsulfoxid aufgenommen und mit 140 mg (2.15 mmol) Natriumazid versetzt. Man rührte 1.5 Stunden bei 30°C und arbeitete wie in **8.2.8** beschrieben auf. Man erhielt 140 mg (0.660 mmol, 61%) der Verbindung *syn*-**105b** als hellgelbes Öl.

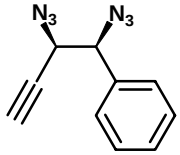


***syn*-105b**

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1} (C≡CH), 2112 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.60 (d, ^4J = 2.4 Hz, 1 H, 4'-H), 4.28 (dd, ^3J = 6.8 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 1 H, 2'-H), 4.66 (d, ^3J = 6.8 Hz, 1 H, 1'-H), 7.40 (m, 5 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 56.98 (d, C-2'), 68.17 (d, C-1'), 75.78 (s, C-3'), 77.89 (d, C-4'), 127.75 (d), 128.70 (d), 129.23 (d, C-4), 134.81 (s, C-1).

8.4.30 Synthese von *anti*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol (*anti*-105b)

0.36 g (0.97 mmol) der Verbindung ***syn*-110b** wurden in 2 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Man gab 0.12 mg (1.8 mmol) Natriumazid zu und rührte die Reaktionsmischung 1.5 Stunden bei 30°C. Die Aufarbeitung wurde analog **8.2.8** durchgeführt. Es verblieben 0.14 g (0.66 mmol, 68%) der Verbindung ***anti*-105b** als hellgelbes Öl.



***anti*-105b**

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1} (C≡CH), 2107 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.70 (d, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 4'-H, 4.27 (dd, ^3J = 5.2 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 2'-H), 4.69 (d, ^3J = 5.2 Hz, 1 H, 1'-H), 7.40 (m, 5 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 57.15 (d, C-2'), 68.08 (d, C-1'), 75.30 (s, C-3'), 78.11 (d, C-4'), 127.52 (d), 128.77 (d), 129.19 (d, C-4), 134.73 (s, C-1).

8.4.31 Thermolyse von *syn*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol (*syn*-105b)

In Analogie zur Vorschrift **8.4.2** wurden in einem NMR-Röhrchen 15 mg (0.07 mmol) des Diazids ***syn*-105b** in 0.5 ml $CDCl_3$ gelöst und bei 60°C thermolysiert. Das Röhrchen wurde aber nicht abgeschmolzen. Als interner Standard wurde das enthaltene Schliffettsignal verwendet. Nach 25.75 Stunden wurden 55% ***trans*-119b** und 20% ***cis*-119b** gebildet. Bei weiterer Erwärmung auf 60°C (3 Tage) veränderte sich das Verhältnis ***trans*-119b**/***cis*-119b** nicht.

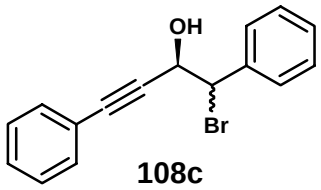
8.4.32 Thermolyse von *anti*-(1,2-Diazidobut-3-inyl)benzol (*anti*-105b)

In einem NMR-Röhrchen wurden 15 mg (0.07 mmol) des Diazids ***anti*-105b** in 0.5 ml $CDCl_3$ gelöst und analog **8.4.2**, jedoch bei 60°C, thermolysiert. Als interner Standard diente das enthaltene Schliffettsignal. Das Röhrchen wurde nicht abgeschmolzen. Bereits nach 7.75 Sunden hatte sich ***anti*-105b** zu ***trans*-119b** (78%) umgesetzt.

8.4.33 Synthese von 1-Brom-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol (108c)

In Analogie zur Vorschrift **8.4.26** wurden 0.75 g (31.2 mmol) Magnesiumspäne, 3.55 g (32.5 mmol) Etylbromid und 3.10 g (30.4 mmol) Phenylacetylen umgesetzt. Nachdem eine Lösung von 5.97 g (30.0 mmol) 2-Brom-2-phenyl-ethanal [81] zugetropft worden war, rührte man jedoch nur 2 Stunden. Man erhielt 7.31 g (24.3 mmol, 81%) oranges Öl der Verbindung **108c** (Isomerenverhältnis 1/1.6).

für beide Isomere:



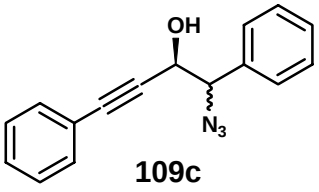
108c

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3565 cm^{-1} (OH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.37 (br. s, 1 H, OH), 3.46 (br. s, 1 H, OH), 4.91 (d, ^3J = 5 Hz, 1 H), 4.98 (d, ^3J = 7 Hz, 1 H), 5.13 (d, ^3J = 7 Hz, 1 H), 5.19 (d, ^3J = 5 Hz, 1 H), 7.11–7.65 (m, 20 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 58.56 (d), 58.67 (d), 67.29 (d), 67.42 (d), 85.97 (s), 86.40 (s), 87.16 (s), 87.18 (s), 121.69 (s), 121.82 (s), 128.09 (d), 128.14 (d), 128.17 (d), 128.31 (d), 128.33 (d), 128.59 (d), 128.63 (d), 128.66 (d), 131.47 (d), 131.59 (d), 136.82 (s), 137.47 (s) (zwei CH Signale liegen im Phenyl-Bereich verdeckt).

8.4.34 Synthese von 1-Azido-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol (109c)

6.0 g (20 mmol) Bromalkohol **108c** (Isomerenverhältnis 1/1.6) wurden in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst und zu einer Mischung aus 2.6 g (40 mmol) Natriumazid und 10 ml Dimethylsulfoxid gegeben. Die weitere Reaktion wurde wie in **8.2.8** beschrieben durchgeführt. Es entstanden 4.7 g (18 mmol, 90%) Azidoalkohol **109c** (Isomerenverhältnis 1/1.6) als orangebraunes Öl.

für beide Isomere:



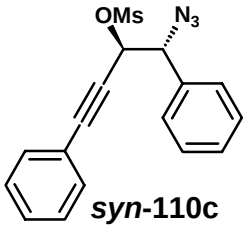
109c

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3585 cm^{-1} (OH), 2109 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.78 (br. s, 1 H, OH), 2.88 (br. s, 1 H, OH), 4.74–4.80 (verdeckt,

3 H), 4.81 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1 H), 7.14–7.88 (m, 20 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 66.79 (d), 66.84 (d), 69.82 (d), 70.43 (d), 85.85 (s), 86.06 (s), 87.39 (s), 87.54 (s), 121.77 (s), 121.84 (s), 127.75 (d), 127.81 (d), 128.15 (d), 128.19 (d), 128.48 (d), 128.53 (d), 128.63 (d), 128.67 (d), 128.76 (d), 128.79 (d), 131.49 (d), 131.60 (d), 135.06 (s), 135.40 (s).

8.4.35 Synthese von 1-Azido-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol-methansulfonat (110c)

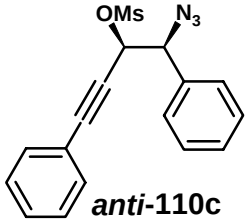
2.98 g (11.3 mmol) Azidoalkohol **109c** (Isomerenverhältnis 1/1.6) wurden in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und analog Vorschrift **8.3.4** mit 2.28 g (22.6 mmol) Triethylamin und 1.95 g (17.0 mmol) Methansulfonsäurechlorid zur Reaktion gebracht. Es verblieben 3.79 g (11.1 mmol, 98%) des Rohproduktes **110c** (Isomerenverhältnis 1/1.5) als braunes Öl. Durch Flash-Chromatographie (Et_2O/*n*-Hexan = 1/4) konnten 1.93 g (5.65 mmol, 50%) des gereinigten Produktes **110c** (Isomerenverhältnis 1/1.2) erhalten werden. Die Trennung der Diastereomeren erfolgte durch HPLC (Normalphase, Et_2O/*n*-Hexan = 1/4, Fluß: 7 ml/min). Beim Einsatz von 500 mg (1.47 mmol) des Gemisches konnten bei t_R = 43.2 min 100 mg (0.293 mmol, 10% bezogen auf **109c**) von ***syn*-110c** und bei t_R = 44.8 min 105 mg (0.308 mmol, 11% bezogen auf **109c**) ***anti*-110c** als gelbe Öle erhalten werden.



***syn*-110c**

syn-1-Azido-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol-methansulfonat ***syn*-110c**:
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.15 (s, 3 H, Me), 4.90 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H, 1-H), 5.49 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.19–7.49 (m, 10 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 39.31 (q, Me), 67.95 (d), 73.91 (d), 81.31 (s), 90.94 (s), 120.64 (s), 127.99 (d), 128.36 (d), 128.73 (d), 129.37 (d), 129.49 (d), 131.67 (d), 134.00 (s).

anti-1-Azido-1,4-diphenylbut-3-in-2-ol-methansulfonat ***anti*-110c**:
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.04 (s, 3 H, Me), 5.00 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1 H, 1-H), 5.54 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1 H, 2-H), 7.26–7.51 (m, 10 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 39.18 (q, Me), 67.72 (d), 73.94 (d), 80.93 (s), 90.81 (s), 120.72 (s), 127.82 (d), 128.41 (d), 128.74 (d), 129.28 (d), 129.56 (d), 131.86 (d), 133.89 (s).



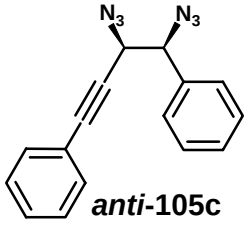
***anti*-110c**

für Gemisch ***syn*-110c**/***anti*-110c**: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 2111 cm^{-1} (N_3).

8.4.36 Synthese von *anti*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in (*anti*-105c)

76 mg (0.22 mmol) Mesylat ***syn*-110c** wurden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 30 mg (0.46 mmol) Natriumazid 22.5 Stunden bei 30°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde wie in

8.2.8 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 45 mg (0.16 mmol, 70%) der Verbindung ***anti*-105c** als hellgelbes Öl.

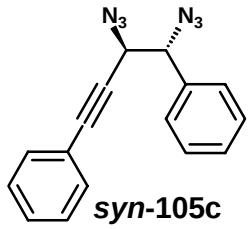


***anti*-105c**

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2107 cm^{-1} (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 4.51 (d, ^3J = 5.3 Hz, 1 H), 4.76 (d, ^3J = 5.3 Hz, 1 H), 7.04–7.69 (m, 10 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 58.09 (d, C-3), 68.51 (d, C-4), 80.48 (s), 90.08 (s), 121.35 (s), 127.61 (d), 128.36 (d), 128.72 (d), 129.13 (d, 2 x CH), 131.96 (d), 135.12 (s).

8.4.37 Synthese von *syn*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in (*syn*-105c)

0.109 g (0.320 mmol) Mesylat ***anti*-110c** wurden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 30.0 mg (0.461 mmol) Natriumazid versetzt. Man rührte 47 Stunden bei 30°C und arbeitete die Reaktionsmischung wie in **8.2.8** beschrieben auf. Man erhielt 62.0 mg (0.215 mmol, 67%) der Verbindung ***syn*-105c** als hellgelbes Öl.



***syn*-105c**

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2108 cm^{-1} (N_3). **– ^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 4.52 (d, ^3J = 6.7 Hz, 1 H), 4.76 (d, ^3J = 6.7 Hz, 1 H), 7.17–7.70 (m, 10 H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 58.05 (d, C-3), 68.57 (d, C-4), 80.98 (s), 89.86 (s), 121.22 (s), 127.74 (d), 128.30 (d), 128.60 (d), 129.07 (d), 129.10 (d), 131.79 (d), 135.18 (s).

8.4.38 Thermolyse von *anti*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in (*anti*-105c)

10.0 mg (0.0347 mmol) des Diazids ***anti*-105c** wurden in 3 ml Methanol drei Tage bei 60°C gerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 8.0 mg eines braunen Öls, in dem 7.6 mg (0.024 mmol, 69%) des Triazols **113c** (Isomerenverhältnis 1/6.8) und 0.4 mg (0.0031 mmol, 9%) Zimtnitril ***trans*-119c** enthalten waren. Die Bildung von Benzonitril wurde beim Berechnen der Ausbeuten aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum nicht berücksichtigt, da die Signale im Phenylbereich nicht eindeutig zuzuordnen waren.

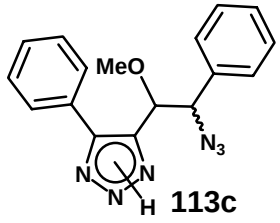
8.4.39 Thermolyse von *syn*-3,4 Diazido-1,4-diphenylbut-1-in (*syn*-105c)

Die Umsetzung erfolgte genau wie in **8.4.38** beschrieben. Beim Einsatz von 49 mg (0.17 mmol) ***syn*-105c** erhielt man 41.0 mg braunes Öl, welches aus 39 mg (0.120 mmol, 71%) Triazol **113c**

(Isomerenverhältnis 1/5.2) und 2 mg (0.015 mmol, 9%) Zimtnitril ***trans*-119c** bestand. Die Berechnung der Ausbeuten erfolgte mit den gleichen Einschränkungen wie bei **8.4.38**.

8.4.40 Synthese von 5-(2-Azido-2-phenyl-1-methoxyethyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazol (113c)

235 mg (0.815 mmol) des Diazids **105c** (*syn*/*anti* ≈ 1/1) wurden in 10 ml Methanol 40 Stunden bei 70°C gerührt. Es wurden 100 ml einer 10%igen, wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben. Man wusch die wäßrige Phase zweimal mit Diethylether und neutralisierte anschließend mit halbkonzentrierter Salzsäure. Das Produkt wurde durch dreimalige Extraktion mit Diethylether in die organische Phase überführt. Nachdem man über Magnesiumsulfat getrocknet hatte, entfernte man die Lösungsmittel im Vakuum. Es verblieben 150 mg (0.468 mmol, 57%) von **113c** (Isomerenverhältnis 1/6) als orangebraunes Öl.

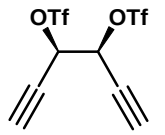


113c

Hauptisomer: **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.38 (s, 3 H, OMe), 4.84 (d, ^3J = 9.4 Hz, 1 H), 4.98 (d, ^3J = 9.4 Hz, 1 H), 6.84–7.70 (m, 10 H), 13.58 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 57.07 (q, OMe), 67.91 (d), 79.40 (d), 127.50 (d), 128.40 (d), 128.41 (d), 128.74 (d), 129.10 (d), 131.31 (s), 132.25 (s), 135.62 (d), 139.41 (br. s), 144.98 (br. s).
Nebenisomer: **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.38 (s, 3 H, OMe), 4.74 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 5.02 (d, ^3J = 7.4 Hz, 1 H), 6.84–7.70 (m, 10 H), 13.58 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig).
für beide Isomere: **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 3433 cm^{-1} (NH), 2108 (N_3).

8.4.41 Synthese von *meso*-Bis(trifluormethansulfonsäure)-1,2-diethinylethan-1,2-diylester (*meso*-104d)

0.25 g (2.3 mmol) *meso*-Hexa-1,5-diin-3,4-diol ***meso*-103d** [43] wurden in 3 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert und mit 0.18 g (2.3 mmol, 183 µl) Pyridin versetzt. Zu dieser Lösung wurden bei 0°C 1.95 g (6.9 mmol, 1.13 ml) Trifluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Nach vier Tagen Reaktionszeit (bei Raumtemperatur) war das Diol vollständig zum Bistriflat abreagiert. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei dunkelbraun. Das Produkt wurde über Kieselgel mit dem Laufmittel Chloroform filtriert. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer in der Kälte entfernt. Man erhielt 0.74 g (2.0 mmol, 87%) von **104d** (*meso*/*rac* = 9/1) als farbloses Öl.
Die reine *meso*-Verbindung kristallisierte nach zwei Wochen bei –22°C als lange, farblose Nadeln aus dem Lösungsmittelgemisch Diethylether/*n*-Hexan aus.



***meso*-104d**

F_p = 44°C (Et_2O/*n*-Hexan). – **^{1}H-NMR (CD_2Cl_2):** δ = 3.15 (AA'XX', 2 H, 2'-H), 5.69 (AA'XX', 2 H, 1/2-H). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.00 (AA'XX', 2 H, 2'-H), 5.51 (AA'XX', 2 H, 1/2-H). – **^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):** δ = 71.51 (s, C-1'), 75.24 (d, J_{CH} = 143 Hz, C-1/2), 82.78 (d, J_{CH} = 260 Hz, C-2'), 118.76 (q, J_{CF} = 316 Hz, CF_3). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ =71.37 (s, C-1'), 74.19 (d, C-1/2), 82.06 (d, C-2'), 118.25 (q, J_{CF} = 315 Hz, CF_3).

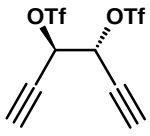
für ein Gemisch aus ***meso*-104d** und ***rac*-104d**:

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3303 cm^{-1} (C≡CH), 2141 (C≡C), 1428 (R-SO_2-OR), 1140 (R-SO_2-OR).

8.4.42 Synthese von *rac*-Bis(trifluormethansulfonsäure)-1,2-diethinylethan-1,2-diylester (*rac*-104d)

1.10 g (9.99 mmol) eines Gemisches aus ***rac*-103d** und ***meso*-103d** [42] im Verhältnis 3/1 wurden in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, mit 0.790 g (10.0 mmol, 806 µl) Pyridin versetzt und mit 7.05 g (25.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid analog **8.4.41** umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug jedoch nur zwei Tage. Man erhielt 2.98 g (7.96 mmol, 80%) von ***rac*-104d** und ***meso*-104d** im Verhältnis 3/1 als farbloses Öl.

300 mg (0.802 mmol) des Gemisches wurden durch Flash-Chromatographie mit dem Laufmittelgemisch Diethylether/*n*-Hexan = 1/1 getrennt. Als erste Fraktion erhielt man 50.0 mg (0.134 mmol, 13% bezogen auf **103d**) ***rac*-104d** als farbloses Öl. Weitere 210 mg (0.561 mmol, 56% bezogen auf **103d**) von ***rac*-104d** und ***meso*-104d** im Verhältnis 2/1 konnten in einer zweiten Fraktion erhalten werden.



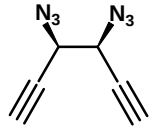
***rac*-104d**

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.17 (AA'XX', 2 H, 2'-H), 5.64 (AA'XX', 2 H, 1/2-H). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.02 (AA'XX', 2 H, 2'-H), 5.51 (AA'XX', 2 H, 1/2-H). – **^{13}C-NMR (CD_2Cl_2):** δ = 71.87 (s, C-1'), 75.30 (d, J_{CH} = 143 Hz, C-1/2), 83.07 (d, J_{CH} = 260 Hz, C-2'), 119.51 (q, J_{CF} = 316 Hz, CF_3). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 71.70 (s, C-1'), 74.15 (d, C-1/2), 82.32 (d, C-2'), 118.07 (q, J_{CF} = 315 Hz, CF_3).

8.4.43 Synthese von *meso*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin (*meso*-105d)

0.32 g (0.86 mmol) des Bistriflats ***meso*-104d** wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung aus 0.22 g (3.4 mmol) Natriumazid und 1 ml Wasser versetzt. Man rührte fünf Minuten bei Raumtemperatur und versetzte die Reaktionsmischung mit 5 ml Wasser. Anschließend wurde zweimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden zweimal mit Wasser

gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde am Rotationsverdampfer in der Kälte von Lösungsmitteln befreit. Es verblieben 80 mg (0.50 mmol, 58%) der Verbindung ***meso*-105d** als hellgelbes Öl.

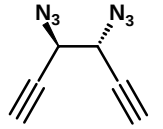


***meso*-105d**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.73 (AA'XX', 2 H, 1/6-H), 4.19 (AA'XX', 2 H, 3/4-H). –
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 55.71 (d, C-3/4), 74.34 (s, C-2/5), 78.15 (d, C-1/6).
für Mischung aus ***meso*-105d** und ***rac*-105d**:
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1} (C≡CH), 2121 (N_3).

8.4.44 Synthese von *rac*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin (*rac*-105d)

80.0 mg (0.214 mmol) des Bistriflats ***rac*-104d** wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung aus 31.0 mg (0.633 mmol) Lithiumazid und 5 ml Methanol versetzt. Man arbeitete weiter wie in **8.4.43** beschrieben. Es verblieben 11.7 mg (0.0731 mmol, 34%) der Verbindung ***rac*-105d** als hellgelbes Öl.



***rac*-105d**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.73 (AA'XX', 2 H, 1/6-H), 4.19 (AA'XX', 2 H, 3/4-H). –
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 55.25 (d, C-3/4), 74.73 (s, C-2/5), 78.01 (d, C-1/6).

8.4.45 Thermolyse von *meso*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin (*meso*-105d)

In einem NMR-Röhrchen wurden 20.0 mg (0.125 mmol) des Diazids ***meso*-105d** in $CDCl_3$ gelöst und mit 3.9 mg Dimethylsulfoxid (gelöst in 300 µl $CDCl_3$) als internen Standard versetzt. Man arbeitete analog **8.4.2**. Die Thermolyse erfolgte insgesamt 18 Stunden bei einer Temperatur von 60°C. Es waren 4% des Eduktes ***meso*-105d**, 22% von ***trans*-119d**, 4% von ***cis*-119d** sowie HCN im ^{1}H-NMR-Spektrum nachweisbar.

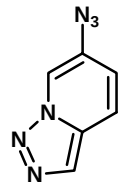
8.4.46 Thermolyse von *rac*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin (*rac*-105d)

In einem NMR-Röhrchen wurden 11.7 mg (0.0731 mmol) des Diazids ***rac*-105d** in $CDCl_3$ gelöst und mit 1.0 mg Dimethylsulfoxid (gelöst in 50 µl $CDCl_3$) als internen Standard versetzt. Die Thermolyse erfolgte analog **8.4.2**, aber bei einer Temperatur von 60°C. Nach einer Thermolysezeit von 36 Stunden waren 3% des Eduktes ***rac*-105d**, 21% ***trans*-119d**, 4% ***cis*-119d** sowie 65% 6-Azido-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin **120** enthalten.

8.4.47 Synthese von 6-Azido-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin (120)

0.17 g (1.1 mmol) 3,4-Diazidohexa-1,5-diin **105d** (***rac*-105d**/***meso*-105d** = 3/1) wurden in 5 ml Chloroform gelöst und 41 Stunden bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Nitril **119d** wurde durch Umkondensation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr entfernt. Als Rückstand erhielt man 80 mg (0.50 mmol, 47% bezogen auf **105d**, 63% bezogen auf ***rac*-105d**) der Verbindung **120** als hellbraunen Feststoff. Das farblose Kondensat enthielt 20 mg (0.26 mmol, 24%) der Verbindung **119d** (Verhältnis *trans*/*cis* = 4/1).

F_p = 115°C ($CHCl_3$). – **IR ($CDCl_3$):** $\tilde{\nu}$ = 2117 cm^{-1} (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 7.04 (dd, ^3J = 9.4 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, H-5), 7.73 (d, ^3J = 9.4 Hz, 1 H, H-4), 8.04 (br. s, 1 H, H-3), 8.49 (br. m, 1 H, H-7). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 114.60 (d), 118.51 (d), 119.45 (d), 126.14 (d), 131.09 (s), 131.47 (s).



120

Die Zuordnung der spektroskopischen Daten erfolgte durch den Vergleich mit 6-Bromo-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridin [62].

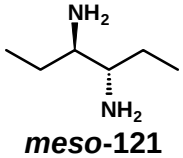
8.4.48 Katalytische Hydrierung von 3,4-Diazidohexa-1,5-diin (105d)

40 mg (0.25 mmol) der Verbindungen ***meso*-105d** und ***rac*-105d** im Verhältnis 1/3 wurden in 5 ml Ethanol gelöst und mit 8.0 mg (0.035 mmol) PtO_2 als Katalysator versetzt. Die Azide reagierten nach 24-stündigem Rühren unter Wasserstoffatmosphäre zu dem literaturbekannten [46] 3,4-Diaminohexan **121**. Der Katalysator wurde durch Filtrieren abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 28 mg (0.24 mmol, 96%) gelbes Öl von ***meso*-121** und ***rac*-121** im Verhältnis 1/3. In der Literatur werden keine spektroskopischen Daten angegeben.

Die Trennung der Diastereomeren erfolgte durch präparative Gaschromatographie (Säule: CW/KOH/1 m, Injektor-/Detektortemperatur: 80°C, Säulentemperatur: 60°C, Fluß: 250 ml/min Helium). Das Diamin ***rac*-121** wurde bei t_R = 20.4 min erhalten. Bei einer Retentionszeit t_R = 26.4 min erhielt man ***meso*-121**.

meso-3,4-Diaminohexan ***meso*-121**:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.94 (m, 6 H, 1/6-H), 1.21 (m, 2 H), 1.34 (br. s, 4 H, 2 × NH_2), 1.45 (m, 2 H), 2.52 (m, 2 H, 3/4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ =

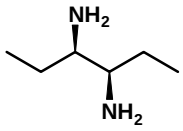


***meso*-121**

11.04 (q, C-1/6), 25.30 (t, C-2/5), 57.40 (d, C-3/4).

rac-3,4-Diaminohexan ***rac*-121**:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.93 (m, 6 H, 1/6-H), 1.31 (m, 2 H), 1.57 (m, 2 H), 1.66 (br. s, 4 H, 2 × NH_2), 2.52 (m, 2 H, 3/4-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 10.92 (q, C-1/6), 27.55 (t, C-2/5), 56.35 (d, C-3/4).

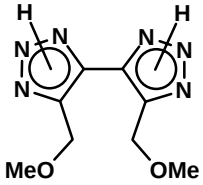


***rac*-121**

8.4.49 Synthese von 5,5'-Bismethoxymethyl-1*H*,1'*H*-[4,4']bi[1,2,3-triazolyl] (105f)

1.0 g (6.25 mmol) 1,6-Diazidohexa-2,4-diin **105e** [5] wurden in 80 ml Methanol aufgenommen und 17 Tage auf 60°C erwärmt. Das überschüssige Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, und man erhielt als Rohprodukt 1.21 g eines hellbraunen Feststoffs. Das Rohprodukt wurde in ca. 15 ml Methanol und 5 ml Wasser gelöst und durch die Zugabe von 20 ml Diethylether erneut ausgefällt. Der Feststoff wurde abgesaugt, mehrmals mit Methanol gespült und getrocknet. Man erhielt 0.71 g (3.2 mmol, 51%) von **105f** als hellbraunen, pulvrigen Feststoff.

F_p = 199°C ($MeOH/H_2O/Et_2O$). – **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 3163 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR (d_6-DMSO):** δ = 3.25 (s, 6 H, OMe), 4.74 (s, 4 H, CH_2), 7.40 (br. s, 2 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR (d_6-DMSO):** δ = 57.57 (q, OMe), 63.94 (t, C-1'), 136.66 (br. s), 141.44 (br. s). – $C_8H_{12}N_6O_2$ (224.20): ber. C 42.85, H 5.39, N 37.48; gef. C 42.97, H 5.01, N 36.53.



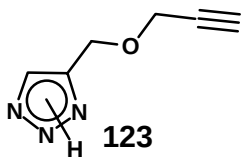
105f

8.5 Synthesen des 5. Kapitels

8.5.1 Synthese von 4-[(Prop-2-inyloxy)methyl]-1*H*-1,2,3-triazol (123)

1.20 g (10.1 mmol) 3-Bromprop-1-in **122** [63] wurden in 20 ml Dioxan gelöst und zu einer Lösung aus 1.30 g (20.0 mmol) Natriumazid und 20 ml Wasser gegeben. Man rührte über Nacht bei ca. 30°C. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und anschließend dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man teilte die etherische Phase aus Sicherheitsgründen in vier Portionen und engte diese in der Kälte am Rotationsverdampfer ein. Nachdem man jeweils 2.5 g (insgesamt 10.0 g, 178 mmol) Prop-2-in-1-ol zugegeben hatte, wurden die Mischungen wieder in einem Kolben vereinigt und mit 2.00 g (50.0 mmol) gepulvertem Natriumhydroxid versetzt. Man erwärmte die Reaktionsmischung 5 Tage auf 60°C.

Es wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und bei einem pH-Wert = 12 zweimal mit Diethylether gewaschen, um unerwünschte Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wusch man mit Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Leichtflüchtige Bestandteile wurden zunächst am Rotationsverdampfer, später im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verblieben 290 mg (2.11 mmol, 21% bezogen auf **122**) der Verbindung **123** als gelbes Öl.

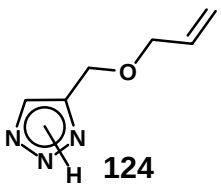


123

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3439 cm^{-1} (NH), 3302 (C≡CH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 2.49 (t, ^4J = 2.2 Hz, 1 H, 3"-H), 4.20 (d, ^4J = 2.2 Hz, 2 H, 1"-H), 4.77 (s, 2 H, 1'-H), 7.74 (br. s, 1 H, 5-H), 13.52 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 57.52 (t, C-1"), 62.26 (t, C-1'), 75.28 (d, C-3"), 78.98 (s, C-2"), 130.79 (br. d, C-5), 143.10 (br. s, C-4). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 137 (6) [M^+], 83 (57), 39 (100).

8.5.2 Synthese von 4-[(Prop-2-enyloxy)methyl]-1*H*-1,2,3-triazol (124)

0.42 g (3.5 mmol) 3-Bromprop-1-in **122** [63] wurden in 10 ml Dioxan gelöst und zu einer Lösung aus 0.45 g (6.9 mmol) Natriumazid und 10 ml Wasser gegeben. Man arbeitete analog zur Vorschrift **8.5.1**, versetzte jedoch mit insgesamt 8.0 g (0.14 mol) Prop-2-en-1-ol und 0.80 g (20 mmol) Natriumhydroxid. Man erhielt 0.12 g (0.86 mmol, 24% bezogen auf **122**) der Verbindung **124** als zähes, braunes Öl.



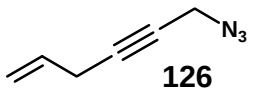
124

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 4.04 (d, ^3J = 6.0 Hz, 2 H, 1"-H), 4.65 (s, 2 H, 1'-H), 5.19 (d, $^3J_{cis}$ = 10.2 Hz, 1 H, 3"-H), 5.26 (d, $^3J_{trans}$ = 17.4 Hz, 1 H, 3"-H), 5.88 (ddt, $^3J_{trans}$ = 17.4 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.2 Hz, ^3J = 6.0 Hz, 1 H, 2"-H), 7.71 (br. s, 1 H, 5-H), 8.30 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 62.64 (t, C-1'), 71.31 (t, C-1"), 117.69 (t, C-3"), 130.22 (br. d, C-5), 133.79 (d, C-2"), 143.36 (br. s, C-4). – $C_6H_9N_3O$ (139.16): ber. C 51.79, H 6.52; gef. C 50.39, H 6.99.

8.5.3 Synthese von 6-Azidohex-1-en-4-in (126)

1.3 g (8.2 mmol) 6-Bromhex-1-en-4-in [49], [50] wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 1.1 g (17 mmol) Natriumazid und 50 ml Dimethylsulfoxid getropft. Anschließend wurde wie

in **8.2.8** verfahren. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkondensation bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur. Als hellgelbes, flüssiges Kondensat erhielt man 0.67 g (5.5 mmol, 68%) des Azids **126**.

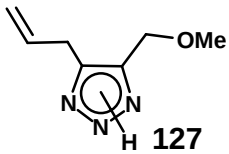


126

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 2129 cm^{-1} (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.04 (dt, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 2 H, 3-H), 3.93 (br. s, 2 H, 6-H), 5.14 (ddt, $^3J_{cis}$ = 10.0 Hz, ^2J = ^4J = 1.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.33 (ddt, $^3J_{trans}$ = 17.2 Hz, ^2J = ^4J = 1.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.81 (ddt, $^3J_{trans}$ = 17.2 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.0 Hz, ^3J = 5.1 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 22.89 (C-3), 40.22 (C-6), 74.32, 84.52, 116.25, 131.63 (Zuordnung anhand der Größe und chemischen Verschiebung der Signale).

8.5.4 Synthese von 4-Methoxymethyl-5-(prop-2-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol (127)

0.40 g (3.3 mmol) 6-Azidohex-1-en-4-in **126** wurden in 80 ml Methanol aufgenommen und analog **8.2.7** umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug jedoch drei Tage. Man erhielt 0.10 g (0.65 mmol, 20%) der Verbindung **127** als hellgelbes Öl.



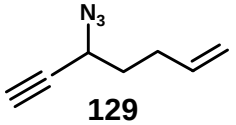
127

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.35 (s, 3 H, OMe), 3.51 (dt, ^3J = 6.5 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 2 H, 1''-H), 4.56 (s, 2 H, 1'-H), 5.09 (dt, $^3J_{cis}$ = 10.1 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, 3''-H), 5.11 (dt, $^3J_{trans}$ = 17.0 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H, 3''-H), 5.97 (ddt, $^3J_{trans}$ = 17.0 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.1 Hz, ^3J = 6.5 Hz, 1 H, 2''-H), 12.21 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 28.78 (t, C-1''), 58.08 (q, OMe), 64.56 (t, C-1'), 116.70 (t, C-3''), 133.92 (d, C-2''), 140.57 (br. s), 142.25 (br. s). – **GC-MS** (70 eV); m/z (%): 153 (3.5) [M^+], 121 (100), 93 (72), 66 (65).

8.5.5 Synthese von 5-Azidohept-1-en-6-in (129)

Die Verbindung wurde bereits in-situ hergestellt [51], jedoch nicht isoliert.

In Analogie zur Vorschrift **8.2.8** wurden 0.20 g (1.1 mmol) Hept-6-en-1-in-3-ol-methansulfonat **128** [51] mit 0.14 g (2.2 mmol) Natriumazid in 10 ml Dimethylsulfoxid umgesetzt. Durch Umkondensation bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr erhielt man 90 mg (0.66 mmol, 63%) des Azids **129** als farbloses Kondensat.



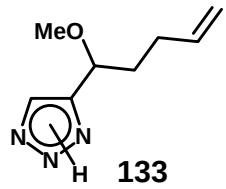
129

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3306 cm^{-1} (C≡CH), 2103 (N_3). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.69 (m, 2 H, 4-H), 2.20 (m, 2 H, 3-H), 2.58 (d, ^4J = 2.0 Hz, 1 H, 7-H), 4.09 (td, ^3J = 6.5 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1 H, 5-H), 5.02 (dm, $^3J_{cis}$ = 10.1 Hz, 1 H, 1-H),

5.06 (dm, $^3J_{trans}$ = 18.0 Hz, 1 H, 1-H), 5.76 (ddt, $^3J_{trans}$ = 18.0 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.1 Hz, ^3J = 6.5 Hz, 1 H, 2-H). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 29.94, 34.17, 51.97 (C-5), 75.07 (C-7), 79.07 (C-6), 115.90 (C-1), 136.40 (C-2) (Zuordnung anhand der Größe und chemischen Verschiebung der Signale).

8.5.6 Synthese von 4-(1-Methoxypent-4-enyl)-1*H*-1,2,3-triazol (133)

0.31 g (2.3 mmol) 5-Azidohept-1-en-6-in **129** wurden mit 5 ml Methanol analog **8.2.7** umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug drei Tage. Als Rückstand verblieben 0.29 g (1.7 mmol, 76%) der Verbindung **133** als zähes, braunes Öl.



133

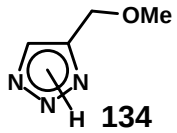
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 1.86 (m, 2 H, 2'-H), 2.12 (m, 2 H, 3'-H), 3.28 (s, 3 H, OMe), 4.50 (t, ^3J = 7.1 Hz, 1 H, 1'-H), 4.96 (d, $^3J_{cis}$ = 10.0 Hz, 1 H, 5'-H), 5.01 (d, $^3J_{trans}$ = 17.4 Hz, 1 H, 5'-H), 5.80 (ddt, $^3J_{trans}$ = 17.4 Hz, $^3J_{cis}$ = 10.0 Hz, ^3J = 7.1 Hz, 1 H, 4'-H), 7.27 (s, 1 H, 5-H), 9.38 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 29.42 (t), 34.87 (t), 56.72 (q, OMe), 74.86 (d, C-1'), 115.10 (t, C-5'), 128.67 (br. d, C-5), 137.52 (d, C-4'), 146.84 (br. s, C-4).

8.5.7 Synthese von 1*H*-1,2,3-Triazol (136)

23.8 g (0.200 mol) Propargylbromid **122** [63] wurden in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung aus 11.8 g (0.1815 mol) Natriumazid und 50 ml Wasser versetzt. Man rührte 14 Stunden bei Raumtemperatur. Wenn der pH-Wert = 6–7 betrug, war das Natriumazid vollständig umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde zu einer Lösung aus 36.3 g (0.908 mol) Natriumhydroxid und 700 ml Methanol gegeben. Nachdem man zwei Stunden unter Rückfluß erwärmt hatte, wurde das Methanol am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der Rückstand wurde in 400 ml Wasser aufgenommen. Danach versetzte man die Reaktionsmischung mit 17.7 g (0.315 mol) Kaliumhydroxid und gab 41.1 g (0.259 mol) festes Kaliumpermanganat portionsweise zu. Man rührte über Nacht bei Raumtemperatur und erwärmte anschließend drei Stunden auf 70°C. Der entstandene Braunstein wurde abgesaugt und die klare Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nachdem man die Lösung auf ungefähr ein Drittel eingeengt hatte, kristallisierte in der Kälte die Triazolcarbonsäure **135** [61] aus. Der Feststoff wurde abgesaugt. Die anschließende thermische Decarboxylierung wurde ähnlich wie in der Literatur [61] durchgeführt, jedoch wurde auf eine Destillation des Triazols **136** bei Normaldruck verzichtet, da überhitzte Triazoldämpfe leicht verpuffen können.

Die Triazolcarbonsäure **135** wurde deshalb in einer offenen Umkondensationsapparatur auf ca. 300°C erwärmt. Der Vorlagekolben wurde zunächst mit einer Ethanol/Stickstoff-Kältemischung auf –40°C gekühlt, so daß das entstehende CO_2 entweichen konnte. Bei der Erwärmung der Destillationsblase zersetzte sich die weiße Triazolcarbonsäure unter Bildung eines braunen, zähflüssigen Öls, in dem das Produkt **136** enthalten war. Nun wurde die Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das 1*H*-1,2,3-Triazol **136** bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) umkondensiert. Man erhielt 4.18 g (60.5 mmol, 33% bezogen auf eingesetztes Natriumazid) des 1*H*-1,2,3-Triazols **136** als farbloses Öl.
Das intermediär hergestellte 4-Methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol **134** ist nicht literaturbekannt.

4-Methoxymethyl-1*H*-1,2,3-triazol **134**:



134

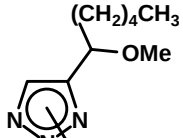
IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 3.38 (s, 3 H, OMe), 4.62 (s, 2 H, 1'-H), 7.71 (br. s, 1 H, 5-H), 12.53 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 58.20 (q, OMe), 65.14 (t, C-1'), 130.02 (br. d, C-5), 148.04 (br. s, C-4).

8.6 Synthesen des 6. Kapitels

8.6.1 Synthese von 4-(1-Methoxyhexyl)-1*H*-1,2,3-triazol (142)

Zu einer Lösung aus 0.43 g (6.6 mmol) Natriumazid in 3 ml Wasser und 10 ml Methanol wurden 1.53 g (5.46 mmol) Oct-1-in-3-ol-4-toluolsulfonat **137** [64] getropft, und es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 150 ml Methanol zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde sechs Stunden auf 65°C erhitzt. Danach ließ man noch 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Mischung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, mit Wasser verdünnt und durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert = 7 gebracht. Es wurde dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem die Lösungsmittel zunächst am Rotationsverdampfer, danach im Ölpumpenvakuum bei 50°C entfernt worden waren, erhielt man 0.73 g (4.0 mmol, 73%) des Triazols **142** als zähes, gelbes Öl.

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3441 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$) :** δ = 0.86 (t, ^3J = 7 Hz, 3 H, 6'-H), 1.28 (m, 6 H), 1.78 (m, 1 H, 2'-H), 1.90 (m, 1 H, 2'-H), 3.32 (s, 3 H, OMe), 4.47 (t, ^3J = 7 Hz, 1 H, 1'-H), 7.72 (s, 1 H, 5-H), 13.12 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 13.97 (q , C-6'), 22.49

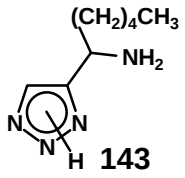


142

(t), 24.94 (t), 31.55 (t), 35.78 (t), 56.81 (q, OMe), 75.81 (d, C-1'), 130.45 (br. d, C-5), 143.94 (br. s, C-4). – $C_9H_{17}N_3O$ (183.25): ber. C 58.99, H 9.35; gef. C 56.26, H 8.48.

8.6.2 Synthese von α-Pentyl-(1*H*-1,2,3-triazol-4-)methanamin (143)

Zu einer Mischung aus 0.43 g (6.6 mmol) Natriumazid in 3 ml Wasser und 10 ml Methanol wurden 1.53 g (5.46 mmol) Oct-1-in-3-ol-4-toluolsulfonat **137** [64] in 10 ml Methanol gegeben. Es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Nachdem man die organischen Extrakte dreimal mit Wasser gewaschen hatte, engte man sie am Rotationsverdampfer in der Kälte ein. Anschließend wurden 100 ml konzentrierte Ammoniaklösung zugegeben, und es wurde drei Tage bei 60°C gerührt. Die Lösungsmittel wurden bei 30°C im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhielt 0.50 g (3.0 mmol, 55%) des Produkts **12** als farblosen, sublimierbaren (10^{-3} Torr/70°C) Feststoff.

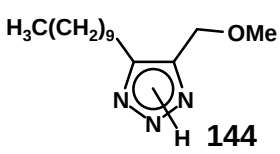


143

F_p = 172°C. – **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 3492 cm^{-1} (NH/NH_2), 1658 (NH/NH_2). – **^{1}H-NMR (D_2O) :** δ = 0.86 (t, ^3J = 6 Hz, 3 H, 5'-H), 1.28 (m, 6 H), 1.74 (m, 2 H, 1'-H), 4.08 (t, ^3J = 7 Hz, 1 H, CH-N), 7.56 (br. s, 1 H, 5-H) (Die Signale von NH und NH_2 wurden nicht detektiert.). – **^{13}C-NMR (D_2O) :** δ = 12.37 (q, C-5'), 20.97 (t), 24.13 (t), 30.01 (t), 36.33 (t), 46.32 (d, C-1), 127.52 (br. d, C-5), 149.21 (br. s, C-4). – $C_8H_{16}N_4$ (168.24): ber. C 57.11, H 9.58, N 33.30; gef. C 57.21, H 9.51, N 32.74.

8.6.3 Synthese von 4-Decyl-5-methoxymethyl-*1H*-1,2,3-triazol (144)

Zu 0.24 g (3.7 mmol) Natriumazid in 3 ml Wasser und 10 ml Methanol wurden 1.0 g (3.9 mmol) Bromid **138** [65] gelöst in 10 ml Methanol gegeben, und es wurde 24 Stunden bei 30°C gerührt. Anschließend wurden 150 ml Methanol zugegeben, und man erwärmte 4 Tage auf 60°C. Das überschüssige Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser versetzt und zweimal mit MTBE extrahiert. Nachdem die organische Phase sorgfältig mit Wasser gewaschen wurde, trocknete man sie über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhielt 0.85 g (3.35 mmol, 91%) des Produkts **144** als gelbes, zähes Öl.

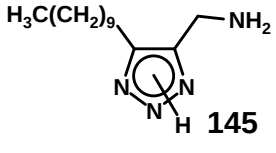


144

IR($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3443 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 0.88 (t, ^3J = 7 Hz, 3 H, 10'-H), 1.25 (m, 14 H), 1.68 (m, 2 H, 2'-H), 2.73 (t, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1'-H), 3.37 (s, 3 H, OMe), 4.58 (s, 2 H, 1''-H), 15.05 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 13.87 (q, C-10'), 22.46 (t), 22.45 (t), 24.01 (t), 28.92 (t), 29.13 (2 × t), 29.35 (2 × t), 29.38 (t), 57.89 (q, OMe), 64.60 (t, C-1''), 140.52 (br. s), 144.94 (br. s). – $C_{14}H_{27}N_3O$ (253.39): ber. C 65.59, H 10.61, N 16.39; gef. C 66.16, H 10.65, N 16.92.

8.6.4 Synthese von α-(5-Decyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-)methanamin (145)

0.26 g (4.0 mmol) Natriumazid wurden in 3 ml Wasser und 10 ml Methanol gelöst. Es wurden 1.0 g (3.9 mmol) 1-Bromtridec-2-in **138** [65]**,** gelöst in 10 ml Methanol, zugegeben und 24 Stunden bei 30°C gerührt. Danach wurde genau wie in Vorschrift **8.6.2** verfahren. Man erhielt 0.51 g Rohprodukt als gelblichen Feststoff. Das Produkt wurde durch Sublimation bei 10^{-3} Torr und 100°C gereinigt. Als Sublimat erhielt man 0.21 g (0.88 mmol, 23%) der Verbindung **145** als farblosen Feststoff.



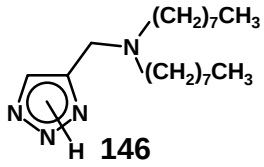
145

F_p = 64°C. – **IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 3446 cm^{-1} (NH/NH_2), 1636 (NH/NH_2). – **^{1}H-NMR (d_6-DMSO):** δ = 0.84 (t, ^3J = 7 Hz, 3 H, 10'-H), 1.23 (m, 14 H), 1.55 (m, 2 H, 2'-H), 2.57 (t, ^3J = 7 Hz, 2 H, 1'-H), 3.33 (br. s, 2 H, NH_2), 3.69 (s, 2 H, α-H), 14.78 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR (d_6-DMSO):** δ = 12.79 (q, C-10'), 20.94 (t), 22.31 (t), 27.53 (t), 27.55 (t), 27.62 (t), 27.72 (t), 27.84 (2 × t), 30.15 (t), 34.56 (t), 140.20 (br. s), 142.17 (br. s).

8.6.5 Synthese von *N*,*N*-Dioctyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-methanamin (146)

1.66 g (14.0 mmol) 3-Bromprop-1-in **122** [63] wurden in 25 ml 1,4-Dioxan aufgenommen, mit 0.81 g (12.5 mmol) Natriumazid in 11 ml Wasser versetzt und 24 Stunden bei 30°C gerührt. Es wurden dann 4.00 g (16.6 mmol) Dioctylamin zugegeben und die Reaktionsmischung 10 Tage auf 60°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde zunächst mit ca. 50 ml Wasser verdünnt, mit verd. Schwefelsäure ein pH-Wert = 7 eingestellt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die etherischen Phasen wusch man sorgfältig mit Wasser. Nachdem man über Magnesiumsulfat getrocknet hatte, wurden die leichtflüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen. Das überschüssige Dioctylamin wurde mit einer Kurzwegdestille im Ölpumpenvakuum bei

150°C entfernt. Als Destillationsrückstand erhielt man 2.48 g (7.69 mmol, 62%) des Produktes **146** als gelbes, zähes Öl.

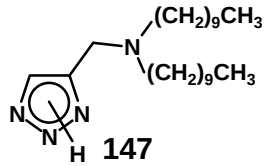


146

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3444 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 0.87 (t, ^3J = 7 Hz, 6 H, 8'-H), 1.26 (m, 20 H), 1.48 (m, 4 H, 2'-H), 2.44 (t, ^3J = 8 Hz, 4 H, 1'-H), 3.79 (s, 2 H, α-H), 7.61 (s, 1 H, 5-H), 9.80 (br. s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 14.07 (q, 2 × C-8'), 22.61 (2 × t,), 26.50 (2 × t), 27.45 (2 × t), 29.24 (2 × t), 29.45 (2 × t), 31.77 (2 × t), 47.90 (t, C-α), 53.68 (2 × t, C-1'), 131.96 (br. d, C-5', 142.33 (br. s, C-4). – $C_{19}H_{38}N_4$ (322.54): ber. C 70.75, H 11.87, N 17.37; gef. C 70.74, H 11.66, N 16.14.

8.6.6 Synthese von *N,N*-Didecyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-methanamin (147)

1.30 g (6.19 mmol) Prop-2-inyl-4-toluolsulfonat **139** [82] gelöst in 10 ml 1,4-Dioxan und 0.40 g (6.15 mmol) Natriumazid gelöst in 5 ml Wasser wurden 24 h bei 30°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit Ether ausgeschüttelt, die organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ca. 10 ml eingeengt. Nach Zugabe von 2.08 g (7.00 mmol) Didecylamin wurde 7 Tage bei 60°C gerührt. Anschließend wurde wie in **8.6.5** beschrieben aufgearbeitet. Reste von nicht umgesetztem Didecylamin wurden in einer Sublimationsapparatur bei 10^{-3} Torr und 150°C entfernt. Als Rückstand verblieben 1.37 g (3.62 mmol, 59%) der Verbindung **147** als gelbes, zähes Öl.



147

IR ($CDCl_3$): $\tilde{\nu}$ = 3445 cm^{-1} (NH). – **^{1}H-NMR ($CDCl_3$):** δ = 0.87 (t, ^3J = 7 Hz, 6 H, 10'-H), 1.26 (m, 28 H), 1.47 (m, 4 H, 2'-H), 2.42 (t, ^3J = 8 Hz, 4 H, 1'-H), 3.77 (s, 2 H, α-H), 7.60 (s, 1 H, 5-H), 8.85 (br.s, 1 H, NH, Lage konzentrationsabhängig). – **^{13}C-NMR ($CDCl_3$):** δ = 14.14 (q, 2 × C-10'), 22.70 (2 × t), 26.97 (2 × t), 27.47 (2 × t), 29.34 (2 × t), 29.58 (4 × t), 29.67 (2 × t), 31.91 (2 × t), 48.09 (t, C-α), 53.92 (t, 2 × C-1'), 132.30 (br. d, C-5), 142.36 (br. s, C-4). – $C_{23}H_{46}N_4$ (378.64): ber. C 72.96, H 12.24, N 14.80; gef. C 72.84, H 12.30, N 14.22.

9 Literaturverzeichnis

[1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *83*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.

[2] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**, S. 588.

[3] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5956–5957.

[4] K. Banert, *Umlagerungen organischer Azide*, Schäuble Verlag, Rheinfelden, Berlin, **1993**, S. 22.

[5] H. Priebe, *Acta. Chem. Scand. B* **1984**, *38*, 623–626.

[6] M. Hagedorn, Diplomarbeit, Universität GH Siegen, **1990**.

[7] K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1710–1711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1675–1676.

[8] K. Banert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 911–918.

[9] K. Banert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1963–1967.

[10] E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 176–178; ibid, **1974**, *39*, 940–948.

[11] R. Böhm, C. Karow, *Die Pharmazie* **1981**, *4*, 243–247.

[12] H. Dehne, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1994**, Bd. E 8d, S. 309.

[13] J. Schlott, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **2000**.

[14] K. Banert, W. Fendel, J. Schlott, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3488–3491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3289–3292.

[15] K. Banert, *Targets in Heterocyclic Systems* **1999**, *3*, im Druck.

[16] K. Banert, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2005–2018.

[17] K. Nishiyiama, M. Oba, A. Watanabe, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 693–700.

[18] P. Ykman, G. Mathys, G. L'abbé, G. Smets, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3213–3216.

[19] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**, S. 158.

[20] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734–736.

[21] A. Marzak-Fleury, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1955**, *241*, 752–754.

[22] O. Yamada, K. Ogasawara, *Synthesis* **1995**, 1291–1293.

[23] C.-C. Chen, J.-S. Fan, S.-J. Shieh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-W. Wang, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9279–9287.

[24] J. Cologne, G. Descotes, G. Poilane, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1959**, 408–412.

[25] A. Basak, G. Bhattacharya, U. K. Kalik, U. K. Khamarai, *Synth. Comm.* **1997**, *27*, 367–373.

[26] V. Jäger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1977**, Bd. 5/2a, S. 666.

[27] T. Flessner, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 186–190.

[28] K. Banert, M. Hagedorn, C. Liedtke, A. Melzer, C. Schöffler, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 257–267.

[29] M. Bertrand, J. P. Dulcere, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1783–1784.

[30] J. P. Dulcere, M. Tawil, M. Santelli, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 571–575.

[31] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *^{13}C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 93.

[32] L. F. Hatch, H. E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5643–5645.

[33] A. Hassner, R. Fibiger, D. Andisik, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4237–4244.

[34] E. K. Raunio, W. A. Bonner, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 396–399.

[35] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 248; ibid S. 63.

[36] F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke, D. Schumann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1553–1570.

[37] C. V. M. Sharma, T. Shekram, V. Upender, *Tedrahedron* **1990**, *46*, 8590–8592.

[38] M. Bertrand, C. Santelli-Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2775–2778.

[39] K. Banert, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 932–934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 879–885 und dort aufgeführte Referenzen.

[40] R. S. Hansen, W. S. Trahanovskiy, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 570–571.

[41] [41a] R. Epsztein, N. le Gallic, I. Marzak, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1968**, *266*, 396–399.– [41b] G. Guanti, L. Banfi, E. Narisano, *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 681–688.

[42] S. Holand, R. Epsztein, I. Marszak, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 3213–3218.

[43] H. P. Figeys, M. Gelbcke, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5139–5142.

[44] M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. DeJongh, R. Y. Van Vossen, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2947–2948.

[45] K. Banert, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5261–5264.

[46] K. Pfordte, G. Leuschner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *646*, 25–30.

[47] G. Leuschner, K. Pfordte, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *622*, 6–9.

[48] A. Dornow, K. J. Fust, H. D. Jordan, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2124–2173.

[49] J. Cologne, R. Falcotet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 1166–1167.

[50] Y. Zhang, G. Wu, G. Agnel, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8590–8592.

[51] A. Müller, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, **1999**.

[52] J. A. Bladin, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2737–2738.

[53] O. Dimroth, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 1038–1047.

[54] O. Dimroth, G. Fester, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2219–2223.

[55] R. Hüttel, G. Welzel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *593*, 207–218.

[56] R. H. Wiley, K. F. Hussung, J. Moffat, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 190–192.

[57] H. Gold, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *688*, 205–216.

[58] L. Birkofer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3485–3494.

[59) M. V. Jovanovic, *Heterocycles* **1986**, *24*, 951–966.

[60] K. Harada, M. Oda, A. Matsushita, M. Shirai, *Heterocycles* **1998**, *48*, 695–702.

[61] O. Baltzer, H. von Pechmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *262*, 314–324.

[62] G. Jones, M. A. Pitman, E. Lunt, D. J. Lythgoe, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Elmasnaouy, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 8257–8268.

[63] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 247.

[64] R. Baudony, J. Gore, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 278–279.

[65] W. W. Christie, R. T. Holman, *Chem. Phys. Lipids* **1967**, 407–423.

[66] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**, S. 18.

[67] *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, *Bd. 22*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 465.

[68] M. J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**, S. 265.

[69] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.

[70] D. C. Bishop, S. C. R. Meacock, W. R. N. Williamson, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 670–673.

[71] M. D. Varney, C. L. Palmer, W. H. Romines, T. Boritzki, S. A. Margosiak, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 2502–2524.

[72] T. Laird, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1980**, 2033–2048.

[73] A. Doutheau, A. Saba, J. Gore, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2461–2464.

[74] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 228.

[75] G. Schön, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 165–180.

[76] H. Hopf, I. Böhm, J. Kleinschroth, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1988**, *7*, 485–490.

[77] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 81.

[78] M. Santelli, M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2331–2335.

[79] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cummulenes,* 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1981**, S. 102.

[80] A. Myers, K. Condrowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3057–3083.

[81] I. Minami, M. Yuhura, H. Watanabe, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 225–242.

[82] W. Reppe et. al., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *596*, 1–224, dort S. 74.

Anhang

Kristallstrukturdaten von *syn*-1-Azido-1-phenyl-3-butin-2-ol-4-nitrobenzolsulfonat

Graphische Darstellung der Struktur auf Seite 28.

Kristallographische und meßtechnische Daten der Röntgen-Einkristall-Strukturbestimmung von *syn*-110b

Kristalltyp: Nadel
Kristallfarbe: farblos
Kristallgröße: 1.2 x 0.2 x 0.05 mm^3
Summenformel: $C_{16}H_{12}N_4O_5S$ (372.36)
Kristallsystem: Monoklin
Raumgruppe: P2(1)/n
Gitterkonstanten: a = 12.3126(7) Å α= 90°,
b = 7.4674(5) Å β= 97.589(4)°
c = 18.6954(6) Å γ = 90°
Volumen: 1703.86(16) $Å^3$
Zellbesetzung: 4
Dichte: 1.452 g/cm^3
Verwendete Strahlung: MoKα
Wellenlänge: 0.71073 Å
Linearer Absorptionskoeffizient: 0.226mm^{-1}
Temperatur: 173 K
Diffraktometer: BRUKER SMART CCD
Scan Methode: ω scans
Absorptionskorrektur: empirical
Max./min. Transmission: 0.927997/0.927734
N (hkl) gemessen: 6389
N (hkl) unabhängig: 3125
N (hkl) beobachtet: 1206
Kriterium für N (hkl): >2 σ
R(int): 0.1159
Meßbereich 2 Θ: 1.87 bis 29.09°
R_1 = 0.0631, wR_2 = 0.1184
$\Delta\sigma$max/min: +0.258 /-0.305 $eÅ^{-3}$

Lageparameter (Atomkoordinaten [10^4])

Atom	x	y	z
S(1)	2361	5183	10750
O(1)	3325	5919	10339
O(2)	1606	4200	10245
O(3)	2924	4326	11380
O(4)	-523	12480	11158
O(5)	857	12962	11970
N(1)	343	12043	11503
N(2)	3950	4068	9241
N(3)	4473	3270	8803
N(4)	4899	2425	8436
C(1)	1731	7148	10999
C(2)	693	7608	10665
C(3)	238	9194	10847
C(4)	818	10294	11335
C(5)	1851	9863	11692
C(6)	2284	8264	11501
C(7)	3086	6698	9618
C(8)	4018	6032	9216
C(9)	3929	6757	8453
C(10)	3078	6230	7937
C(11)	3057	6755	7232
C(12)	3857	7806	7027
C(13)	4698	8355	7520
C(14)	4749	7836	8244
C(15)	3042	8640	9681
C(16)	3016	10188	9748

Interatomare Abstände

Atomfolge	Bindungslänge [Å]	Atomfolge	Bindungslänge [Å]
S(1)-O(3)	1.436	S(1)-O(2)	1.437
S(1)-O(1)	1.595	S(1)-C(1)	1.751
O(1)-C(7)	1.461	O(4)-N(1)	1.216
O(5)-N(1)	1.219	N(1)-C(4)	1.482
N(2)-N(3)	1.257	N(2)-C(8)	1.470
N(3)-N(4)	1.114	C(1)-C(6)	1.368
C(1)-C(2)	1.390	C(2)-C(3)	1.372
C(2)-H(2)	0.84	C(3)-C(4)	1.359
C(3)-H(3)	0.95	C(4)-C(5)	1.394
C(5)-C(6)	1.374	C(5)-H(5)	1.03
C(6)-H(6)	0.83	C(7)-C(15)	1.456
C(7)-C(8)	1.536	C(7)-H(7)	1.02
C(8)-C(9)	1.516	C(8)-H(8)	1.01
C(9)-C(10)	1.384	C(9)-C(14)	1.387
C(10)-C(11)	1.372	C(10)-H(10)	1.02
C(11)-C(12)	1.353	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.357	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.401	C(13)-H(13)	1.03
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.163
		C(16)-H(16)	0.91

Intermolekulare Winkel

Atomfolge	Bindungswinkel [°]	Atomfolge	Bindungswinkel [°]
O(3)-S(1)-O(2)	120.8	C(15)-C(7)-C(8)	113.6
O(3)-S(1)-O(1)	103.89	O(1)-C(7)-C(8)	104.4
O(2)-S(1)-O(1)	108.5	C(15)-C(7)-H(7)	113
O(3)-S(1)-C(1)	109.8	O(1)-C(7)-H(7)	112
O(2)-S(1)-C(1)	109.4	C(8)-C(7)-H(7)	105
O(1)-S(1)-C(1)	102.9	N(2)-C(8)-C(9)	112.9
C(7)-O(1)-S(1)	120.6	N(2)-C(8)-C(7)	105.0
O(4)-N(1)-O(5)	124.4	C(9)-C(8)-C(7)	112.3
O(4)-N(1)-C(4)	117.8	N(2)-C(8)-H(8)	112
O(5)-N(1)-C(4)	117.7	C(9)-C(8)-H(8)	112
N(3)-N(2)-C(8)	114.6	C(7)-C(8)-H(8)	102
N(4)-N(3)-N(2)	173.7	C(10)-C(9)-C(14)	118.8
C(6)-C(1)-C(2)	120.2	C(10)-C(9)-C(8)	120.5
C(6)-C(1)-S(1)	119.7	C(14)-C(9)-C(8)	120.5
C(2)-C(1)-S(1)	120.1	C(11)-C(10)-C(9)	120.3
C(3)-C(2)-C(1)	118.9	C(11)-C(10)-H(10)	124
C(3)-C(2)-H(2)	130	C(9)-C(10)-H(10)	116
C(1)-C(2)-H(2)	111	C(12)-C(11)-C(10)	121.1
C(4)-C(3)-C(2)	119.5	C(12)-C(11)-H(11)	119.5
C(4)-C(3)-H(3)	121	C(10)-C(11)-H(11)	119.5
C(2)-C(3)-H(3)	119	C(11)-C(12)-C(13)	120.1
C(3)-C(4)-C(5)	123.2	C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(3)-C(4)-N(1)	119.2	C(13)-C(12)-H(12)	120.0
C(5)-C(4)-N(1)	117.6	C(12)-C(13)-C(14)	120.4
C(6)-C(5)-C(4)	115.9	C(12)-C(13)-H(13)	127
C(6)-C(5)-H(5)	124	C(14)-C(13)-H(13)	110
C(4)-C(5)-H(5)	120	C(9)-C(14)-C(13)	119.4
C(1)-C(6)-C(5)	122.2	C(9)-C(14)-H(14)	120.3
C(1)-C(6)-H(6)	122	C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(5)-C(6)-H(6)	116	C(16)-C(15)-C(7)	178.5
C(15)-C(7)-O(1)	109.1	C(15)-C(16)-H(16)	178

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Chemnitz, 10.07.2000

Claudia Schöffler

Thesen

zur Dissertation

Propargylazide als Ausgangsmaterialien für Umlagerungsreaktionen und Heterocyclensynthesen

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt
der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz

von Diplomchemikerin Claudia Schöffler
geb. am 16.12.1971 in Karl-Marx-Stadt

Chemnitz, 10.07.2000

1) Propargylazide sind geeignete Synthesebausteine zur Darstellung von 1*H*-1,2,3-Triazolen. Neben [3+2]-Cycloadditionsreaktionen bieten auch [3,3]-sigmatrope Wanderungen der Azidfunktion und die sich anschließenden Folgereaktionen einen eleganten Zugang zu diesen nicht natürlich vorkommenden Stickstoffheterocyclen.

2) Die sigmatrope Isomerisierung der Azidgruppe führt zu Azidoallenen. Diese kurzlebigen Verbindungen cyclisieren rasch zu Triazafulvenen. Durch geeignete Substituenten am Azidoallen-Grundgerüst gelingt es jedoch, Diels-Alder-Abfangrodukte der Allenylazide zu erhalten.

3) Die instabilen Triazafulvene können nicht nur mit Nucleophilen, wie z. B. Methanol oder Ammoniak, als Triazolderivate abgefangen werden, sondern reagieren auch in einer intramolekularen Abfangreaktion mit im Molekül enthaltenen nucleophilen Gruppen unter Ausbildung eines anellierten Heterocyclus in 4- und 5-Position des Triazolringes.

4) Die Stereoisomeren verschiedener 1-Azidopent-2-en-4-ine äquilibrieren durch die zweifache sigmatrope Wanderung der Azidfunktion. Dabei wird die funktionelle Gruppe im ersten Umlagerungsschritt in eine Position dirigiert, die sowohl erneute Allylazid- als auch Propargylazid-Umlagerungen ermöglicht. Welcher Prozeß bevorzugt stattfindet, ist von der Art und Position der Substituenten abhängig.

5) Eine Sequenz zweier aufeinanderfolgender sigmatroper Umlagerungen führt ausgehend von substituierten 3,4-Diazidobut-1-inen stereospezifisch zu 1,2-Diazidobuta-1,3-dienen. Diese Produkte beinhalten die Substruktur eines vicinalen Vinyldiazids und reagieren schnell unter Spaltung der C-C-Doppelbindung und Stickstoffeliminierung.

6) Durch Substituenten in 4-Position des 3,4-Diazidobut-1-ins erhält man diastereomere Ausgangsstoffe, welche die Verfolgung des stereochemischen Verlaufs der Reaktionen ermöglichen. Durch die raschen Folgereaktionen können anhand der Endprodukte zunächst nur Rückschlüsse auf die Konfiguration an der C_3-C_4-Doppelbindung der durchlaufenen 1,2-Diazidobuta-1,3-diene gezogen werden.

7) Beim Einsatz von *rac*-3,4-Diazidohexa-1,5-diin findet nach erfolgter Umlagerung eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition statt. Diese Folgereaktion, die nur beim 1*E*,3*Z*-konfigurierten 1,2-Diazidohexa-1,3-dien-5-in stattfinden kann, erlaubt es, Aussagen über die Stereospezifität der Umlagerungssequenz zu treffen.

8) Die Umlagerungen verlaufen über cyclische Übergangszustände. Der zweite Umlagerungsschritt ist dabei entscheidend für die Stereochemie der Produkte.

9) Lanthaniden-Shift-Experimente sind eine geeignete Methode zur Bestimmung der relativen Konfiguration der eingesetzten 3,4-Diazidobut-1-ine.

10) Sowohl durch den Einsatz von Propargyliden mit Alkylsubstituenten in 1- oder 3-Position als auch durch Verwendung langkettiger Nucleophile können 1*H*-1,2,3-Triazole generiert werden, welche lipophile Ketten im Molekül tragen.

11) Diese Triazol-Derivate sind oberflächenaktive Substanzen, die einen ähnlichen Aufbau wie Tenside besitzen.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name:	Claudia Schöffler
Anschrift:	Paul-Fischer-Weg 3
	09114 Chemnitz
Geburtstag:	16. Dezember 1971
Geburtsort:	Karl-Marx-Stadt
Familienstand:	ledig, keine Kinder

Ausbildung

Schule:	1978–1988	Polytechnische Oberschule in Karl-Marx-Stadt
	1988–1990	Erweiterte Oberschule in Karl-Marx-Stadt
		Abschluß: Abitur
Studium:	1990–1995	Diplomstudiengang Chemie an der TU Chemnitz
	10/1992	Vordiplom
	10/1994–9/1995	Diplomarbeit in Organischer Chemie mit dem Thema
		„Synthese von umlagerungsfähigen Dithiocyanaten“
	9/1995	Diplom
	seit 10/1995	Promotion im Fach Organische Chemie
		an der TU Chemnitz
Beruf:	10/1995–12/1995	Wissenschaftliche Hilfskraft an der TU Chemnitz
	seit 1/1996	Wissenschaftliche Mitarbeiterin der TU Chemnitz

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. K. Banert danke ich für die Bereitstellung des Themas, die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, die vielen wichtigen Anregungen und die hervorragende Betreuung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Dr. M. Hagedorn danke ich für die zahlreichen, wertvollen Hinweise sowie für die Hilfestellung bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Organische Chemie, deren Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit zu einer stets angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Insbesondere danke ich Frau Dipl.-Ing. (FH) K. Künzel, Frau M. Lindner, Frau J. Buschmann und Frau E. Gutzeit für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten sowie für die Synthesen von zahlreichen Ausgangsstoffen. Frau Dipl.-Ing. (FH) A. Leyffer und Frau J. Buschmann gilt mein Dank für die Anfertigung der Elementaranalysen.
Meinen Laborkollegen Antje Melzer, Frank Köhler, Christoph Toth und Jana Schlott danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, ihren Humor und das ungezwungene Arbeitsklima.

Für die Durchführung der GC-MS-Analysen danke ich Herrn Dr. N. Meyer.

Nicht zuletzt möchte ich meinem Vater für die vielen aufmunternden Worte danken. Mein ganz besonderer Dank gilt Steffen Hemeltjen für seine Unterstützung, sein Verständnis und seine unendliche Geduld.