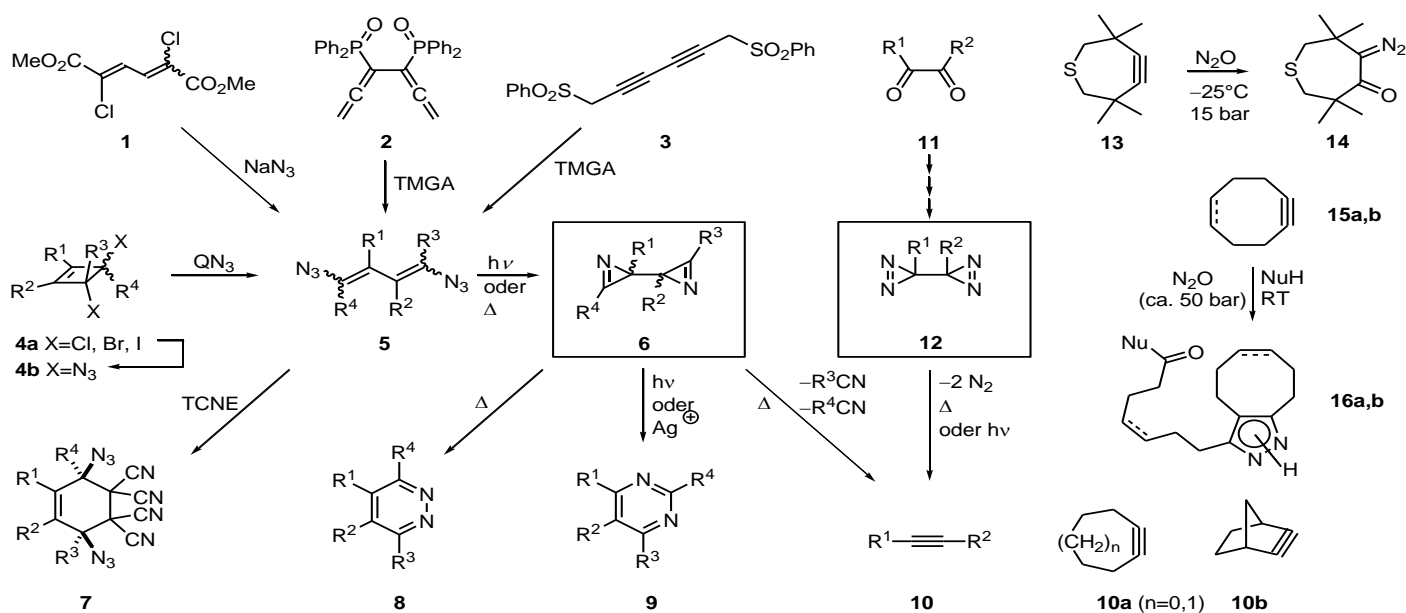


3. Zusammenfassung:**Synthese und Reaktionen von Verbindungen mit Polyazabi(cycloprop-2-enyl)-Struktur**

Die Struktur des Benzols und die der Valenzisomere mit der Formel $(CH)_6$ beschäftigen Chemiker seit weit mehr als hundert Jahren. Dementsprechend hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Bi-2*H*-azirin-2-yle **6** als Valenzisomere der Diazabenzole (Diazine) zu studieren. Wir fanden nun den ersten erfolgreichen Zugang zu den Heterocyclen **6** über die Photolyse oder Thermolyse der Diazide **5**.¹ Diese sind durch nucleophile Substitution aus dem Dichlorid **1**, durch formale Addition von HN_3 aus dem Diallen **2** und Tetramethylguanidiniumazid (TMGA) sowie aus dem Diin **3** durch eine Kaskade von prototropen Isomerisierungen und HN_3 -Additionen herstellbar.² Eine weitere Synthesemethode geht von den Dihalogenverbindungen **4a** aus, die mithilfe von Hexadecyltributylphosphoniumazid³ (QN_3) in die Diazide **4b** und anschließend durch konrotative elektrocyclische Ringöffnung in die Produkte **5** umgewandelt werden.⁴ Diese eignen sich auch als Synthesebausteine, z.B. für Cycloadditionen (siehe Diels-Alder-Cycloaddukt **7**).¹ Bereits bei überraschend niedrigen Temperaturen (ab -25°C) gehen die Bi-2*H*-azirin-2-yle **6** eine häufig quantitativ verlaufende Umlagerung unter Bildung der Pyridazine **8** ein, während bei Bestrahlung oder Silberionen-Katalyse eine Aromatisierung zu den Pyrimidinen **9** erfolgt.^{1,4} In einigen Fällen spielt die thermische Valenzisomerisierung zu **8** nur eine untergeordnete Rolle, weil die Epimerisierung von *meso*-**6** und *rac*-**6** und besonders die Fragmentierung unter Bildung des Alkyls **10** und Nitrilen (R^3CN , R^4CN) dominiert.⁵ Ein analoger Zerfall zu **10** und zwei Molekülen N_2 ist die einzige Folgereaktion der Bi-3*H*-diazirin-3-yle **12**, die aus den Diketonen **11** über klassische Syntheseschritte zugänglich sind.⁶ Wenn (isolierte) spirocyclische Verbindungen vom Typ **12** ($\text{R}^1\text{-R}^2$) eingesetzt werden, resultieren über eine „reagenzfreie“ Methode Cycloalkine, z.B. **10a** und **10b**, die über Cycloadditionsreaktionen abgefangen werden können. Cycloalkine wie **13** setzen sich mit N_2O bereits unter milden Bedingungen zu kurzlebigen 1,2,3-Oxadiazolen um, die zu α -Diazoketonen, z.B. **14**, führen.⁷ Im Falle von Cyclooctin (**15a**) oder Cycloocten-5-in (**15b**) erhält man in Gegenwart der Nucleophile NuH (Alkohole, Phenol, Amine) die Produkte **16a,b**. Diese Kaskadenreaktionen verlaufen mit perfekter Atomökonomie, d.h. unter Einbau aller Atome der Edukte.



- (1) K. Banert, F. Köhler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 173–176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 174–177.
- (2) K. Banert, F. Köhler, A. Melzer, I. Scharf, R. Rheinwald, T. Rüffer, H. Lang, *Synthesis* **2011**, 1561–1568.
- (3) K. Banert, *Synthesis* **2007**, 3431–3446
- (4) K. Banert, S. Grimme, R. Herges, K. Heß, F. Köhler, C. Mück-Lichtenfeld, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7467–7481.
- (5) K. Banert, F. Köhler, A. Melzer, I. Scharf, G. Rheinwald, T. Rüffer, H. Lang, R. Herges, K. Heß, N. Ghavtadze, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10071–10080.
- (6) K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 315–317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 309–311.
- (7) K. Banert, O. Plefka, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6295–6298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6171–6174.