

# **Ungewöhnliche Ringöffnungsreaktionen von 1*H*-Benzotriazolen**

**Dissertation**

**der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhardt Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften**

**2009**

**vorgelegt von  
Moritz Uhde**

Tag der mündlichen Prüfung:	11.11.2009
Dekan	Prof. Dr. L. Wesemann
1. Berichterstatter	Prof. Dr. T. Ziegler
2. Berichterstatter	Prof. Dr. M. E. Maier

Meiner Familie in Liebe und Dankbarkeit gewidmet



## **Mein herzlicher Dank gilt:**

Herrn Prof. Dr. T. Ziegler für die Überlassung des interessanten Themas, die hervorragende Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft sowie für die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas.

Herrn Prof. Dr. M. E. Maier für seine Tätigkeit als Mitberichter.

Herrn Dr. G. Lemanski für die Unterstützung, Diskussionsbereitschaft sowie für das Korrekturlesen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Ziegler für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit.

Meinen Praktikanten für die Synthese der Edukte.

Frau P. Krüger für das Messen der Elementaranalysen.

Frau Dr. D. Wistuba und Herrn G. Nicholson für die Messung der FT-ICR-Massenspektren.

Frau C. Krause und Herrn R. Müller für die Aufnahme der EI- und FAB-Massenspektren.

Frau Dr. S. Tragl, Frau Dr. C. Maichle-Mössmer und Herrn Dr. M. Kirchmann für das Messen und Rechnen der Einkristalle.

Frau Dr. M. Grote, Herrn Prof. Dr. A. Richter, Herrn Dipl.-Min. C. Lange und Herrn Dr. L. Müller für allgemeine Unterstützung und das Korrekturlesen.

Meiner Familie, die mir dieses Studium ermöglicht hat, sowie Sabine für allgemeine Unterstützung.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Allgemeiner Teil .....	3
2.1	Übersicht über 1 <i>H</i> -Benzotriazol.....	3
2.1.1	Darstellung und Verwendung von 1 <i>H</i> -Benzotriazolen.....	3
2.1.2	Bisher beobachtete Ringöffnungen an 1 <i>H</i> -Benzotriazolen .....	4
2.1.2.1	Ringöffnung durch Pyrolyse, Thermolyse oder Photolyse .....	4
2.1.2.2	Ringöffnung durch Grignard-Reagentien.....	6
2.1.2.3	Ringöffnung von $\alpha$ -Carbanionen bei <i>N</i> -substituierten 1 <i>H</i> -Benzotriazolen.....	8
2.1.2.4	Ringöffnungen von <i>N</i> -Sulfonyl-1 <i>H</i> -benzotriazolen.....	11
2.1.2.5	Sonstige Ringöffnungen an 1 <i>H</i> -Benzotriazolen.....	13
2.1.3	Quantenmechanische Studie zur Ringöffnungstendenz verschiedener 1 <i>H</i> -Benzotriazole .....	15
2.2	Umsetzungen mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol (1) .....	17
2.2.1	Reaktion von Enaminen mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	17
2.2.1.1	Darstellung und Verwendung von Azoverbindungen.....	22
2.2.2	Reaktion von Silylenolethern mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	25
2.2.2.1	Darstellung und Verwendung von Hydrazonen .....	29
2.2.3	Reaktionen verschiedener Nucleophile mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	31
2.2.3.1	Reaktion von Nitromethan mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	31
2.2.3.2	Reaktion von Diazomethan mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	34
2.2.3.3	Reaktion von Trimethylsilylazid mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	35
2.2.3.4	Umsetzungsversuche weiterer Nucleophile mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	39
2.3	Umsetzungen mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol (13) .....	44

2.3.1	Reaktion von Phenol- und Naphthol-Derivaten mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	44
2.3.2	Reaktion von C,H-aciden Verbindungen mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	48
2.3.3	Reaktionen verschiedener Nukleophile mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	52
2.3.3.1	Reaktion von Trimethylsilylazid mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol...	52
2.3.3.2	Reaktion von Trimethylsilylcyanid mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	54
2.3.3.3	Umsetzungsversuche weiterer Nukleophile mit 1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	56
2.4	Umsetzungen mit 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol (23) .....	59
2.4.1	Reaktion von Enaminen mit 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	60
2.4.2	Reaktionen von 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol mit verschiedenen Nukleophilen .....	64
2.4.2.1	Reaktion von Trimethylsilylazid mit 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol.	64
2.4.2.2	Reaktion von Diazomethan mit 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	65
2.4.2.3	Reaktion von Chloramin-T mit 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	67
2.4.2.4	Umsetzungsversuche weiterer Nukleophile mit 1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol .....	69
2.4.3	Dimroth-artige Umlagerung von 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1 <i>H</i> -benzotriazol.....	71
2.5	Weitere untersuchte 1 <i>H</i> -Benzotriazole für eine mögliche Ringöffnungsreaktion .....	75
3	Experimenteller Teil .....	78
3.1	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.2.1 .....	81
3.2	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.2.2 .....	82
3.3	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.2.3 .....	88
3.4	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.3.1 .....	91
3.5	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.3.2 .....	96
3.6	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.3.3 .....	100

3.7	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.4.1 .....	102
3.8	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.4.2 .....	105
3.9	Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.4.3 .....	107
4	Zusammenfassung.....	111
5	Anhang.....	117
5.1	Kristallstrukturdaten Verbindung 3c.....	117
5.2	Kristallstrukturdaten Verbindung 3f.....	122
5.3	Kristallstrukturdaten Verbindung 7.....	126
5.4	Kristallstrukturdaten Verbindung 24.....	130
5.5	Kristallstrukturdaten Verbindung 31.....	134
5.6	Bezifferung der Verbindungen.....	137
5.7	Abkürzungen .....	142
6	Literaturverzeichnis.....	143
	Kurzfassung.....	156
	Abstract .....	157
	Erklärung .....	158
	Akademische Lehrer.....	159
	Lebenslauf.....	160

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

1*H*-Benzotriazol hat sich als nützliches und universell einsetzbares synthetisches Auxiliar im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte fest in der organischen Synthesechemie etabliert, da es alle Eigenschaften, die ein gutes synthetisches Auxiliar charakterisieren, in sich vereinigt: leicht durchführbare Einführung und Abspaltung während einer Synthesesequenz, Tolerierung verschiedenster Reaktionsbedingungen (saurer/basischer pH-Wert, hohe Temperaturen oder oxidative/reduktive Bedingungen), Aktivierung anderer funktioneller Gruppen innerhalb des Moleküls und eine Reisolierung (Recycling) sind möglich. So findet es z.B. Einsatz bei Amino-Alkylierungen, bei Peptidkupplungen oder bei der Synthese verschiedener Heterocyclen.<sup>[1-5]</sup>

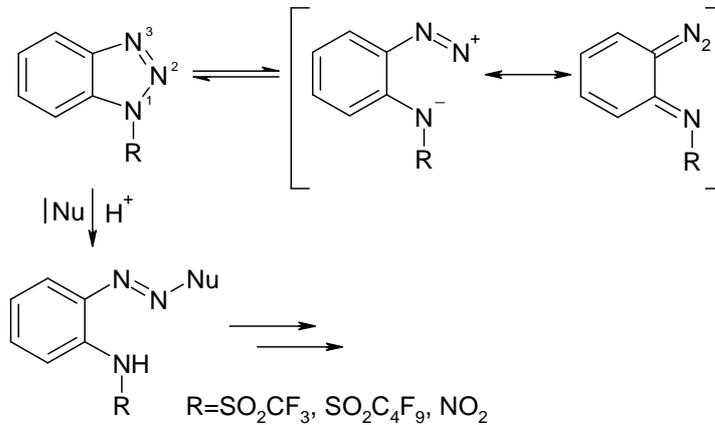
Das zweite große Einsatzgebiet von 1*H*-Benzotriazol und dessen Derivaten beruht auf den Eigenschaften als ausgesprochen guter Komplexligand zu fungieren. So finden sie z.B. Anwendung als Korrosionsinhibitoren oder Haftvermittler für diverse Metalloberflächen.<sup>[6, 7]</sup>

Bei dem [1,2,3]Triazol-Heterocyclus des 1*H*-Benzotriazols handelt es sich um ein sehr stabiles Ringsystem,<sup>[8]</sup> das in den meisten Fällen unverändert aus einer Synthesesequenz hervorgeht. In einigen Fällen kann es aber zu einer Öffnung des [1,2,3]Triazolringes kommen. Die wohl bekannteste und auch älteste beobachtete Öffnungsreaktion unter Abgabe von Stickstoff ist die Graebe-Ullmann Synthese von Carbazol.<sup>[9]</sup> Der Großteil der Ringöffnungen, die durch Pyrolyse oder Photolyse initiiert werden, verläuft radikalisch unter Abgabe eines Stickstoffatoms oder eines Stickstoffmoleküls.<sup>[10-12]</sup>

Weitere Ringöffnungen wurden bei der Umsetzung von verschiedenen 1*H*-Benzotriazolen mit Grignardreagenzien oder von  $\alpha$ -Lithium Derivaten basierend auf *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen beobachtet. Diese Reaktionen verlaufen ebenfalls unter Abgabe von mindestens einem Stickstoffatom.<sup>[13-25]</sup>

Die nukleophile Ringöffnung ohne Abgabe von Stickstoff an 1*H*-Benzotriazolen stellt ein sehr seltenes Phänomen dar und wurde bisher nur an wenigen Beispielen von *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazolen<sup>[26-30]</sup>, 1-Nitro-1*H*-benzotriazol<sup>[31]</sup> und 1,2-Dibenzotriazol-1-yl-1,2-dichlorethan<sup>[32]</sup> beobachtet. Ausschlaggebend für die beiden ersten Beispiele ist dabei, dass der Rest R eine stark elektronenziehende Wirkung auf das [1,2,3]Triazolsystem ausübt und so durch die

geschwächte N1-N2-Bindung ein nukleophiler Angriff unter Ringöffnung an dem N2-Stickstoff möglich wird.



Ziel dieser Arbeit war die umfassende Untersuchung dieser neuartigen Ringöffnung an *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen. Einerseits sollten mit den Derivaten, bei denen eine solche Öffnung bereits beobachtet wurde, weitere Ringöffnungen durchgeführt werden, wobei eine möglichst breite Variation der eingesetzten Nukleophile stattfinden sollte. Andererseits sollten neue elektronenziehende Gruppen R daraufhin getestet werden, ob mit ihnen ebenfalls eine solche Ringöffnungsreaktion initiiert werden kann.

Weiterhin stellte sich die Frage, ob bei den entsprechenden Azo- und Hydrazonprodukten unter bestimmten Bedingungen eine Weiterreaktion möglich ist bzw. ob durch die Wahl bestimmter Nukleophile mit potentiellen Abgangsgruppen der Aufbau stickstoffreicher Heterocyclen durch intramolekulare Ringschlüsse durchführbar ist.

Bei den bisher beobachteten Ringöffnungsreaktionen wurde ein vorgelagertes Gleichgewicht mit den entsprechenden  $\alpha$ -Diazo-1-iminen postuliert und diskutiert. Auch dieses Gleichgewicht sollte im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet werden und auf mögliche analytische Belege, die diese These beweisen oder widerlegen, geprüft werden.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Übersicht über 1*H*-Benzotriazol

#### 2.1.1 Darstellung und Verwendung von 1*H*-Benzotriazolen

1*H*-Benzotriazol ist ein kostengünstiger, stabiler Feststoff und gesundheitlich unbedenklich. Die Darstellung erfolgt durch Diazotierung von *o*-Phenylen-diamin<sup>[33]</sup> und beläuft sich auf eine Weltjahresproduktion von ca. 9000 Tonnen.<sup>[6]</sup>

1*H*-Benzotriazol und Derivate wie z.B. 1-Hydroxymethyl-1*H*-benzotriazol haben sich als Korrosionsinhibitoren für Kupfer, dessen Legierungen und andere Metalle bereits vor Jahren fest etabliert und sind aktuell immer noch Teil der Forschung.<sup>[34]</sup> Aufgrund dieser schützenden Eigenschaften findet man 1*H*-Benzotriazole oft als Zusatzstoff von chemischen Rezepturen, die mit Metallen in Berührung kommen, wie z.B. bei der Enteisung von Flugzeugen, in Bremsflüssigkeiten oder in Geschirrspülmitteln als Silberschutz. Weiterhin wird die komplexierende Eigenschaft der 1*H*-Benzotriazole genutzt, um als Haftvermittler für Aluminium- und Kupferklebungen zu fungieren.<sup>[7]</sup> Dieser ausgedehnte Einsatz in Kombination mit der schlechten biologischen Abbaubarkeit haben in den letzten Jahren zu einer starken Akkumulation in Flüssen und damit zu einem großen Umweltproblem geführt.<sup>[35]</sup>

Auch in der organischen Chemie hat 1*H*-Benzotriazol und dessen Derivate eine breite Anwendung als synthetisches Auxiliar gefunden. Die bereits in Kapitel 1 erwähnten positiven Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungen, wie z.B. die Verwendung diverser 1*H*-Benzotriazole wie HOBT, HBTU, BOP etc. als Peptid-Kupplungs-Reagenzien, wurden bereits ausführlich beschrieben.<sup>[1-3, 5, 36-38]</sup>

Ferner gibt es aufgrund des leichten Zuganges und der hohen enzymatischen Stabilität eine Fülle an biologisch aktiven Substanzen mit [1,2,3]Benzotriazolresten, z.B. das Vorozol als Aromatase-Inhibitor oder diverse Derivate mit antiviraler Aktivität gegen den Humanen Respiratorischen Synzytial-Virus.<sup>[39, 40]</sup>

Auch von Anwendungen als Photostabilisator in Polymeren oder als UV-Absorber in Kosmetika, Sonnenbrillen, Pflanzenschutzfolien etc. wurde bereits berichtet.<sup>[41, 42]</sup>

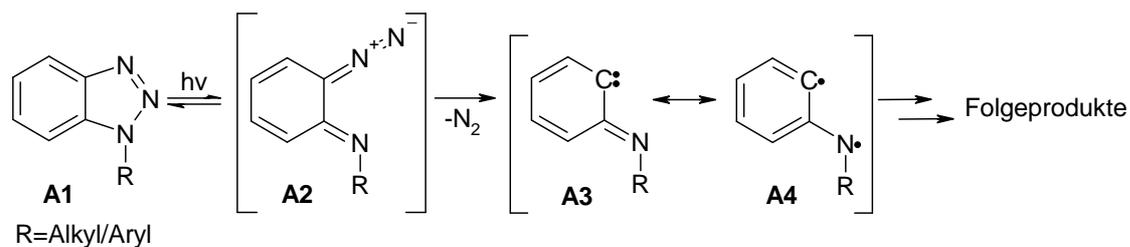
## 2.1.2 Bisher beobachtete Ringöffnungen an 1*H*-Benzotriazolen

Bei fast allen bekannten Reaktionen von *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen bleibt das [1,2,3]Triazolringsystem bis zum Ende der Synthesesequenz unverändert. Es ist überaus stabil gegenüber Säuren und Basen, oxidativen und reduktiven Bedingungen sowie hohen Temperaturen. Es wurden jedoch in den letzten Jahrzehnten einige Ringöffnungsreaktionen an 1*H*-Benzotriazolderivaten beobachtet, von denen die meisten unter Abgabe eines oder zweier Stickstoffatome ablaufen. Oft schließen sich der Öffnung komplexe Umlagerungen und intramolekulare Ringschlüsse an und führen zu unerwarteten Produkten. Die Ringöffnung ohne Abgabe von Stickstoff ist selten und kann in einigen Fällen für den Aufbau stickstoffreicher Heterocyclen oder signifikanter Strukturen genutzt werden. Im Folgenden werden verschiedene Reaktionen und Mechanismen zur Ringöffnung von 1*H*-Benzotriazolen eingehender behandelt.

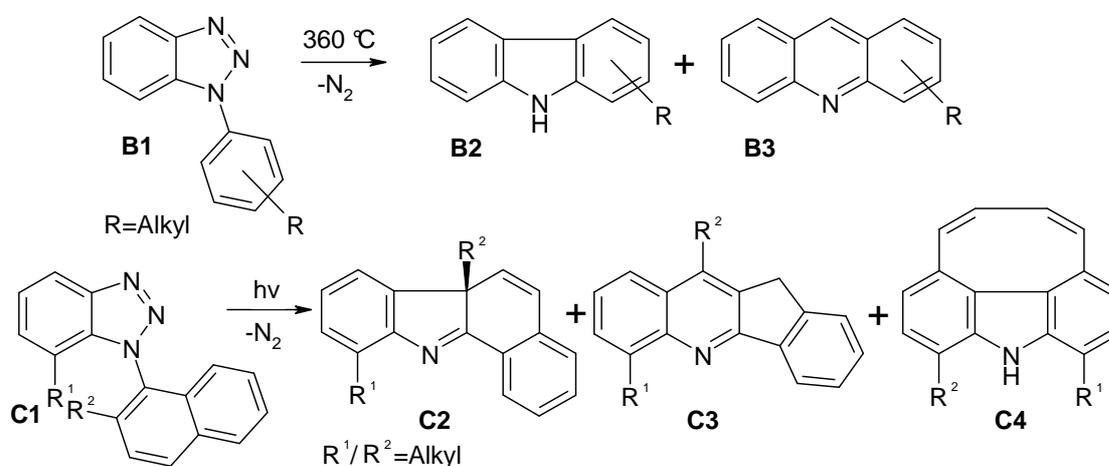
### 2.1.2.1 Ringöffnung durch Pyrolyse, Thermolyse oder Photolyse

Eine Möglichkeit zur Öffnung des Triazolsystems besteht in der Pyrolyse (meistens Flash-Vakuum Pyrolyse),<sup>[43]</sup> Thermolyse oder Photolyse bestimmter 1*H*-Benzotriazole, wozu es eine große Anzahl an Veröffentlichungen gibt. Im Folgenden sollen nur wenige Beispiele näher betrachtet werden. Für umfassende Informationen sei auf zwei Übersichtsartikel zu diesem Themengebiet verwiesen.<sup>[1, 44]</sup>

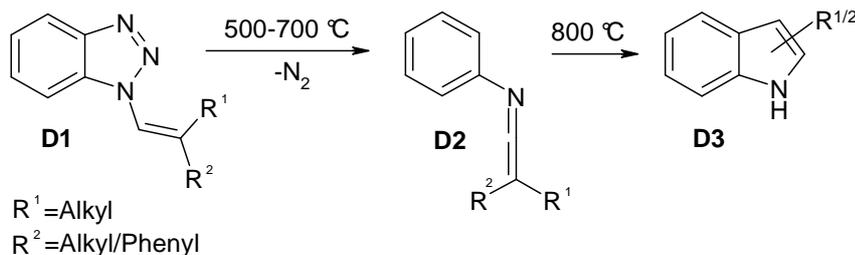
Bei den meisten Reaktionen dieser Art führt die Bestrahlung von **A1** oder die Zuführung thermischer Energie zunächst zu dem Diazoimin **A2**, das nur bei tiefen Temperaturen stabil und detektierbar ist. **A2** reagiert thermisch oder photochemisch weiter zu dem Singulett-Carben **A3**, welches entweder direkt weiterreagiert oder aber über ein Intersystem Crossing zu der Triplett-Struktur **A4** führt.<sup>[10]</sup> Alle drei reaktiven Zwischenstufen, das Diazoimin **A2**, das Carben **A3** und das Biradikal **A4** konnten spektroskopisch nachgewiesen werden.<sup>[11, 12]</sup> In den meisten Fällen liefern die Pyrolysen und Photolysen komplexe Produktmischungen mit schlechten bis mäßig guten Ausbeuten.



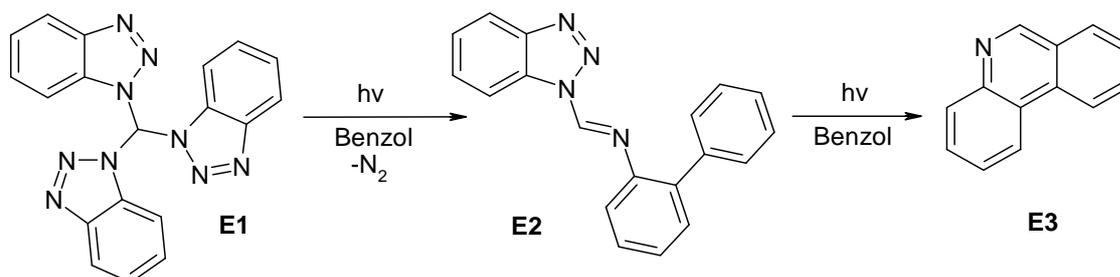
Die 1896 beschriebene und bekannteste Darstellung von Carbazol durch Erhitzen von 1-Phenyl-1*H*-benzotriazol auf 360 °C unter Abgabe von Stickstoff stellt die klassische Graebe-Ullmann Synthese dar.<sup>[9]</sup> Diesen Arbeiten folgten viele Veröffentlichungen, in denen verschieden substituierte *N*-Aryl- oder *N*-Heteroaryl-1*H*-benzotriazole **B1** oder 1-(Benzotriazol-1-yl)naphthalene **C1** einer Flash Vakuum Pyrolyse oder einer Photolyse ausgesetzt wurden. Diese Reaktionen führten im ersten Fall zu verschiedenen Carbazolen **B2** und Acridinen **B3**,<sup>[45-48]</sup> im Zweiten zu teilweise sehr überraschenden Produkten wie Cycloocta-carbazolen **C4**, 6*aH*-Benzocarbazolen **C2**<sup>[49]</sup> oder Indenochinolin **C3**.<sup>[50-52]</sup>



Die Pyrolyse von *N*-Vinyl-1*H*-benzotriazolen **D1** bei 500-700 °C führt zunächst zu den entsprechenden *N*-Phenylketenimininen **D2**, die bei 800 °C weiter zu verschiedenen Indolen **D3** reagieren.<sup>[49, 53]</sup>



Die erst 2007 veröffentlichte, durch UV-Licht induzierte Zersetzung von Tris(benzotriazolyl)methan **E1** zeigt, dass auch noch nach weit über 100 Jahren Forschung ein reges Interesse an diesem Themengebiet vorhanden ist. Die Reaktion ausgehend von **E1** liefert zunächst (1-Benzotriazol-1-yl-methyliden)-biphenyl-2-ylamin **E2** unter Abgabe von Stickstoff und eines Benzotriazolylradikals und der Addition von Benzol. Die Elimination des zweiten Benzotriazolylradikals führt zu einem Biphenyl-2-ylmethylenamin-radikal, das letztendlich unter Ringschluss zu dem Phenantridin **E3**<sup>[54]</sup> führt.



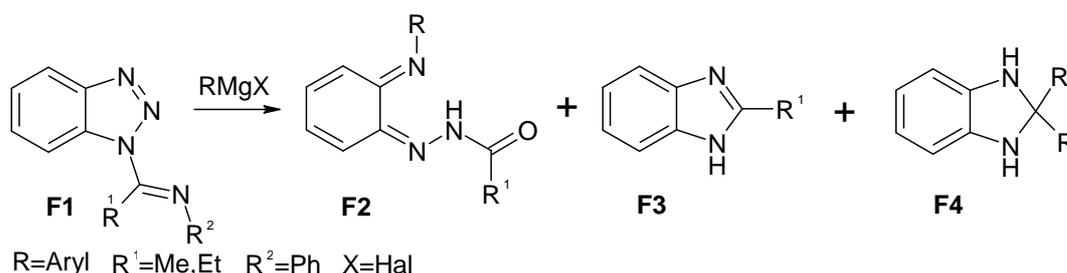
Die Aufzählung weiterer Pyrolysen und Photolysen von verschiedenen 1H-Benzotriazolen zu z.B.  $\beta$ -Carbolinen<sup>[55]</sup>, Pyrrolo[2,3-d]pyrimidinen,<sup>[56]</sup> Benzimidazolen,<sup>[57]</sup> Chinolinen,<sup>[58]</sup> 3-Azacarbazolen,<sup>[59]</sup> Cyanoindenen und Cyanopyrrolen<sup>[60]</sup> ließe sich noch länger weiterführen, übersteigt aber an dieser Stelle den Umfang.

### 2.1.2.2 Ringöffnung durch Grignard-Reagentien

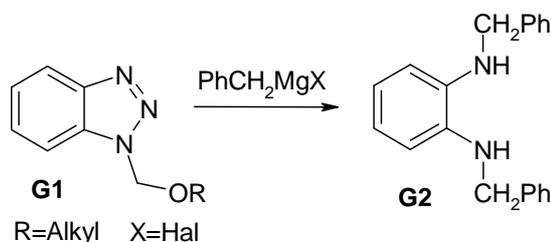
Die Öffnung des 1H-Benzotriazolsystemes durch Grignard-Reagentien verläuft bei sehr viel milderem Bedingungen als die bisher genannten Photo- und Pyrolysen und liefert somit höhere Ausbeuten und bessere Selektivitäten. Die folgenden Ringöffnungsreaktionen verlaufen über ionisch-polare Mechanismen

unter Abgabe eines Moleküls oder eines einzelnen Stickstoffatoms und sind maßgeblich auf Katritzky *et al.* zurückzuführen.<sup>[1]</sup>

Bei der Umsetzung von 1-Imidoyl-1*H*-benzotriazolen **F1** mit Grignard-Reagentien erfolgt nicht nur der erwartete nukleophile Angriff auf den Imidoyl-Kohlenstoff zu Iminen unter Abgabe eines 1*H*-Benzotriazol-Anions (nicht in der Grafik gezeigt), sondern ebenso auf den N2- und N3-Stickstoff des [1,2,3]Triazolsystems. Komplexe Umlagerungen und Abgabe eines Stickstoffatoms führen zu verschiedenen Produkten **F2-F4**.<sup>[13]</sup>

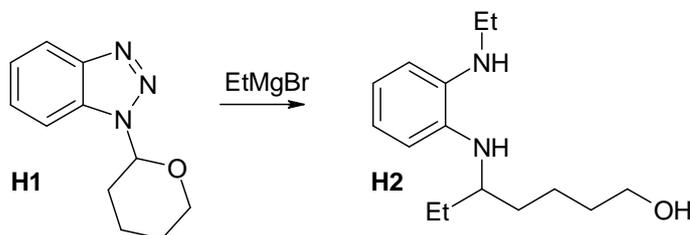


Ähnliche Beispiele für einen Angriff auf den N3-Stickstoff wurden bei der Reaktion von *N*-(Alkoxyalkyl)-1*H*-benzotriazolen **G1** mit Grignard-Reagentien zu dem Phenylendiaminderivat **G2** gefunden.<sup>[14]</sup>



Werden cyclische  $\alpha$ -Benzotriazolyl-substituierte Ether **H1** z.B. mit Ethylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht, kommt es zu einer Öffnung des Triazolringes durch nukleophilen Angriff des Grignard-Reagenzes auf den N3-Stickstoff. Eine weitere Ringöffnung des cyclischen Ethers durch das Ethylmagnesiumbromid führt zu dem entsprechenden Alkohol **H2**.<sup>[15, 16]</sup> Das Verhältnis der beschriebenen Ringöffnungsprodukte bzw. der erwarteten Substitution des 1*H*-Benzotriazols zu verschiedenen substituierten cyclischen Ethern hängt von der Ringgröße des Ethers sowie von der Nukleophilie des

Grignard-Reagenzes ab. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Lithiumaluminiumhydrid als metallorganisches Nukleophil gemacht.

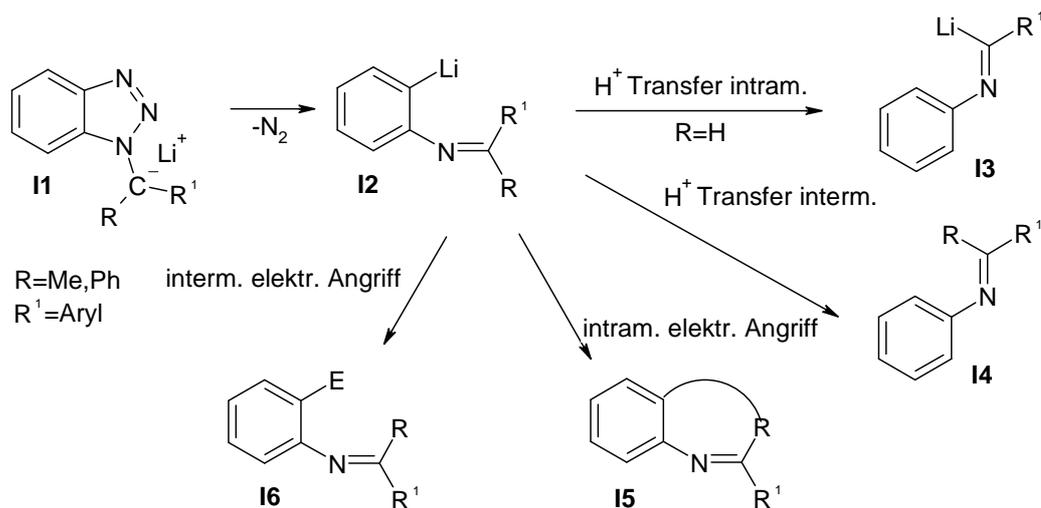


Unter Abgabe von Stickstoff reagieren 2-(1-Benzotriazol-1-yl-butyl)pyridine mit Arylmagnesiumbromid nicht zu den erwarteten Substitutionsprodukten, sondern zu verschiedenen Anilinderivaten.<sup>[17]</sup>

Auch bei der Umsetzung von *N*-(Benzotriazol-1-yl-methyl)-*N*-methylpyrrolidinium-iodid mit Ethylmagnesiumiodid ist eine Ringöffnung des Triazolsystems sowie eine Substitution des Ammoniumrestes zu verschieden substituierten *ortho*-Aminoanilinen, analog der Reaktion zu **H2**, zu beobachten.<sup>[18]</sup>

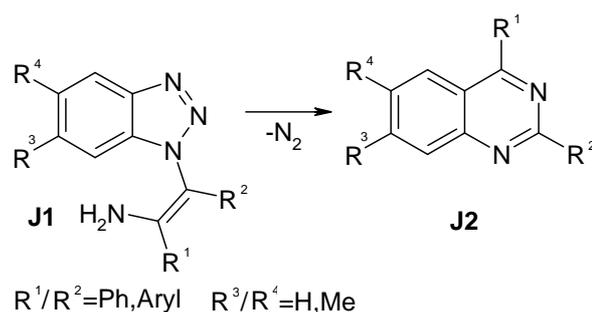
### 2.1.2.3 Ringöffnung von $\alpha$ -Carbanionen bei *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen

Viele der durch eine Deprotonierung mit Butyllithium erhaltbaren  $\alpha$ -Lithium-Derivate von *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen **I1** eliminieren zunächst Stickstoff und reagieren zu *ortho*-Carbiminophenyl-Anionen **I2**, die wiederum unter inter- oder intramolekularen Protonentransfer (**I3/I4**) oder mit inter- oder intramolekularen elektrophilen Zentren weiter reagieren (**I5/I6**).<sup>[19]</sup> Wird z.B. Tosylazid als elektrophile Spezies zu dem *N*-Benzylbenzotriazolyl-Anion **I2** (R=Ar, R<sup>1</sup>=H) gegeben, reagiert dies unter intermolekularer elektrophiler Substitution zu 3-Phenyl[1,2,4]benzotriazin.<sup>[20]</sup>



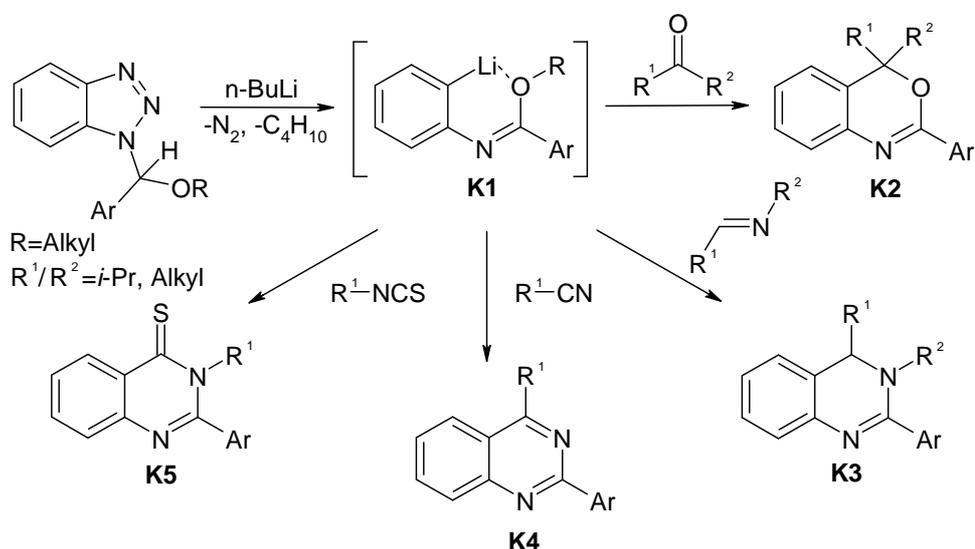
$\alpha$ -Carbanionen, die von 4-Benzotriazolyl-[1,2,3,4]tetrahydrochinolinen ausgehend generiert werden, reagieren abweichend von den bisher genannten Mechanismen und eignen sich für die Synthese von Chinolin- und Julolidin-Derivaten.<sup>[22, 23]</sup>

Ein ähnlicher Ringöffnungsmechanismus wie bei den  $\alpha$ -Lithium-Derivate **I1** wird bei 1-(2-Amino-alken-1-yl)benzotriazolen **J1** beobachtet. Hier ist jedoch keine Deprotonierung durch eine starke Base nötig, da durch die vinyloge Konjugation die Ringöffnung und die damit verbundene Abgabe von Stickstoff bereits erleichtert ist. Der Mechanismus verläuft über Indolin- und Aziridin-Intermediate, bis schließlich 2,4-disubstituierte Chinazoline **J2** resultieren.<sup>[24]</sup>

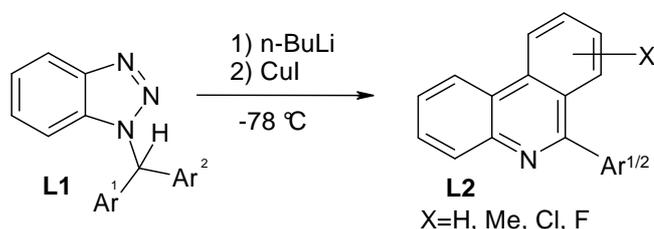


Die Ringöffnung von *N*-( $\alpha$ -Alkoxybenzyl)benzotriazol-Anionen bietet ein besonders breites Spektrum für den Aufbau verschiedenster Heterocyclen.<sup>[21]</sup> Dabei wird zunächst über eine Chelatisierung des *ortho*-Lithium-Kations **K1** durch den Alkoxy-Sauerstoff die Ringöffnung vereinfacht und die Alkoxy-Gruppierung kann als potentielle Abgangsgruppe fungieren. Unter

Einsatz verschiedener Elektrophile können so z.B. mit Aldehyden oder Ketonen 4*H*-3,1-Benzoxazine **K2**, mit Iminen 3,4-Dihydrochinazoline **K3**, mit Nitrilen Chinazoline **K4** oder mit Isothiocyanaten 3*H*-Chinazolin-4-thione **K5** aufgebaut werden.



Einen guten Zugang zu 6-Arylphenanthridin-Derivaten **L2** ermöglicht die Umsetzung von Diarylbenzotriazol-1-yl-methyl-Anionen mit Kupfer(I)iodid in THF bei tiefen Temperaturen. Der radikalische Mechanismus verläuft über die Ringöffnung des Benzotriazolsystems unter Abgabe von Stickstoff und anschließender Cyclisierung, wobei der Ringschluß vorzugsweise an dem elektronenärmeren Aromaten stattfindet.<sup>[25]</sup>



Auch an dieser Stelle könnte die Aufzählung weiterer Synthesen stickstoffreicher Heterocyclen ausgehend von *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen zu z.B. verschiedenen Pyrazol-Derivaten<sup>[61]</sup> oder 1,2,4-Triazolo[1,5-*a*]chinoxalinen<sup>[62]</sup> weitergeführt werden, dies übersteigt hier aber den Umfang.

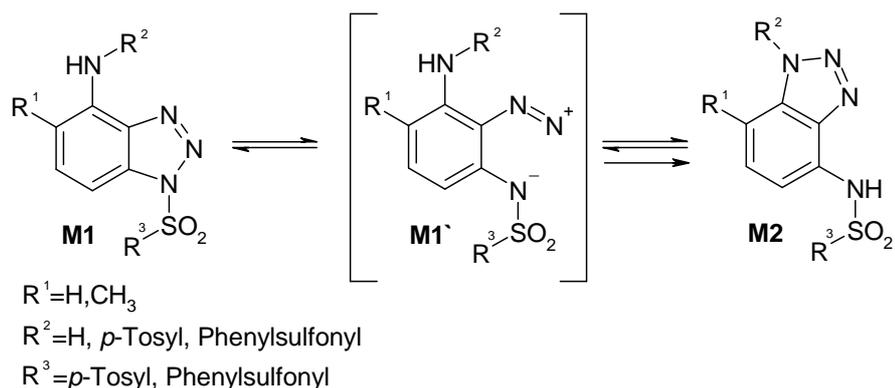
#### 2.1.2.4 Ringöffnungen von *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazolen

Die Synthese der *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazole geht meist von 1*H*-Benzotriazol und den entsprechenden Sulfonsäurehalogeniden oder Anhydriden in Anwesenheit einer Base aus.<sup>[26, 63, 64]</sup> Die Reaktion von Sulfinsäuresalzen mit *N*-Chlor-1*H*-benzotriazol führt ebenfalls in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten.<sup>[65]</sup>

Obwohl *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazole schon seit Jahrzehnten bekannt sind, haben sie erst in den letzten Jahren verstärkt Anwendungen in der organischen Chemie gefunden. Sie werden unter anderem für die Darstellung von *N*-Acylbenzotriazolen verwendet, die eine gute Alternative zu den teilweise schwer zugänglichen analogen Säurechloriden darstellen.<sup>[63, 66]</sup> Weiterhin werden *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazole für die milde *C*-Sulfonylierung von Nitrilen, Heterocyclen, Sulfonen oder Estern verwendet.<sup>[67]</sup> Auch die Darstellungen von Arylsulfonamiden und Arylsulfonaten<sup>[68]</sup> oder die Synthese von *N*-Imidoylbenzotriazolen über eine der Beckmann-Umlagerung ähnlichen Reaktion wurden ausführlich beschrieben.<sup>[69]</sup>

Nachfolgend werden einige Ringöffnungsreaktionen von *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazole aufgeführt die ohne Abgabe von Stickstoff ablaufen.

Die Dimroth-Umlagerung stellt eine besondere Reaktion von 1*H*-[1,2,3]Triazolen dar und ist schon lange bekannt,<sup>[70-72]</sup> jedoch wurde bei 4-Amino- oder 4-Imino-substituierten Benzotriazolen **M1** zunächst keine Dimroth-ähnlichen Umlagerungen beschrieben. Erst 1992 wurden analoge intramolekulare Reaktionen bei 1*H*-Benzotriazolen beobachtet, die an dem N1-Stickstoff einen stark elektronenziehenden Substituenten wie z.B. die Toluolsulfonylgruppe besitzen, wodurch es zu einer Schwächung der N1-N2-Bindung kommt.<sup>[29]</sup> Die Verwendung von polaren Lösemitteln und die Zuführung thermischer Energie führt zu den Umlagerungsprodukten **M2**, welche größtenteils isoliert und charakterisiert wurden. Die Umlagerungsrate bzw. die Gleichgewichte zwischen **M1**, **M1**<sup>+</sup> und **M2** (wenn eines zwischen **M1**<sup>+</sup> und **M2** vorlag) wurden durch NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.<sup>[29]</sup>

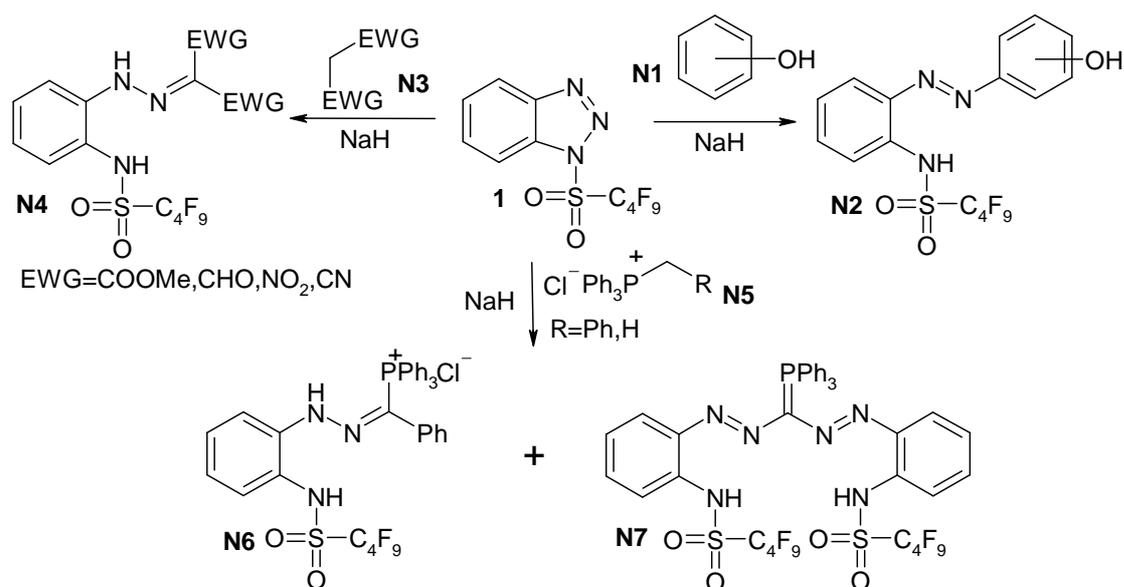


Von der ersten nukleophilen intermolekularen Ringöffnung eines *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazols wurde von Ziegler *et al.* 2004 berichtet.<sup>[26]</sup> 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol **1** reagiert dabei mit verschiedenen Phenolen und Naphtholen **N1** unter Zugabe einer Base zu den entsprechenden *ortho*- und *para*-Azoverbindungen **N2**, wobei die Bildung der jeweiligen Produkte durch drei mögliche Mechanismen erklärt werden kann.<sup>[73]</sup>

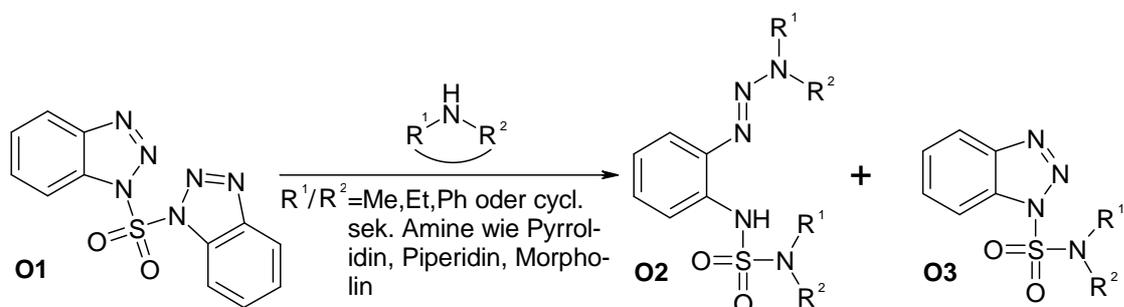
Das kleinere homologe Trifluormethansulfonyl-1*H*-benzotriazol<sup>[64]</sup> reagiert mit Phenolaten analog zu den entsprechenden Azoverbindungen. Diese Eigenschaft wurde für den Aufbau eines unsymmetrischen Zink-Phthalocyanin-Komplexes genutzt, indem an einen [1,2,3]triazol-haltigen Phthalocyanin-Komplex die Trifluormethansulfonylgruppe addiert und durch Natriumnaphtholat zu der entsprechenden Azoverbindung geöffnet wurde.<sup>[28]</sup>

Wird 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol mit C,H-aciden Spezies wie Diethylmalonat oder Meldrumsäure **N3** in einem basischen Medium umgesetzt, kommt es ebenfalls zu einer nukleophilen Ringöffnung am N2-Stickstoff des Triazolsystems und es resultieren  $\alpha$ -funktionalisierte Arylhydrazone **N4**.<sup>[74]</sup>

Werden verschieden substituierte Benzyltriphenylphosphoniumchloride **N5** mit NaH in die korrespondierenden Phosphorane umgesetzt und *in situ* mit **1** zur Reaktion gebracht, so resultieren unter Ringöffnung Arylazomethylen-triphenylphosphorane **N6** oder die entsprechenden Hydrochloride, wenn HCl-Gas eingeleitet wird. Wird Methyltriphenylphosphoniumbromid **N5** als Wittig-Reagenz-Vorläufer verwendet, kommt es zur Bildung von bis-Arylazomethylen-triphenylphosphoran **N7**.<sup>[27]</sup>



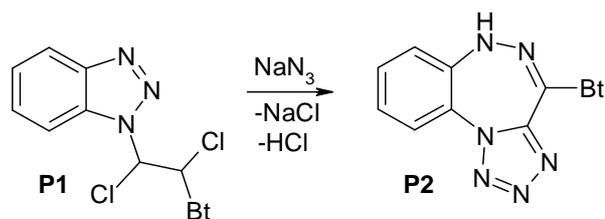
Wird 1,1'-Sulfonylbis(benzotriazol) **O1** mit sekundären Aminen umgesetzt, kommt es zur Bildung der erwarteten *N*-sulfonyl-1*H*-benzotriazole **O3** durch eine nukleophile Substitution. Es kommt aber auch zu einer Konkurrenzreaktion, in der ein sekundäres Amin den einen der beiden Benzotriazolreste öffnet und ein zweites Amin den anderen substituiert. Es bilden sich dementsprechend *o*-Sulfamidotriazobenzole **O2**.<sup>[30]</sup>



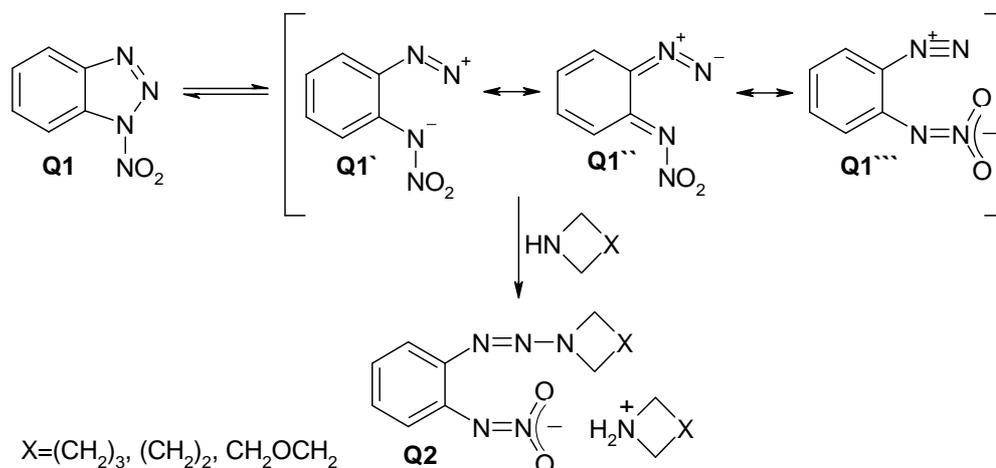
### 2.1.2.5 Sonstige Ringöffnungen an 1*H*-Benzotriazolen

Einige nur schwer kategorisierbare, aber interessante Ringöffnungen sollen im folgenden Kapitel kurz behandelt werden. Davon laufen die ersten beiden genannten Reaktionen ohne Abgabe von Stickstoff ab.

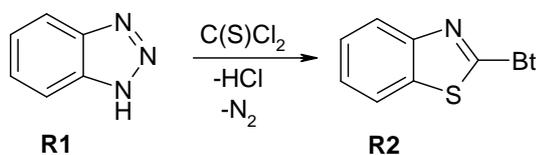
Eine unerwartete Reaktion ist die Umsetzung von 1,2-Dibenzotriazol-1-yl-1,2-dichlorethan **P1** mit Natriumazid zu einem Triazepin-Derivat **P2**.<sup>[32]</sup>



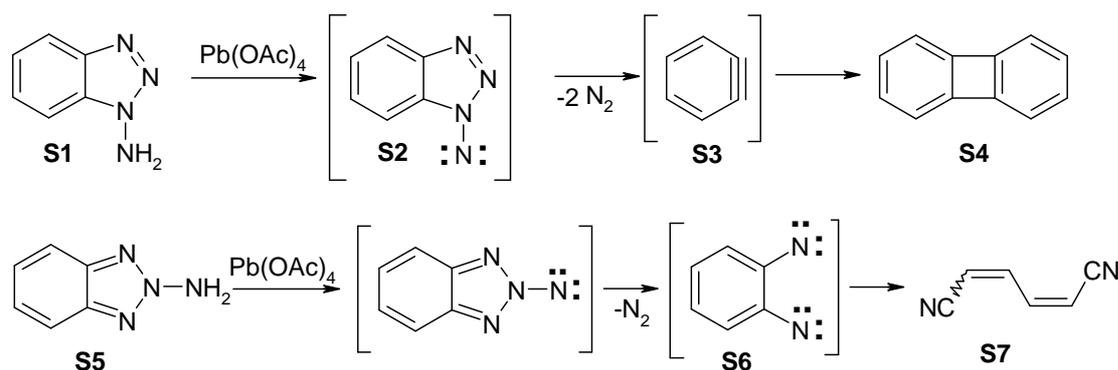
Eine weitere interessante Reaktion ist die Umsetzung von 1-Nitro-1*H*-benzotriazol **Q1** mit cyclischen Aminen. **Q1** steht dabei isomer durch die Ringöffnung des Triazolsystems mit drei möglichen mesomeren  $\alpha$ -Diazo-1-nitroimin Grenzstrukturen **Q1'**-**Q1''''** im Gleichgewicht, welche mit verschiedenen cyclischen Aminen zu Triazenen **Q2** weiterreagieren. Ein zweites Molekül des Amins fungiert als Base und bildet mit dem Triazen ein Ammonium-Salz.<sup>[31]</sup> Bei der Umsetzung von **Q1** mit Indolizinderivaten wird in einer Literaturstelle ein radikalischer Elektronen-Transferprozess postuliert, der möglicherweise auch auf die Reaktion mit den cyclischen Aminen zutrifft.<sup>[75]</sup>



Wird 1*H*-Benzotriazol **R1** mit Thiophosgen umgesetzt, resultiert unter Säure-Katalyse und Abgabe von Stickstoff 1-Benzothiazol-2-yl-benzotriazol **R2**.<sup>[76]</sup>



Unter oxidativen Bedingungen kann ausgehend von 1-Amino-1*H*-benzotriazol **S1** eine Nitrenspezies **S2** an der  $\alpha$ -Stellung generiert werden. Es kommt unter Abgabe von zwei Molekülen Stickstoff und Dimerisierung des entstandenen Arins **S3** zur Bildung des Biphenylen **S4**.<sup>[77, 78]</sup> Wird das gleiche Prozedere am 2-Amino-2*H*-benzotriazol **S5** durchgeführt, kommt es unter Abgabe eines Moleküls Stickstoff intermediär zu einem Dinitren **S6** und unter Öffnung des aromatischen Systems zu isomeren Muconitrilen **S7**.<sup>[77]</sup>



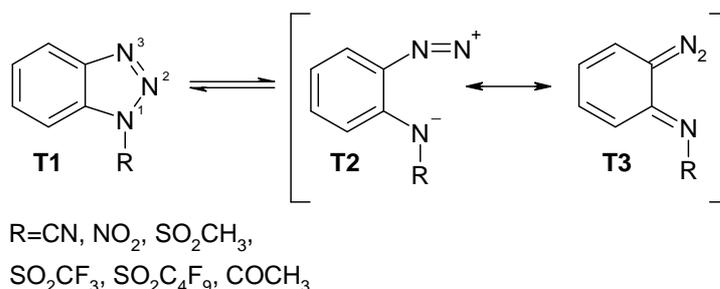
### 2.1.3 Quantenmechanische Studie zur Ringöffnungstendenz verschiedener 1*H*-Benzotriazole

Wie in dem Kapitel 2.1.2 bereits ausgeführt, findet die nukleophile Ringöffnung von *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen ohne Abgabe von Stickstoff selten statt. Beobachtet wurde eine solche Reaktion unter milden Bedingungen bereits bei 1-Nitro-1*H*-benzotriazol und 1,1'-Sulfonylbis-(benzotriazol) mit sekundären Aminen als auch bei 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol mit Phenolaten, Phosphoryliden und C,H-aciden Komponenten. Diese nicht erwarteten Ergebnisse haben die Frage aufgeworfen, ob auch andere elektronenziehende Gruppen an dem N1-Stickstoff einen ähnlichen Effekt hervorrufen können.

Eine dazu durchgeführte quantenmechanische Studie von Ochsenfeld *et al.* hat sich mit verschiedenen *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen befasst, wobei Aussagen über die Tendenz zur Ringöffnung über die Bindungslängen N1-N2 bzw. N2-N3 der jeweiligen 1*H*-Benzotriazole gemacht wurden.<sup>[73]</sup> Verschiedene Rechnungen wurden mit 1*H*-Benzotriazol und der Methyl-, Cyano-, Nitro-, Mesyl-, Triflyl- und der Nonaflylgruppe als Substituenten an der N1-Position

durchgeführt. Eine stark elektronenziehende Gruppe sollte die N1-N2-Bindung schwächen und sich somit die Bindungslänge prolongieren, die N2-N3-Bindung sollte sich dementsprechend kontrahieren. Diese Annahme könnte sich auch in dem Gleichgewicht mit den bereits geöffneten isomeren  $\alpha$ -Diazostrukturen **T2** und **T3** widerspiegeln, wie es bereits bei den Dimroth-artigen Umlagerungen von 1-Toluolsulfonyl-4-amino-1*H*-benzotriazolen oder der Reaktion von 1-Nitro-1*H*-benzotriazol mit sekundären Aminen postuliert worden ist. Ein solches Gleichgewicht wurde bereits bei N1-sulfonylsubstituierten [1,2,3]Triazolen gefunden, die geöffnete Diazo-Form wurde über IR- und NMR-Studien bestätigt.<sup>[79-81]</sup>

Das 1-Cyano-1*H*-benzotriazol sollte den Rechnungen nach den stärksten Diazocharakter haben, gefolgt von dem Trifluormethan- und dem Nonafluorbutylsulfonylrest. Das 1-Nitro-1*H*-benzotriazol sollte einen noch schwächer ausgebildeten Diazocharakter als das 1*H*-Benzotriazol mit dem Methansulfonylrest haben. NMR- und IR-Versuche zu dem Gleichgewicht mit **T1** und **T2/T3** wurden bisher nur mit dem 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol durchgeführt, wobei jedoch keine Indizien für ein Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes gefunden werden konnten.<sup>[73]</sup>



Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Schwerpunkt auf die Untersuchung der nukleophilen Ringöffnungsreaktion bei 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol, 1-Nitro-1*H*-benzotriazol und 1-Cyano-1*H*-benzotriazol gelegt. Die entsprechenden Ergebnisse zu diesen drei Derivaten folgen in den Kapiteln 2.2, 2.3 und 2.4.

Ein Überblick über durchgeführte Experimente mit weiteren elektronenziehenden Gruppen, die nicht in der quantenmechanischen Studie berücksichtigt worden sind, ist in Kapitel 2.5 zu finden.

## 2.2 Umsetzungen mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol (**1**)

1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol wurde erstmals von Ziegler *et al.* 2004 dargestellt, um eine potentielle Anwendung als Übertragungsreagenz der Nonafluorbutansulfonylgruppe auf Alkohole zu überprüfen.<sup>[26]</sup> Bei Übertragungsversuchen mit Kohlenhydraten unter verschiedenen Bedingungen konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden. Wird **1** jedoch mit Phenolen unter basischen Bedingungen umgesetzt, resultieren erstaunlicherweise durch nukleophile Ringöffnung die entsprechenden *o*-Azofarbstoffe. Die aus dieser Entdeckung resultierenden Synthesen und Anwendungen wurden bereits in Kapitel 2.1.2.4 beschrieben.

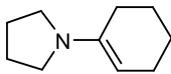
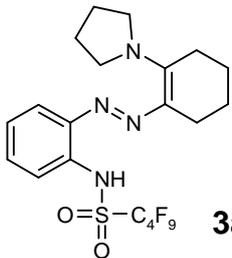
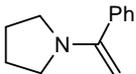
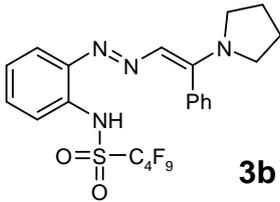
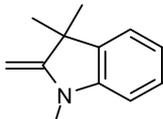
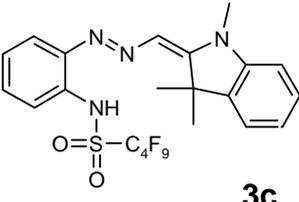
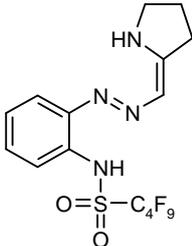
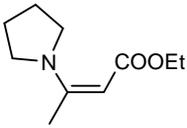
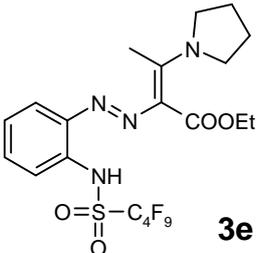
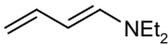
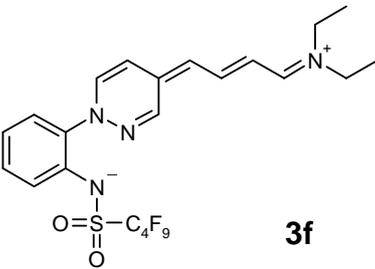
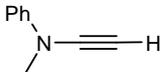
### 2.2.1 Reaktion von Enaminen mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

Enamine sind eine schon lange in der Chemie bekannte und gut erforschte Substanzklasse.<sup>[82]</sup> Sie haben breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden, wobei die wohl bekannteste die Alkylierung und Acylierung von Ketonen über die entsprechenden Enamine als reaktive Intermediate ist (Storck-Reaktion).<sup>[83]</sup> Aber auch bei Ringvergrößerungen,<sup>[84]</sup> bei dem Aufbau von verschiedenen Heterocyclen oder bei der Naturstoffsynthese finden sie eine Anwendung.<sup>[85-87]</sup> Bei all diesen Beispielen wurden die ausgeprägten nukleophilen Eigenschaften der Enamine mit entsprechenden Elektrophilen ausgenutzt.

1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol reagiert bei RT in THF mit verschiedenen Enaminen **2a-2e** zu *o*-Nonafluorbutansulfon-amido-phenylazo-enaminen **3a-3e** (siehe Tabelle 1). Die Verbindungen **3a-3d** wurden in Zusammenarbeit mit M. U. Anwar dargestellt und charakterisiert, die entsprechenden analytischen Daten sind in der Literatur zu finden.<sup>[88]</sup>

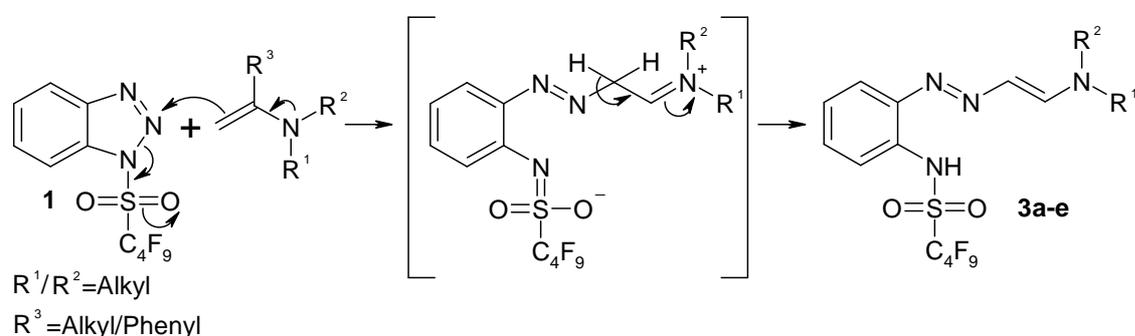
Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Ringöffnungen von **1** durch Phenolate<sup>[26]</sup> oder C,H-acide Spezies<sup>[74]</sup> sind die Reaktionen innerhalb weniger Stunden vollständig abgelaufen und es ist kein zusätzlicher Einsatz einer Base notwendig. Die Ausbeuten der Produkte **3a-3e** liegen zwischen 43 % und 84 %.

Tabelle 1. Umsetzung von **1** mit verschiedenen Enaminen **3a-3f**.

Enamin	Produkt	Ausbeute
 <b>2a</b>	 <b>3a</b>	<b>3a</b> 81 %
 <b>2b</b>	 <b>3b</b>	<b>3b</b> 74 %
 <b>2c</b>	 <b>3c</b>	<b>3c</b> 84 %
 <b>2d</b>	 <b>3d</b>	<b>3d</b> 70 %
 <b>2e</b>	 <b>3e</b>	<b>3e</b> 43 %
 <b>2f</b>	 <b>3f</b>	<b>3f</b> 20 %
 <b>2g</b>	keine Reaktion	

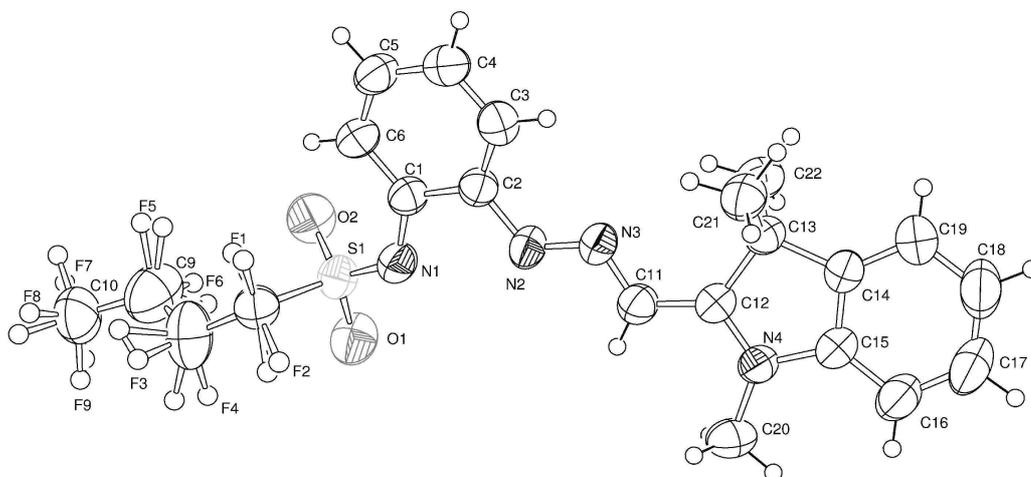
Der Reaktionsmechanismus kann analog zu dem postulierten Mechanismus in der Literatur formuliert werden.<sup>[26]</sup> Dabei greift der nukleophile Kohlenstoff des Enamins zunächst den N2-Stickstoff des 1*H*-Benzotriazols an, durch die starke elektronenziehende Wirkung des Nonafluorbutansulfonylrestes öffnet sich der Ring und es kommt zu dem entsprechenden Additionsprodukt. Nach einer Protonenverschiebung resultiert die entsprechende Azoverbindung.

Es kann jedoch auch ein leicht abgewandelter Mechanismus über die geöffneten  $\alpha$ -Diazo-Intermediate formuliert werden, welche mit **1** möglicherweise im bereits erwähnten Gleichgewicht stehen.<sup>[26, 30]</sup>



Für Verbindung **3c** konnte eine Kristallstruktur angefertigt werden (siehe Abbildung 1): diese zeigt an der Azogruppe sowie an der Doppelbindung eine *E*-Konfiguration. Dies legt die Vermutung nahe, dass alle übrigen Verbindungen wahrscheinlich ebenfalls in der bevorzugten *E*-Konfiguration vorliegen. Alle Bindungslängen und Winkel entsprechen den erwarteten Werten.

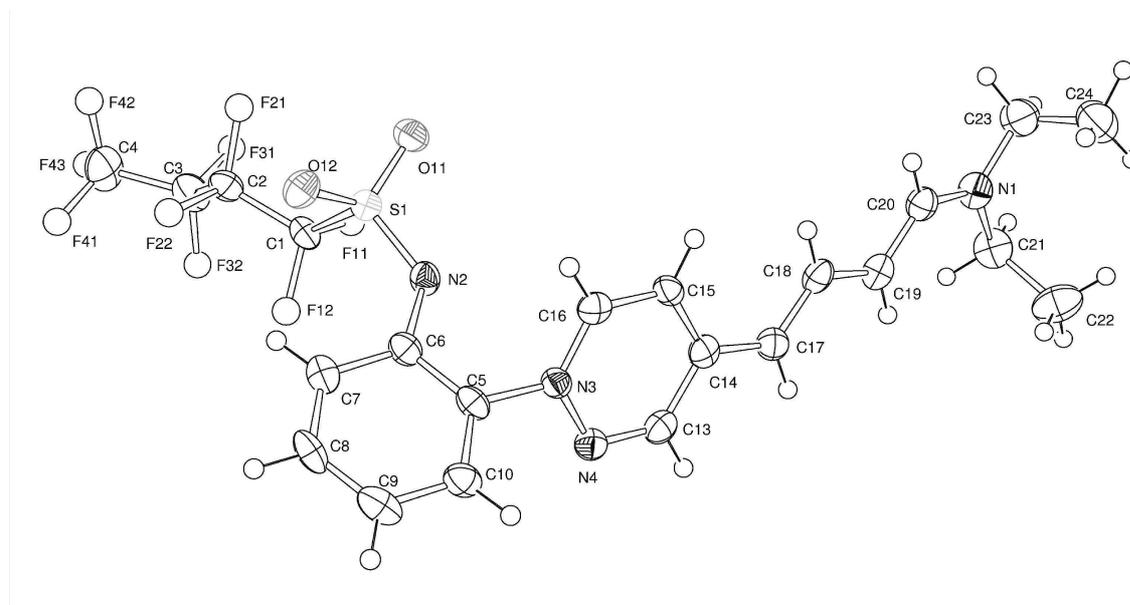
Für Verbindung **3d** ist die Formulierung zweier tautomerer Formen möglich: die des Azo-Tautomers, wie in Tabelle 1 dargestellt, oder die des Hydrazon-Tautomers. Die Hydrazon-Form liegt z.B. bei den analogen Additionsprodukten der Reaktion von C,H-aciden Komponenten mit Verbindung **1** vor.<sup>[74]</sup> Das charakteristische NH-Hydrazon-Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei ca. 15 ppm fehlt und das Singulettsignal des NH-Protons des Pyrrolidinrestes bei 2.13 ppm deuten auf die Azo-tautomere Form hin. Ein Gleichgewicht wie bei anderen Azo-Enaminen konnte nicht gefunden werden.<sup>[89]</sup>



**Abbildung 1:** ORTEP-Plot von Verbindung **3c**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] bzw. Winkel [°]: C(2)-N(2): 1.416(4), N(2)-N(3): 1.313(4), N(3)-C(11): 1.301(4), C(11)-C(12): 1.405(5), N(3)-N(2)-C(2): 121.0(3), C(11)-N(3)-N(2): 116.6(3), N(3)-C(11)-C(12): 119.1(4).

Das durch die Estergruppe weniger reaktive Enamin **2e** liefert nur eine Ausbeute von 43 %. Mit dem Inamin **2g**<sup>[90]</sup> als Nukleophil konnte keine Reaktion festgestellt werden, was auf die geringere Nukleophilie des sp-hybridisierten Kohlenstoffs im Gegensatz zu den anderen eingesetzten sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffen zurückgeführt werden kann. Auch der Zusatz verschiedener Basen (NEt<sub>3</sub>, NaH), die Verwendung anderer Lösemittel (Toluol, DMF) oder eine Erhöhung der Temperatur führten nur zu einer langsamen Zersetzung des Eduktes.

Mit zwei Äquivalenten des konjugierten Dienamins **2f**<sup>[91]</sup> reagiert **1** mit 20 % Ausbeute zu dem Pyridazin-Zwitterion **3f**. Bei Zugabe von nur einem Äquivalent **2f** sind nur Spuren des Produktes zu finden. Die Struktur wurde röntgenkristallographisch verifiziert<sup>[92]</sup> (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2:** ORTEP-Plot von Verbindung **3f**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] bzw. Winkel [°]: C(5)-N(3)-Torsionswinkel: 53.5, N(3)-C(5): 1.439(5), N(3)-C(16): 1.346(6), C(15)-C(16): 1.366(6), C(14)-C(15): 1.416(6), N(3)-N(4): 1.363(5), N(4)-C(13): 1.298(6), C(13)-C(14): 1.429(6), C(14)-C(17): 1.398(6), C(17)-C(18): 1.375(6), C(18)-C(19): 1.392(6), C(19)-C(20): 1.382(7), N(1)-C(20): 1.326(6).

**3f** zeigt einen sehr hohen molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon=72013 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$  bei dem Absorptionsmaximum von 538,9 nm. Dies ist sowohl auf den zwitterionischen Charakter zurückzuführen, als auch auf die Verdrehung der Ebenen des Phenylringes in Relation zur Ebene des Pyridazinringes um 53,5°. Dieser große Torsionswinkel macht eine Konjugation der beiden Aromaten untereinander unmöglich. Die Bindungslänge C(5)-N(3) von 1,44 Å ist im Bereich einer C-N-Einfachbindung und deutet ebenfalls auf ein nicht durchgängig konjugiertes System hin. Alle anderen Bindungen zwischen N(3) und N(1) weisen die für ein delokalisiertes  $\pi$ -System charakteristischen Bindungslängen auf.



decken somit etwa 70 % aller auf dem Markt befindlichen organischen Farbstoffe ab.<sup>[94]</sup>

Die einfache und kostengünstige Darstellung erfolgt durch Nitrosierung primärer aromatischer Amine mit salpetriger Säure in einem wässrig-sauren Medium zu den resultierenden Aryldiazonium-Ionen (Diazotierung). Diese werden wiederum mit aktivierten (elektronenreichen) Aromaten wie Phenol oder Anilin unter elektrophiler Substitution zu den gewünschten Azoverbindungen gekuppelt (Azokupplung).<sup>[95, 96]</sup>



X=Cl, Br, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub>, etc.

R=NH<sub>2</sub>, OH, etc.

Es gibt nur wenige Reaktionen, in denen eine Aryldiazonium-Spezies nicht über eine *N*-Nitrosierung gebildet wird. Zwei bekannte Beispiele sind z.B. die Bamford-Stevens-Reaktion oder die eng verwandte Shapiro-Reaktion ausgehend von Tosylhydrazonen. Eine weitere etablierte Reaktion ist der Diazo-Transfer ausgehend von Sulfonylaziden und C,H-aciden Methyleneinheiten, Alkenen oder Alkinen.<sup>[95-98]</sup>

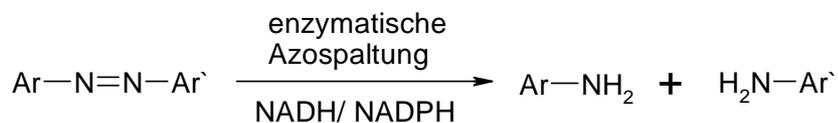
Bei der Kupplungsreaktion von Aryldiazoniumsalzen entstehen Verbindungen mit einem über die Azobrücke (-N=N-) ausgedehnten π-Elektronensystem, welche Licht im sichtbaren Bereich (400-800 nm) absorbieren und so den Substanzen eine intensive Farbe verleihen. Die Einführung einer zweiten Azobindung oder einer bathochromen Gruppe wie -NH<sub>2</sub> in das Molekül führt zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden zu längeren Wellenlängen hin, also zu einer Rotverschiebung. Eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen im Absorptionsspektrum (Blauverschiebung) wird durch hypsochrome Substituenten wie Alkylgruppen in dem Chromophor erreicht. Die Farbpalette der Azofarbstoffe deckt das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes ab.

Durch die große Variationsbreite der Aryl- und der Kupplungskomponenten sowie durch die Vielfalt der Seitengruppen kann man die Farbstoffe auf die jeweilig gewünschten Eigenschaften konditionieren. Diese große Zahl an Kombinationsmöglichkeiten führt zu einem breiten Spektrum an Farbtönen,

Anwendungs- und Echtheitseigenschaften, was sich in dem Gebrauch der Azofarbstoffe als Direktfarbstoff, Azopigmente, Dispersionfarbstoffe, anionische/kationische Farbstoffe, Lederfarbstoffe, Beizenfarbstoffe oder Reaktivfarbstoffe widerspiegelt. Einige wenige Azofarbstoffe haben sogar eine Zulassung für die Einfärbung von Lebensmitteln und Kosmetika.<sup>[99, 100]</sup>

Weiterhin finden Azoverbindungen Anwendung bei der komplexometrischen Titration<sup>[101]</sup> oder als Indikator<sup>[102]</sup> von pH-Werten. Seit den 90er Jahren ist ein starker Anstieg auf dem Gebiet der reversiblen Photostimulation von *cis/trans* Azobenzol und den damit veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften der jeweiligen kovalent gebundenen Aminosäuren, Peptiden, Makromolekülen und Biopolymeren zu vermerken. Eine zukünftige optoelektronische Anwendung in den Bereichen reversible Biosensoren, lokal aktivierbare therapeutische Substanzen oder azophotosensible Strukturierung von Oberflächen ist denkbar.<sup>[103-108]</sup>

Den oben genannten wirtschaftlichen und technologischen Vorteilen dieser Farbstoffklasse steht jedoch ein bedeutender Nachteil entgegen: bei der reduktiven Spaltung der Azobrücke entstehen primäre aromatische Amine, von denen etwa 500 Vertreter entweder unter Verdacht stehen, mutagene und teratogene Wirkungen zu haben oder dies sogar bereits nachgewiesen werden konnte. Dies hat in den letzten Jahren zu vielen Studien auf dem Gebiet der Freisetzung von primären aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen und letztendlich zu europaweiten Restriktionen und Verboten einiger Azofarbstoffe geführt.<sup>[94, 109]</sup>



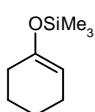
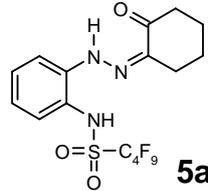
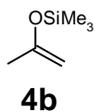
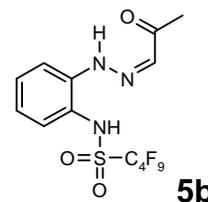
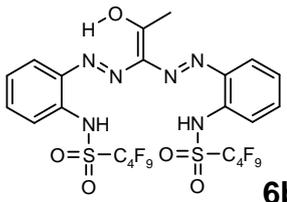
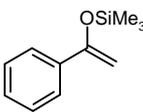
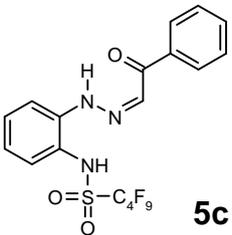
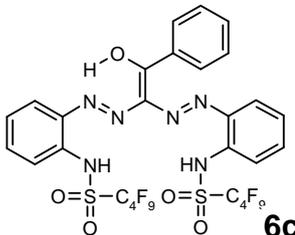
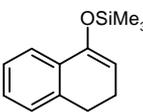
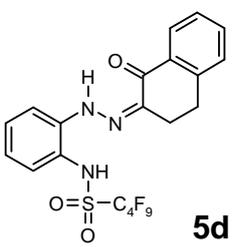
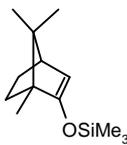
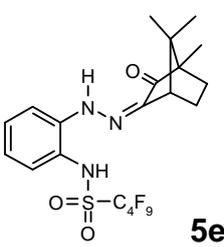
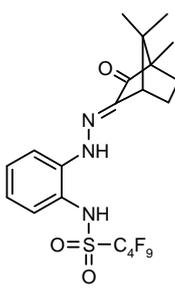
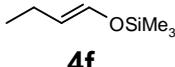
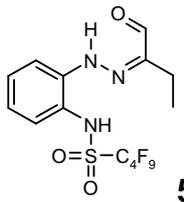
## 2.2.2 Reaktion von Silylenolethern mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

Wie die bereits in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Enamine stellen die Silylenolether eine weitere sehr wichtige Nucleophilklasse dar. Unter anderem finden sie Anwendung als Substrate für Aldol-Reaktionen, Michael-Reaktionen, Alkylierungen, Acylierungen, [4+2]Cycloadditionen, oxidative Prozesse etc.<sup>[110, 111]</sup> Oft finden sie auch Verwendung als Vorläufer für spezielle Enolchemie, wobei die bekannteste wohl die Mukayama-Aldol-Addition ist.<sup>[112]</sup> Dabei sind vor allem die einfache Darstellung der Silylenolether, die meist unproblematisch und selektiv verlaufenden Reaktionen sowie die milden Reaktionsbedingungen gegenüber anderen Enolderivaten von Vorteil. Sie kombinieren eine mittelmäßige bis starke Nucleophilie mit einer hohen Selektivität.

Bei den durchgeführten Experimenten von 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol mit verschiedenen Trimethylsilylenolethern **4a-4f** in THF bei RT unter Katalyse von Tetrabutylammoniumfluorid liefern diese die entsprechenden *o*-Nonafluorbutansulfonamido-phenylhydrazone **5a-5f** mit Ausbeuten zwischen 22 % und 82 %.<sup>[113]</sup> Mit den sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylsilylenolethern **4b** und **4c** reagieren 2 Äquivalente **1** zu den entsprechenden *o*-Nonafluorbutansulfonamido-phenylazoenolen **6b** und **6c** mit Ausbeuten von 75 % und 41 % (siehe Tabelle 2).

Wird 1-[(Trimethylsilyl)oxy]-cyclohexen **4a** mit **1** in THF bei RT umgesetzt, findet keine spontane Reaktion wie bei der bereits in Kapitel 2.2.1 beschriebenen, analogen Reaktion von 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen **2a** mit **1** statt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Silylenolether im Vergleich zu dem Enamin eine um mehr als 9 Größenordnungen niedrigere Nucleophilie aufweist (siehe Mayr-Nucleophilie-Tabellen)<sup>[114-116]</sup> und damit nicht reaktiv genug für die beabsichtigte Ringöffnung ist. Folglich wurde Tetrabutylammoniumfluorid zu der Reaktionslösung zugegeben, um *in situ* ein nucleophileres Enolat-Ion ausgehend von **4a** zu generieren. Verschiedene Mechanismen sind für diese Aktivierung denkbar und wurden ausführlich in der Literatur diskutiert.<sup>[117-119]</sup>

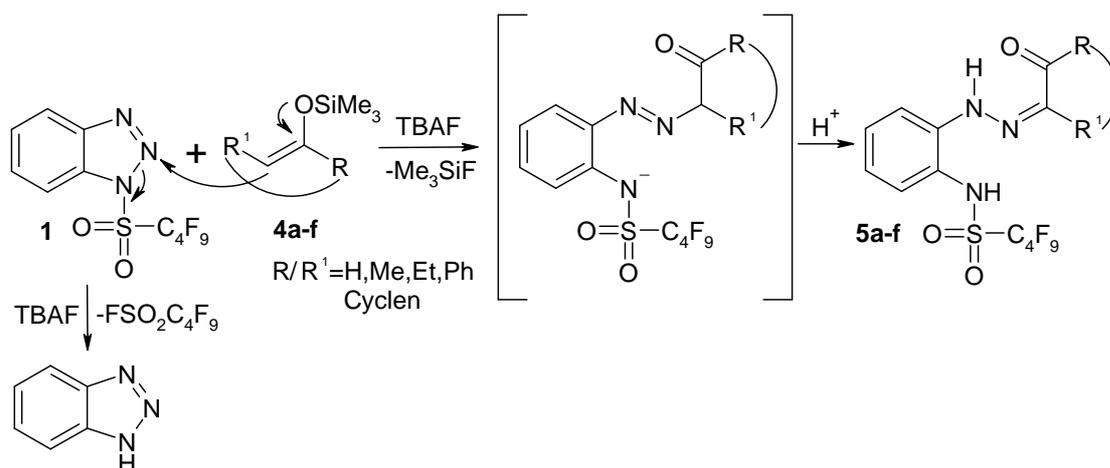
**Tabelle 2.** Umsetzung von **1** mit verschiedenen Silylenolethern **4a-4f**.

Silylenolether	Produkt	Produkt	Ausbeute
 <b>4a</b>	 <b>5a</b>		<b>5a</b> 82 %
 <b>4b</b>	 <b>5b</b>	 <b>6b</b>	<b>5b</b> 22 % <b>6b</b> 75 %
 <b>4c</b>	 <b>5c</b>	 <b>6c</b>	<b>5c</b> 30 % <b>6c</b> 41 %
 <b>4d</b>	 <b>5d</b>		<b>5d</b> 70 %
 <b>4e</b>	 <b>5e</b>	 <b>5e'</b>	<b>5e</b> 35 % <b>5e'</b> 34 %
 <b>4f</b>	 <b>5f</b>		<b>5f</b> 74 %

Der wahrscheinlichste Mechanismus verläuft zunächst über die Bildung einer pentakoordinierten Silanspezies durch Addition des Fluorid-Anions, gefolgt von der Eliminierung des Trimethylsilylfluorids und Generierung des Enolats.

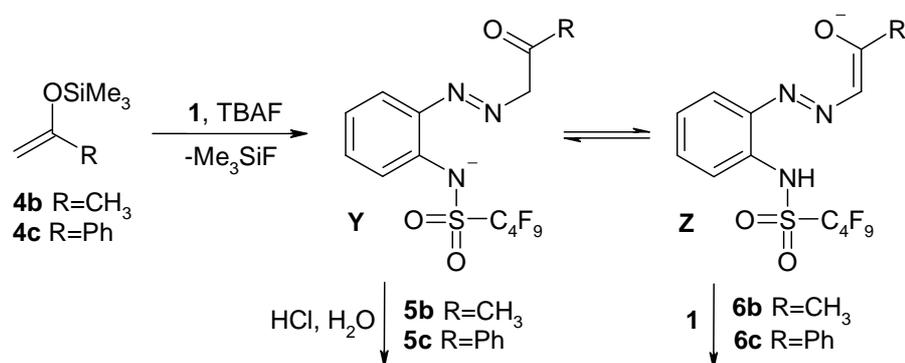
Wurde eine äquimolare Menge von TBAF innerhalb weniger Minuten zu der Reaktionslösung von **1** und **4a** in THF gegeben, konnte eine starke Zersetzung von **1** anhand der DC detektiert werden und es war nur eine Isolierung von 1*H*-Benzotriazol möglich. Das Fluorid reagiert dementsprechend als konkurrierendes Nucleophil zu **4a**, greift jedoch als hartes Nucleophil nicht den weichen N2-Stickstoff des Triazols mit konsekutiver Ringöffnung an, sondern spaltet die Nonafluorbutansulfonylgruppe von dem 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol ab. Wird **1** allein mit TBAF in THF zusammengegeben, kommt es zu einer schnellen Abspaltung der Nonafluorbutansulfonylgruppe und 1*H*-Benzotriazol kann quantitativ isoliert werden. Die gewünschte Reaktion zu den Produkten **5a-5f** kann durch langsames Eintropfen einer Lösung einer äquimolaren Menge TBAF in THF zu **1** und **4** in THF erreicht werden, da nun die geringen Mengen Fluorid selektiv durch die hohe Fluor-Silizium-Affinität die Trimethylsilylgruppe abspalten und dadurch das benötigte Enolat-Ion generieren.

Auch hier können die Mechanismen analog zu Kapitel 2.2.1 formuliert werden.



Die Silylenolether **4b** und **4c** reagieren mit **1** in Ausbeuten von 22 % und 30 % zu den entsprechenden o-Nonafluorbutansulfonamido-phenylhydrazonen **5b** und **5c** (siehe Tabelle 2). Als weitere Produkte entstehen, wie oben schon

erwähnt, die beiden bis-Azoverbindungen **6b** und **6c** mit teilweise sehr viel besseren Ausbeuten. Das Verhältnis der beiden konkurrierenden Addukte kann durch einen Überschuß an **1** auf die Seite der bis-Azoprodukte verschoben werden. Die Bildung der bis-Azoderivate kann durch das Keto-Enol-Gleichgewicht zwischen dem zunächst entstehenden Keton **Y** und dem Enol **Z** erklärt werden, wobei **Z** als starkes Nukleophil mit einem weiteren Molekül **1** zu **6b/c** reagiert. Dementsprechend können nur sterisch wenig anspruchsvolle Silylenolether mit unsubstituierter Methylengruppe zu den bis-Azoderivaten weiterreagieren. Eine ganz ähnliche Reaktion von **1** zu bis-Addukten wurde, wie bereits beschrieben, mit Wittig-Reagenzien beobachtet: Methyltriphenylphosphoniumbromid reagiert mit 2 Äquivalenten **1** unter Zugabe von Butyllithium zu bis-Arylazomethylen-triphenylphosphoran.<sup>[27]</sup>

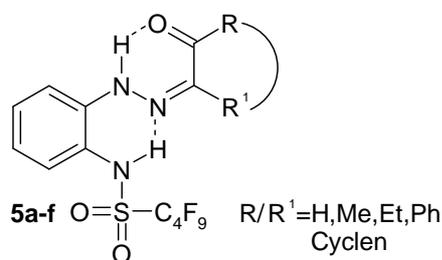


Die beiden bis-Azoverbindungen **6b** und **6c** zeigen gewisse Ähnlichkeiten in Bezug auf das Darstellungsverhalten von Formazanen, ausgehend von  $\beta$ -Diketonen und Aryldiazoniumsalzen unter basischen Bedingungen. Hier konnten ebenfalls verschiedene Di(phenylazo)-Verbindungen isoliert werden.<sup>[120]</sup> Das Singulettsignal im  $^1\text{H-NMR}$  bei 5.10 ppm für **6b** und 4.56 ppm für **6c** der Hydroxylgruppen als auch das Fehlen des Hydrazon-Protons bei 12-14 ppm deuten auf die in Tabelle 2 dargestellte bis-Azostruktur hin.

Bei der Reaktion von **1** mit dem Trimethylsilylenolether von (+)-Campher **4e**<sup>[121, 122]</sup> konnten die beiden *E/Z*-Isomere **5e'** und **5e** isoliert werden, während alle anderen hier beschriebenen Hydrazone in der *Z*-Form vorliegen. Üblicherweise liegen Hydrazone, die ausgehend von Aldehyden synthetisiert wurden, in der *E*-stereoisomeren Form vor. Geht die Synthese von Ketonen aus, werden meistens Mischungen der *E/Z*-Isomere beobachtet.<sup>[123, 124]</sup> Eine plausible

Erklärung für das Auftreten der *Z*-Konfiguration der Hydrazone **5** ist die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Hydrazongruppe und der Carbonylgruppe, die sich stabilisierend auswirkt. Ähnliche Beobachtungen einer Stabilisierung von *Z*-Isomeren über Wasserstoffbrückenbindungen wurden z.B. bei Ketoenaminen, Vinamidin, Salicylaldehyd-Hydrazonen oder *N*-Acyl und *N*-Aroylhydrazonen gemacht.<sup>[125-127]</sup> Aus dieser intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung resultiert eine Tieffeldverschiebung des NH-Hydrazon-Signals im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zu Werten zwischen 12-14 ppm. Das NH-Hydrazon-Signal des *E*-Isomers **5e'** liegt bei 7.96 ppm. Eine Isomerisierung, induziert durch Licht oder Wärme, konnte nicht beobachtet werden. Auch die mögliche tautomere Azo-Form konnte spektroskopisch nicht aufgezeigt werden.<sup>[128]</sup>

Eine ähnliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung liegt offensichtlich zwischen dem NH-Proton der Sulfonamidgruppe und eines Stickstoffs der Hydrazongruppe vor. Analoge Wechselwirkungen in ähnlichen Systemen wurden ausführlich beschrieben.<sup>[129]</sup> Dieses Signal kann gelegentlich im <sup>1</sup>H-NMR nicht detektiert werden (lösemittelabhängig), liegt aber im Regelfall zwischen 9-11 ppm.



**Abbildung 3:** Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei den Verbindungen **5a-5f**.

### 2.2.2.1 Darstellung und Verwendung von Hydrazonen

Die Darstellung von  $\alpha$ -funktionalisierten Arylhydrazonen ausgehend von **1** gelang bereits mit C,H-aciden Verbindungen im basischen Medium.<sup>[74]</sup> Im vorangegangenen Kapitel wurde die Darstellung neuartiger Hydrazone **5a-f** und bis-Azoprodukte **6b/6c** ausgehend von **1** und verschiedenen Silylenolethern beschrieben.

Hydrazone sind schon lange in der Synthesechemie bekannt und haben ein breites Anwendungsspektrum in der analytischen und organischen Chemie sowie in der Medizin und der Industrie erlangt.

Die Synthese von Hydrazonen verläuft meist über die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit geeigneten Hydrazinen. Weiterhin findet die Kupplung von Diazoniumsalzen mit C,H-aciden Methyleneinheiten wie der Japp-Klingmann-Reaktion breite Anwendung.<sup>[95, 130, 131]</sup>

Hydrazone gehen je nach Substitutionsgrad charakteristische Reaktionen ein. Unsubstituierte Hydrazone mit freier Aminofunktion können unter Wolff-Kishner-Bedingungen zu den entsprechenden Methylenverbindungen reduziert,<sup>[132-134]</sup> bzw. zu Ketonen hydrolysiert werden.<sup>[135]</sup> Die Bamford-Stevens-Reaktion und die Shapiro-Reaktion liefern ausgehend von *p*-Toluolsulfonylhydrazonen aliphatischer Ketone bei Behandlung mit Basen die entsprechenden Alkene.<sup>[136, 137]</sup> In der asymmetrischen Synthese werden lithiierte Hydrazone für die Einführung eines chiralen Restes verwendet. Das kovalent gebundene Hydraxon-Auxiliar, das die enantioselektive S<sub>N</sub>2-Alkylierung mit einem Alkylhalogenid ermöglicht, kann anschließend durch eine Ozonolyse abgespalten werden.<sup>[138, 139]</sup> Die älteste Anwendung ist die Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen durch Derivatisierung mit entsprechenden Hydrazinen und geht auf die Arbeiten von Emil Fischer zurück.<sup>[130, 140, 141]</sup> Auch die Osazon-Reaktion ist eine kaum noch angewandte analytische Methode zur Charakterisierung von Zuckern.<sup>[142]</sup> Die wohl bekannteste und meist angewandte Reaktion ausgehend von Hydrazonen ist die Fischer-Indol-Synthese.<sup>[143, 144]</sup> Es sind jedoch auch Anwendungen für den Aufbau anderer Heterocyclen bekannt.<sup>[145-147]</sup> In der Medizin haben Hydrazonderivate aufgrund ihrer verschiedener biologischen Aktivitäten einen hohen Stellenwert<sup>[148]</sup>. Die chelatisierende Wirkung von Aryl- und Heteroaryl-Hydrazonen mit verschiedenen Metallen (speziell Eisen) wird dazu genutzt, selektiv die Proliferationsrate von Tumoren herunterzusetzen<sup>[149]</sup> bzw. das Wachstum von Malaria-Parasiten in Zellkulturen zu inhibieren.<sup>[150]</sup> Auch antidepressive, analgetische, entzündungshemmende oder thrombozytenaggregationshemmende Eigenschaften wurden bereits beschrieben.<sup>[151, 152]</sup>

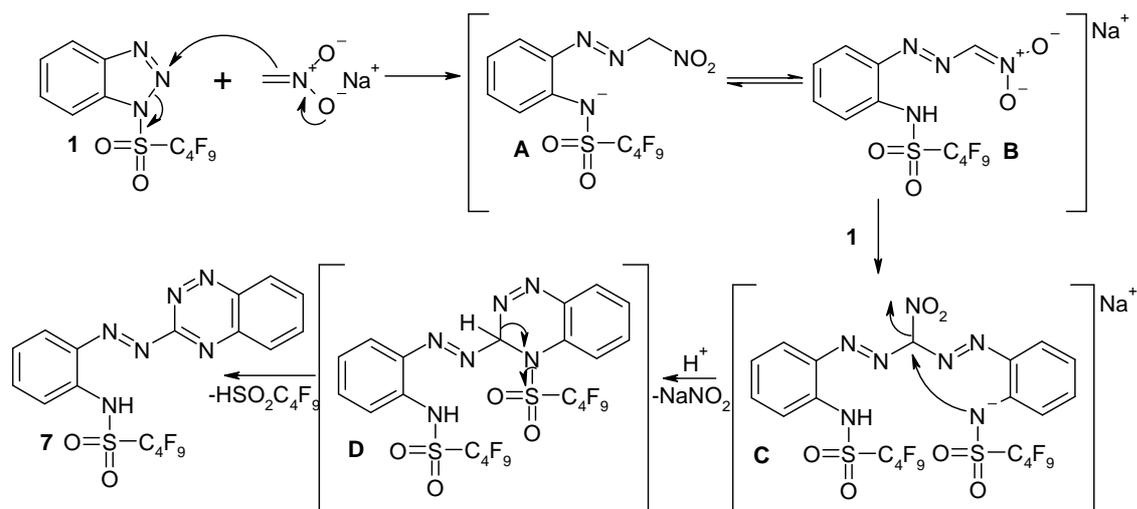
### 2.2.3 Reaktionen verschiedener Nucleophile mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

Dieses Kapitel fasst die Umsetzungen von Verbindung **1** mit einer Reihe von unterschiedlichen Nucleophilen zusammen. Die Kapitel 2.2.3.1-2.2.3.3 beinhalten den Aufbau stickstoffreicher Heterocyclen. Eine Zusammenfassung der Experimente, die keine Reaktion am [1,2,3]Triazolsystem oder komplexe Reaktionsmischungen aufwiesen, befindet sich in Kapitel 2.2.3.4.

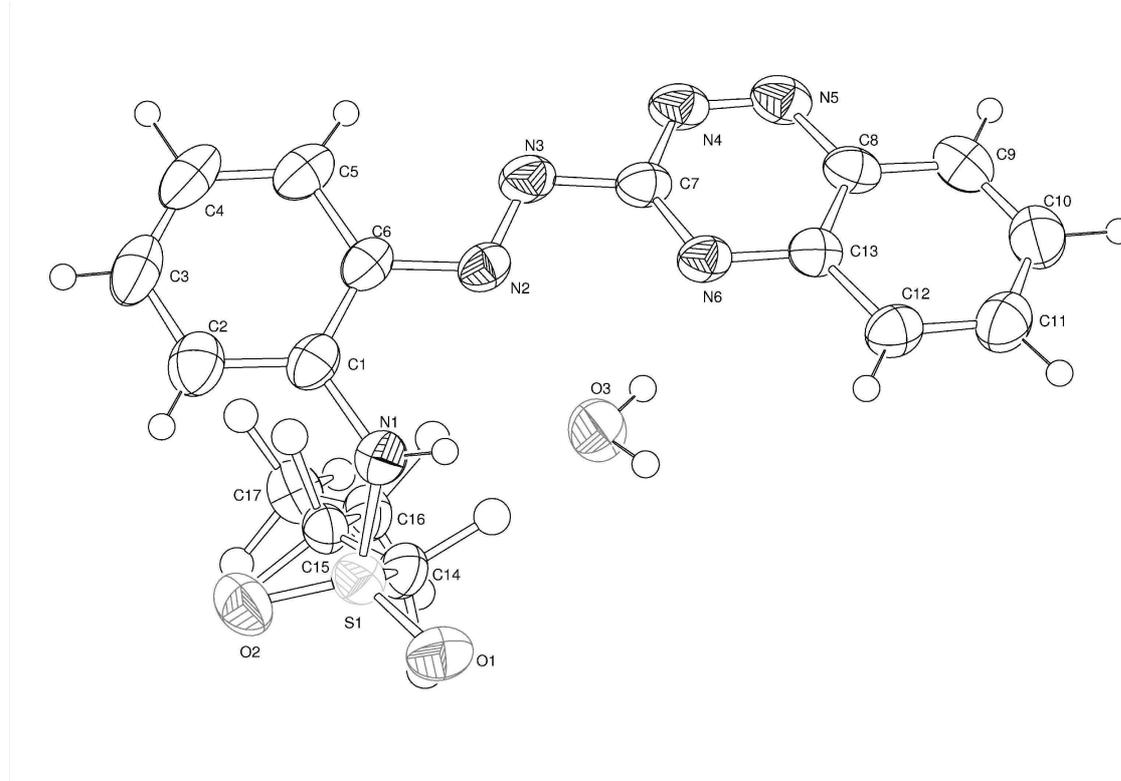
#### 2.2.3.1 Reaktion von Nitromethan mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

Wie in Kapitel 2.1.2.4 bereits erläutert, reagiert Verbindung **1** unter Basenkatalyse mit Verbindungen, die über eine C,H-acide Methylengruppe verfügen, zu Arylhydrazonen. Unter anderem wird die Reaktion von **1** mit Ethylnitroacetat als Nucleophil beschrieben.<sup>[74]</sup> Um zu validieren, ob **1** auch ohne zusätzliche elektronenziehende Gruppe wie Carbonylfunktionen an der Methylengruppe mit aliphatischen Nitroverbindungen reagiert, wurde Nitromethan als kleinstes homologes Nucleophil mit einer Nitrofunktion eingesetzt.

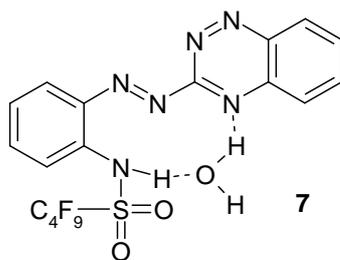
Die Umsetzung mit Nitromethan unter Zugabe von Natriumhydrid liefert aber keines der beiden zu erwartenden Produkte wie das Monomer **A/B** oder das Dimer **C**, sondern das [1,2,4]Benzotriazin-Derivat **7** mit 51 % Ausbeute. Die Bildung des bis-Azoproduktes **C** kann analog zu dem Mechanismus der Verbindungen **6b** und **6c** formuliert werden, da auch hier ein tautomeres Gleichgewicht zwischen den Monomeren **A** und **B** vorliegt und Letzteres mit einem weiteren Molekül **1** zu dem bis-Azoprodukt **C** weiterreagieren kann. Unter Säurekatalyse kommt es durch einen intramolekularen Ringschluß zu dem Intermediat **D**, wobei der Stickstoff der Sulfonamidgruppe die Nitrogruppe nucleophil unter Elimination von Nitrit substituiert. Die anschließende  $\beta$ -Elimination, die eine Aromatisierung sowie eine Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Systems zur Folge hat, führt unter Eliminierung der Nonafluorbutylsulfonylgruppe zu Produkt **7**. Die Zwischenprodukte **A-D** konnten nicht isoliert werden. [1,2,4]Benzotriazin-Derivate mit einer Azobrücke an dem C3 Kohlenstoff sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.



In Abbildung 4 ist die Molekülstruktur von Verbindung **7** dargestellt. Ebenso wie die bereits beschriebenen Azoverbindungen **3** und **6** zeigt die Azobrücke eine *E*-Konfiguration. Alle Bindungslängen und Winkel entsprechen den erwarteten Werten.



**Abbildung 4:** ORTEP-Plot von Verbindung **7**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] bzw. Winkel [°]: N(2)-C(6): 1.408(3), N(2)-N(3): 1.235(3), N(3)-C(7): 1.416(3), N(3)-N(2)-C(6): 115.00(19), N(2)-N(3)-C(7): 113.43(18).



**Abbildung 5:** Ausbildung der zwei intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 7.

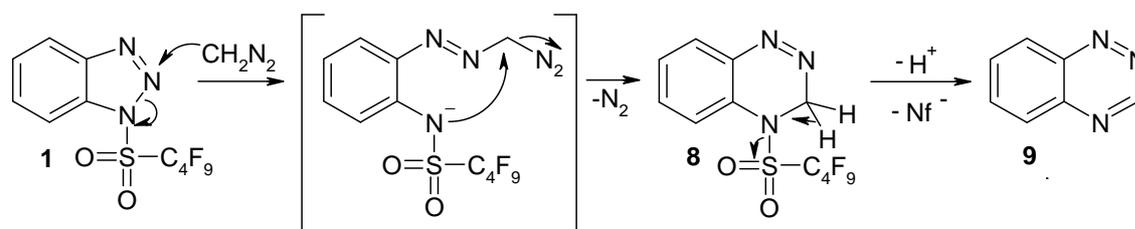
Verbindung 7 kristallisiert als Monohydrat aus (siehe Abbildung 4 und 5), wobei das Äquivalent Kristallwasser deutlich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie in der Elementaranalyse zu evaluieren ist. Das Wassermolekül wird dabei über zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bidental komplexiert. Eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung verläuft über das N1 zu dem O3 mit einer Bindungslänge von 2.696 Å, wobei das Wasserstoffatom dem N1-Stickstoff zuzuordnen ist. Die zweite Wasserstoff-Brückenbindung verläuft über das N6 zu dem O3 mit einer Bindungslänge von 2.915 Å, hier ist das Wasserstoffatom dem Wasser zuzuordnen. Diese Bindungslängen stimmen sehr gut mit denen der Literatur überein und lassen auf eine Bindungsenergie zwischen 17-62 kJ mol<sup>-1</sup> sowie einen hohen elektrostatischen Bindungsanteil schließen. Insgesamt entsprechen die H-Brücken also einer mittelmäßig starken Bindung.<sup>[153]</sup> Durch die höhere Protonenaffinität des Stickstoffs im Gegensatz zu der des Sauerstoffs und der insgesamt stabileren [-N-H··O-]-Bindung im Vergleich zu der [-N··H-O-]-Bindung ist die Letztere um 0.219 Å länger.<sup>[154, 155]</sup> Prinzipiell verfügen Azoverbindungen, meist noch mit einer Hydroxy-, Amino- oder Sulfonsäurefunktion in *ortho*- oder *para*-Stellung, über sehr gute komplexierende Eigenschaften. Zahlreiche Metallkomplexe, in denen die Azoverbindungen als Liganden fungieren, sind mit teilweise praktischen Anwendungen (meist in der Farbstoffindustrie) in der Literatur beschrieben.<sup>[96, 156, 157]</sup> Durch die Komplexierung eines Übergangmetalls wie z.B. Kupfer wird eine Verschiebung des UV-Spektrums zu größeren Wellenlängen sowie eine starke Zunahme der Farbintensität erreicht.

### 2.2.3.2 Reaktion von Diazomethan mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1H-benzotriazol

Bei der Umsetzung von **1** mit einer *in situ* hergestellten Diazomethanlösung kommt es zu einer raschen Bildung von Benzo[1,2,4]triazin mit einer Ausbeute von 48 %. Dabei greift das Diazomethan zunächst **1** wie in den bereits beschriebenen Mechanismen nukleophil unter Ringöffnung am N2-Stickstoff an. Der anschließende Ringschluß durch intramolekulare nukleophile Substitution des Moleküls Stickstoff durch den Stickstoff der Sulfonylgruppe führt zum Intermediat **8**. Die im Anschluß folgende  $\beta$ -Elimination im basischen Reaktionsmedium führt zu **9**.

Das Zwischenprodukt **8** wurde mit einer Ausbeute von 24 % isoliert und konnte vollständig charakterisiert werden. Das Ausbeutenverhältnis von **8** zu **9** variiert je nach Vollständigkeit der  $\beta$ -Elimination, bei kompletter Umsetzung von **8** kann das Benzo[1,2,4]triazin mit Ausbeuten bis zu 70 % erhalten werden.

Anstelle des giftigen, explosiven und schwer handhabbaren Diazomethans kann auch das käufliche, benutzerfreundliche Trimethylsilyldiazomethan<sup>[158]</sup> als Nukleophil mit vergleichbaren Ergebnissen verwendet werden. Eine zusätzliche Katalyse durch Fluorid wie bei den Silylenolethern ist nicht nötig.



Mit Diazoessigester als Nukleophil konnte keine Reaktion festgestellt werden, da dieser nur über einen Nukleophilieparameter von  $N=4,91$  im Gegensatz zu Diazomethan  $N=10,48$  und Trimethylsilyldiazomethan  $N=8,97$  verfügt.<sup>[114-116]</sup> Mit anderen Diazoverbindungen, die einen höheren Nukleophilieparameter aufweisen, sollten sich weitere [1,2,4]Triazin-Derivate synthetisieren lassen. So ist zu erwarten, dass eine Reaktion von **1** mit Phenyldiazomethan ( $N=9,35$ ) zu 3-Phenyl-[1,2,4]benzotriazin führt.

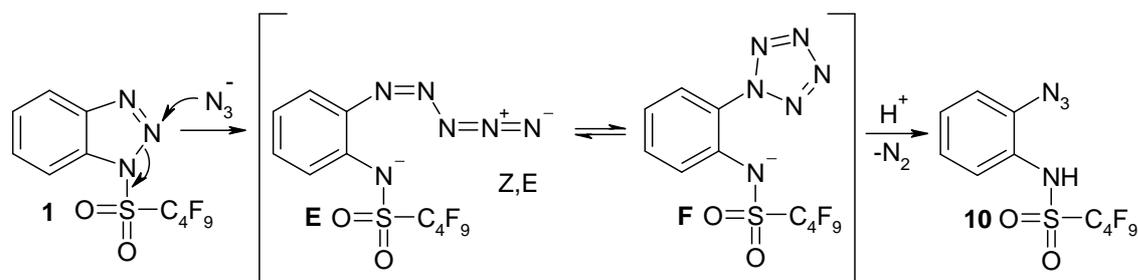
[1,2,4]Triazine und die entsprechenden Benzoderivate sind schon lange bekannt. In den bis heute über 4000 erschienenen Veröffentlichungen sind

viele verschiedene Darstellungen und Anwendungen beschrieben z.B. als Herbizide, Korrosioninhibitoren oder zytotoxische Mittel.<sup>[159, 160]</sup> Auffällig ist, dass bis auf wenige Ausnahmen wie z.B. das Toxoflavin [1,2,4]Triazin-substrukturen bisher kaum aus natürlichen Quellen isoliert worden sind.<sup>[161]</sup>

### 2.2.3.3 Reaktion von Trimethylsilylazid mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

Wird **1** mit Trimethylsilylazid bei RT in THF zusammen vorgelegt, kommt es zunächst zu keiner spontanen Reaktion. Erst nach langsamer Zugabe von TBAF kommt es zu einer starken Gasentwicklung und Nonafluorbutan-1-sulfonsäure(2-azido-phenyl)-amid **10** kann quantitativ isoliert werden. Das TBAF fungiert dabei wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben als Katalysator und generiert ein freies Azid-Anion. Alternativ kann auch Natriumazid als Azid-Anion-Quelle verwendet werden. Die Reaktion läuft dann in einem Acetonitril/Wasser 9:1 Lösemittelgemisch mit einer äquimolaren Menge Ammoniumchlorid als Katalysator ab. Auch hier resultiert **10** in quantitativen Ausbeuten.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus könnte folgenderweise formuliert werden: das Azid-Anion greift zunächst den N<sub>2</sub>-Stickstoff des Triazolsystems an und bildet die beiden im Gleichgewicht befindlichen Intermediate **E** und **F**. Das kettenförmige Pentazen (Diazoazid) **E** kann in den drei möglichen Konfigurationen *Z,E*, *E,E* oder *E,Z* vorliegen (im Reaktionsschema ist nur die *Z,E*-Form dargestellt). Das cyclische und aromatische Pentazol **F** kann sich nur aus dem *E,Z*-Isomer bilden. Durch Abgabe von zwei terminalen Stickstoffen der offenkettigen Form **E** bildet sich bei RT schnell das Arylazid **10**. Analoge Mechanismen wurden bei der Umsetzung von Aryldiazoniumchloriden mit verschiedenen Metallaziden bereits diskutiert und durch NMR-Experimente sowie durch Studien mit <sup>15</sup>N markierten Verbindungen untermauert.<sup>[162-166]</sup>



Es gibt aber auch Ansätze, die sowohl die Bildung als auch den Zerfall des Pentazens und des Pentazols anders formulieren, bzw. den oben genannten Mechanismus in Frage stellen.<sup>[167]</sup> So kann z.B. die Bildung des Pentazols auch über eine konzertierte [3+2]-Cycloaddition beschrieben werden und nicht über eine stufenweise polar verlaufende Reaktion mit intramolekularem Ringschluß des *E,Z*-Pentazens. Diese Annahme konnte aber nicht durch NMR-Experimente gestützt werden.<sup>[168]</sup>

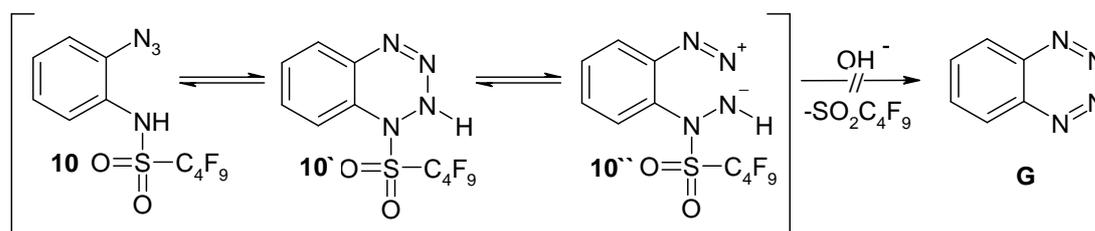
Alle in diesem Unterkapitel bisher genannten Literaturstellen und Annahmen stützen sich auf Veröffentlichungen, die sich mit der Reaktion von Aryldiazoniumchloriden mit Metallaziden befasst haben. Die beschriebene Darstellung von **10** mit den diskutierten Intermediaten **E** und **F** stellt also eine neue Reaktion dar, in der Pentazole als sehr reaktive Intermediate auftreten. Auch der Mechanismus kann sich maßgeblich unterscheiden, da **1**, wie in der Einleitung bereits erwähnt, möglicherweise in mehreren mesomeren Grenzstrukturen vorliegen kann. Angesichts dieser Tatsache können bis zum heutigen Zeitpunkt keine Aussagen darüber gemacht werden, ob eine Bildung der reaktiven Zwischenstufen über eine nukleophile Ringöffnung wie oben beschrieben oder eine [3+2]-Cycloaddition verläuft. Ob überhaupt das Pentazol **F** in dem vorliegenden Fall gebildet wird, ist fraglich, da viele Studien die außerordentliche Instabilität von *ortho*-substituierten Arylpentazolen belegen.<sup>[169]</sup> Zusätzlich entsteht durch die stark elektronenziehende Sulfonamidgruppe ein elektronenarmer Aromat, der im Gegensatz zu Arylresten mit elektronenreichen Substituenten besonders anfällig für den Zerfall sein sollte.<sup>[163]</sup> Einen Hinweis auf die Entstehung des Pentazols **F** gibt es jedoch: wird die Reaktion bei  $-30\text{ °C}$  durchgeführt, so kommt es zunächst zu einer starken  $\text{N}_2$ -Entwicklung (Zersetzung von **E**). Diese lässt nach kurzer Zeit nach und wird nach langsamem Erwärmen ab  $0\text{ °C}$  wieder stärker (Zersetzung

von **F**). Ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben und als stufenweiser Zerfall der beiden unterschiedlich stabilen Intermediate **E** und **F** interpretiert.<sup>[165]</sup>

Die Chemie der Pentazole spielt seit fast 100 Jahren in der organischen Chemie eine zentrale Rolle und ist aktuell immer noch ein viel diskutiertes Thema.<sup>[162, 170]</sup> Als besonderer Meilenstein auf dem Gebiet der Arylpentazole ist die erste Strukturbestimmung eines Pentazols durch Röntgenbeugung von Dunitz und Wallis zu erwähnen, wodurch dem Pentazol eindeutig ein aromatischer Charakter mit sechs  $\pi$ -Elektronen zugeordnet werden konnte.<sup>[171]</sup>

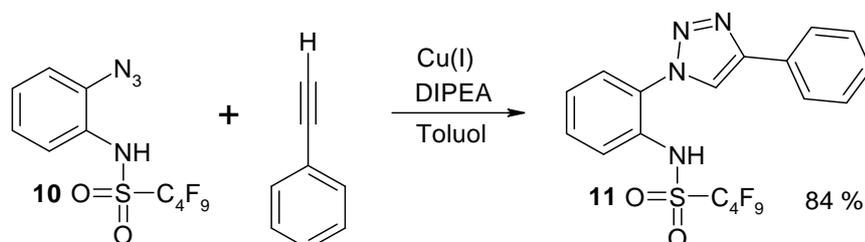
Die Anteilnahme der Quantenchemie an der Pentazolforschung ist erst seit einigen Jahren geweckt, zeigt aber zunehmend wachsendes Interesse.<sup>[170, 172, 173]</sup> Aktuelle Forschungen konzentrieren sich auf die Synthese und den Nachweis des „nackten“ Pentazols  $\text{HN}_5$ , bzw. dessen Anion oder entsprechender Salze, welche durch Dearylierungsreaktionen von Arylpentazolen erhalten werden.<sup>[174, 175]</sup>

Nicht nur die Intermediate **E** und **F** zu dem Produkt **10** stellen bemerkenswerte Zwischenstufen dar, sondern das Nonafluorbutan-1-sulfonsäure(2-azidophenyl)-amid **10** selbst kann unter Umständen mit der cyclischen Benzo[1,2,3,4]Tetrazinstruktur **10'** in einem Gleichgewicht stehen, bzw. es bildet **10'** mit der geöffneten  $\alpha$ -Diazonstruktur **10''** ein mögliches interessantes Gleichgewicht. Von ähnlichen Gleichgewichten bei [1,2,3,4]Tetrazinen wurde bereits in der Literatur berichtet.<sup>[176, 177]</sup>



Es gibt jedoch einige Indizien, die dagegen sprechen, dass Verbindung **10** in dem oben formulierten Gleichgewicht vorliegt. Verbindung **10** ist ein weißer kristalliner Feststoff und zeigt weder in Lösung noch in der Schmelze irgendein Anzeichen von Farbe. Von [1,2,3,4]Tetrazinen und Benzo[1,2,3,4]tetrazinen wird sonst von sehr intensiven Farben berichtet.<sup>[176, 177]</sup> Das IR-Spektrum (als

KBr-Pressling) zeigt deutlich eine intensive Azid-Bande bei einer Wellenzahl von  $2128\text{ cm}^{-1}$ . Wird das IR-Spektrum in Lösung als  $\text{CHCl}_3$ -Film gemessen, kommt es zu einer Verbreiterung des Azid-Signals und das Maximum der Bande liegt bei  $2140,05\text{ cm}^{-1}$ . Tetrazine absorbieren in der geschlossenen Form nicht in diesem Wellenlängenbereich. Diazoalkane, wie sie auch in der Form als **10** vorkommen könnten, absorbieren in einem Bereich um die  $2100\text{ cm}^{-1}$ , in dem keine Absorption stattfindet. Versuche, **10** mit verschiedenen Basen wie Triethylamin oder Natriumhydrid umzusetzen und eine  $\beta$ -Elimination ausgehend von **10** zu dem Benzo[1,2,3,4]tetrazin **G** zu katalysieren, schlugen fehl. Dieser Weg schien sinnvoll und vielversprechend, da die ganz ähnliche Reaktion von **1** mit Diazomethan in Kapitel 2.2.3.2 zu hohen Ausbeuten von Benzo[1,2,4]triazin führt. Weiterhin wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Experimente in  $\text{DMSO-}d_6$  bei verschiedenen Temperaturen ( $27\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  und  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Es konnte keine Veränderung in den Spektren festgestellt werden. Ab  $90\text{ }^\circ\text{C}$  setzt eine rege Zersetzung des Eduktes ein. Letztendlich wurde **10** noch einer 1,3-dipolaren [3+2]-Cycloaddition mit Phenylacetylen und DIPEA unter Cu(I)-Katalyse unterzogen,<sup>[178]</sup> was in guten Ausbeuten von 84 % selektiv durch das Cu(I) zu dem 1,4-Regioisomer **11** führte.<sup>[179]</sup>



Die durchgeführten Versuche deuten auf ein Vorliegen in der Azid-Struktur **10** hin. Eine endgültige Strukturbestätigung durch Röntgenbeugung missglückte aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle.

Die Chemie der [1,2,3,4]Tetrazine begann erst 1971 mit der ersten seriösen Veröffentlichung von Kreher und Wissman zu diesem Thema über die Synthese des 1,4,5,6-Tetrahydro- $\nu$ -tetrazin.<sup>[180]</sup> Seitdem sind einige Veröffentlichungen erschienen, in denen auch über völlig ungesättigte [1,2,3,4]Tetrazine berichtet wird.<sup>[181-183]</sup> Das unsubstituierte Benzo[1,2,3,4]tetrazin konnte bis heute nicht dargestellt werden, lediglich einige quantenmechanische Rechnungen wurden

durchgeführt.<sup>[184]</sup> Der geschichtliche Hintergrund und eine gute Gesamtübersicht sind in der Literatur<sup>[185, 186]</sup> zu finden.

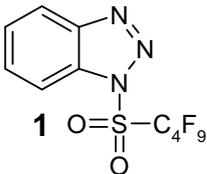
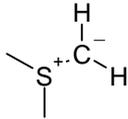
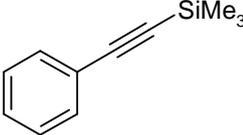
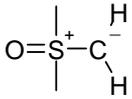
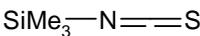
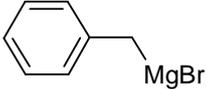
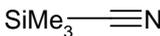
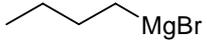
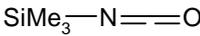
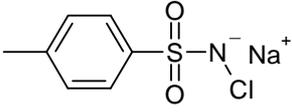
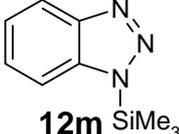
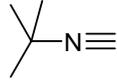
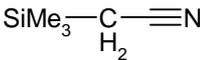
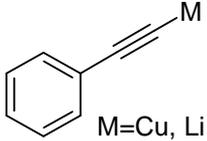
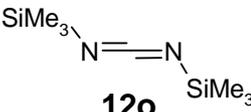
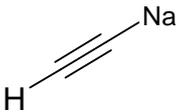
#### 2.2.3.4 Umsetzungsversuche weiterer Nucleophile mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

Verbindung **1** wurde mit einer Reihe weiterer Nucleophile umgesetzt, die keine Reaktion oder komplexe Produktgemische zur Folge hatten. Die Versuche mit den potenziell interessantesten Produkten sollen in diesem Kapitel kurz zusammengefasst werden.

Eine wichtige Nucleophilklasse sind Schwefel-Ylide, da sich insbesondere die analogen Phosphor-Ylide schon als gute Nucleophile für die Ringöffnung von **1** herausgestellt haben,<sup>[27]</sup> bzw. Schwefel-Ylide Substanzen mit sehr hoher Nucleophilie sind. Es wurden Experimente mit Dimethylsulfoniummethylid **12a** und Dimethylsulfoxoniummethylid **12b** durchgeführt, zwei in der Literatur gut bekannte und leicht darstellbare Schwefel-Ylide.<sup>[187]</sup> Die Experimente zeigten jedoch nur eine rege Zersetzung des Edukts **1**, wobei auch das Kühlen der Reaktionen bis auf -70 °C keinen Erfolg brachte.

Grignard-Reagenzien sind ebenfalls eine sehr gut erforschte Substanzklasse und haben als metallorganische Nucleophile eine breite Anwendung gefunden.<sup>[188]</sup> Stellvertretend wurden Experimente mit dem aromatischen Benzylmagnesiumbromid **12c** und dem aliphatischen Butylmagnesiumbromid **12d** durchgeführt. Es kommt bei den Umsetzungen mit **1** zu einer sehr regen Reaktion unter Wärmeentwicklung und diversen Farbumschlägen, was auf eine Öffnung des Triazolsystems hinweist. Wie schon in Kapitel 2.1.2.2 dargestellt, sind Grignard-Reagenzien sehr reaktive Nucleophile und gehen eine Vielzahl von Additions- und Substitutionsreaktionen ein. In diesem Fall resultierten aus den durchgeführten Versuchen nur komplexe Produktgemische, was eine Isolierung denkbarer Produkte unmöglich machte. Die Verwendung verschiedener Ether als Lösemittel, Kühlen der Reaktion oder eine Variation der eingesetzten Grignard-Äquivalente brachten keinen Erfolg.

**Tabelle 3.** Umsetzung von **1** mit verschiedenen Nucleophilen **12a-12n**.

Nucleophil		Nucleophil	
	rege Zersetzung des Eduktes		keine Reaktion
	rege Zersetzung des Eduktes		komplexes Produktgemisch
	komplexes Produktgemisch		komplexes Produktgemisch
	komplexes Produktgemisch		Ausfallen von $\text{N}^+(\text{Et})_4\text{NCO}^-$
	keine Reaktion		nur 1H-Benzotriazol detektiert
	keine Reaktion		nur 1H-Benzotriazol detektiert
	keine Reaktion		nur 1H-Benzotriazol detektiert
	Zersetzung des Eduktes		

Als weitere Substanzklasse wurde anhand des Beispiels **12e** ein Nitren untersucht. Das Nitren **12e** wurde *in situ* aus Chloramin-T und CuCl

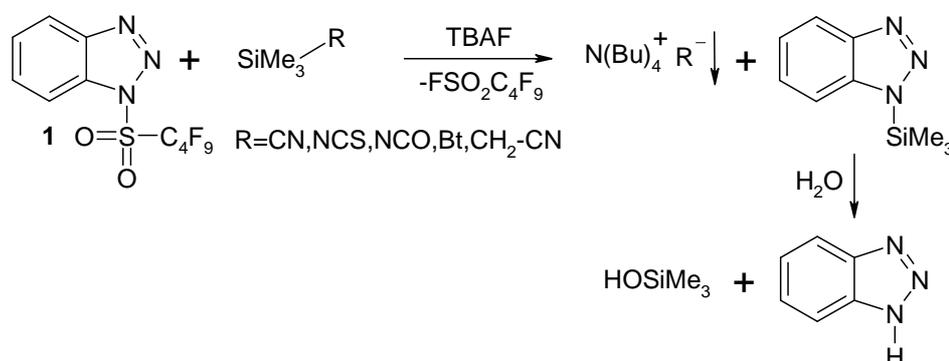
generiert.<sup>[189, 190]</sup> Da Nitrene elektrophile als auch nukleophile Eigenschaften in sich vereinen, wurde ein „Einschieben“ in die in Kapitel 2.1.3 formulierte offene  $\alpha$ -Diazstruktur von **1** in Betracht gezogen,<sup>[191]</sup> wodurch ein Benzo[1,2,3,4]-tetrazin entstehen würde. Es wurde jedoch keine Reaktion festgestellt.

Neben z.B. Benzylisocyanid oder 4-Cyanophenylisocyanid ist das *tert.*Butylisocyanid **12f** mit einem Nukleophilieparameter von  $N=5,47$  das nukleophilste unter den Isonitrilen und wurde deshalb für die Experimente mit **1** verwendet.<sup>[192]</sup> Die Reaktionen wurden in verschiedenen Lösemitteln wie THF oder DMF durchgeführt, es konnte aber keine Reaktion beobachtet werden. Auch DMSO als Solvens, welches oft eine starke Zunahme der Nukleophilie zur Folge hat, oder mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss brachten keine erfolgsversprechenden Ergebnisse.

Weiterhin wurden verschiedene Metallacetylide **12g** als Nukleophile eingesetzt, wobei das Kupferacetylid keine Reaktion zur Folge hatte und das Natriumacetylid **12h** schnell zu einer vollständigen Zersetzung führte. Das Lithiumacetylid führte ähnlich wie bei den eingesetzten Grignard-Reagenzien zu mehreren Farbumschlägen, aber auch hier gelang eine Isolierung des vermeintlichen Produktes nicht.

Darüber hinaus wurde eine Reihe von verschiedenen Nukleophilen **12i-12o** mit einer Trimethylsilylgruppe verwendet. Die *in situ*-Aktivierung oder Generierung der nukleophilen Spezies erfolgte, wie bereits bei den Silylenolethern in Kapitel 2.2.2 beschrieben, durch langsame Zugabe einer äquimolaren Menge einer TBAF-Lösung, da sich dieses Verfahren bereits bewährt hat. Abgesehen von dem Trimethylsilylcyanid **12k**, das ein komplexes Produktgemisch mit teilweise fluoreszierenden Verbindungen zur Folge hatte, zeigten alle anderen Verbindungen keine Reaktion oder eine partielle bis vollständige Abspaltung der Nonafluorbutylsulfonylgruppe. Dies lässt darauf schließen, dass das Fluorid gar nicht mit der Trimethylsilylgruppe reagiert, sondern wie bereits beschrieben die Nonafluorbutylsulfonylgruppe abspaltet. Das 1*H*-Benzotriazol-Anion kann nun als Nukleophil fungieren und durch nukleophile Substitution an der Silankomponente das sehr hydrolyseempfindliche 1-Trimethylsilyl-1*H*-benzotriazol bilden, welches schon bei Spuren von Wasser zu 1*H*-Benzotriazol zerfällt. Der ursprünglich als Nukleophil vorgesehene Rest R bildet mit dem Tetrabutylammonium-Kation ein Salz. Im Fall des Trimethylsilylisocyanats **12l** fiel

das Tetrabutylammonium-cyanat  $\text{N}^+(\text{Et})_4\text{NCO}^-$  aus und konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



Da eine große Anzahl an Nucleophilen mit **1** umgesetzt wurde, ist mit Hilfe der von Mayr *et al.* angefertigten Nucleophilietabellen eine Abschätzung der Elektrophilie von **1** möglich.<sup>[114-116]</sup>

Die von Mayr *et al.* aufgestellten empirischen Nucleophilie- und Elektrophilie-skalen sollen ein Ordnungssystem polarer organischer Reaktivität schaffen, wobei die Grenzen funktioneller Gruppen überschritten werden. Es ist also möglich, entgegen der vorherrschenden Meinung, für viele Reaktionen der organischen und metallorganischen Chemie Nucleophilie- und Elektrophilieparameter zu definieren, die nicht vom jeweiligen Reaktionspartner abhängig sind. Diese Skalen können nun dem praktisch arbeitenden Chemiker im Labor nicht nur dazu dienen vorherzusagen, ob eine Elektrophil-Nucleophil-Kombination bei RT überhaupt eintritt, sondern auch dazu zwischen Aktivierungs- und Diffusionskontrolle zu unterscheiden. Demnach tritt bei Zimmertemperatur eine bestimmte Elektrophil-Nucleophil-Kombination überhaupt erst ein, wenn  $E+N > -5$  ( $E$ =Elektrophilieparameter;  $N$ =Nucleophilieparameter) ist.<sup>[114-116]</sup>

**1** reagiert mit Trimethylsilyldiazomethan ( $N=8,97$ ) bei RT noch vollständig ab, wobei mit 2-Trimethylsiloxystyren ( $N=6,22$ ) erst unter TBAF-Katalse eine Reaktion stattfindet. Daraus ergibt sich für **1** ein Elektrophilieparameter zwischen  $E=-11,22$  und  $E=-13,97$ , was einer mäßigen Elektrophilie im unteren Drittel der von Mayr definierten Elektrophilietabelle entspricht.

Es handelt sich bei dieser Rechnung lediglich um eine grobe Abschätzung der Elektrophilie, da viele Parameter wie Solvens- oder sterische Effekte gar nicht

berücksichtigt wurden und das von Mayr aufgestellte System somit nur bedingt übertragbar ist. Dennoch gab es eine große Schnittmenge an vorhergesagten und tatsächlich im Labor gefundenen Ergebnissen (siehe Tabelle 4): mit Nucleophilen  $N \geq 8,97$  ist davon auszugehen oder wurde gezeigt, dass es mit **1** zu einer Nucleophil-Elektrophil-Reaktion kommen wird oder gekommen ist (Trimethylsilyldiazomethan bis Morpholin). Im Gegenzug dazu wird oder ist mit Nucleophilen  $N \leq 6,22$  mit keiner Reaktion zu rechnen sein, bzw. eine Katalyse oder Aktivierung ist notwendig (Thiophen bis 2-Trimethylsilyloxystyren).

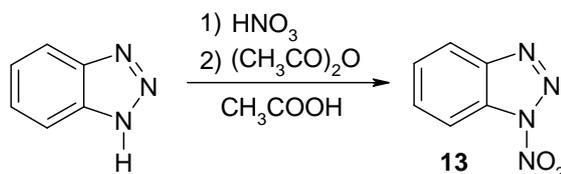
**Tabelle 4.** Gefundene und vorhergesagte Nucleophil-Elektrophil-Kombinationen mit **1** als Elektrophil.

Nucleophil mit Nucleophilparameter N	Elektrophil (1) exp. gefunden	Elektrophil (1) theoret. Vorhersage
Thiophen N=-1,01		keine Reaktion
Benzylisocyanid N=4,90		keine Reaktion
9-Vinylcarbazol N=5,02	keine Reaktion	
2-Trimethylsilyloxystyren N=6,22	keine Reaktion	
Trimethylsilyldiazomethan N=8,97	Ringöffnung	
1-Pyrrolidino-1-cyclohexen N=14,91	Rinöffnung	
4,5-Dihydro-2-[(trimethylsilyl)oxy]furan N=12,56		Ringöffnung
Morpholin N=15,62		Ringöffnung

## 2.3 Umsetzungen mit 1-Nitro-1*H*-benzotriazol (**13**)

Wie schon in Kapitel 2.1.3 angedeutet, ist das 1-Nitro-1*H*-benzotriazol ein interessantes Elektrophil für mögliche nukleophile Ringöffnungen am N2-Stickstoff, welches bereits mit sekundären Aminen zu den entsprechenden Triazenen umgesetzt wurde.<sup>[31]</sup>

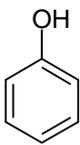
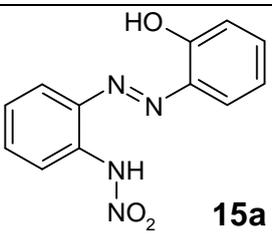
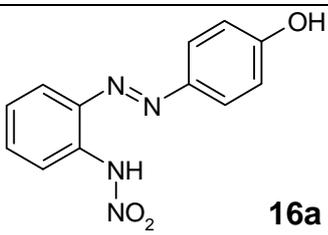
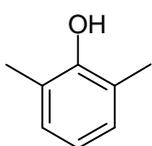
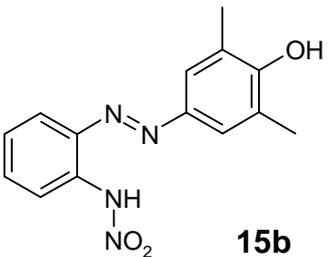
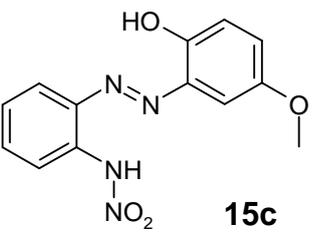
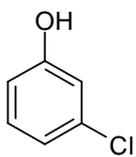
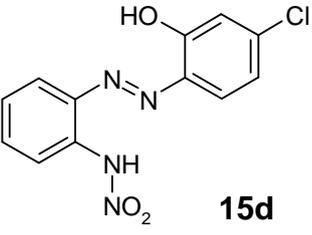
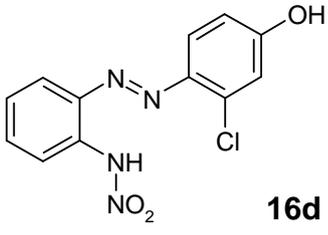
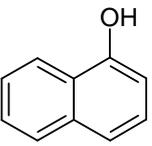
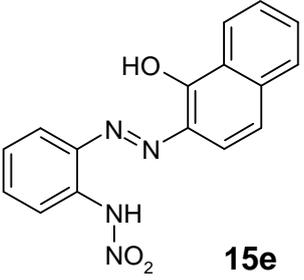
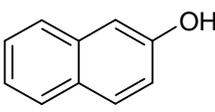
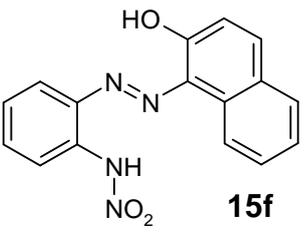
Die Darstellung von **13** erfolgt über die Umsetzung von 1-Chlor-1*H*-benzotriazol mit einem Trimethylphosphit/Silbernitrat Komplex oder über die *Kyodai*-Nitrierung von Benzimidazolen.<sup>[193, 194]</sup> Die einfachste Synthese besteht aber in der Nitrierung von 1*H*-Benzotriazol in Essigsäure mit konz. Salpetersäure, wobei selektiv der N1-Stickstoff mit 73 % Ausbeute nitriert wird.<sup>[195]</sup> Durch die Verwendung von rauchender Salpetersäure ( $\geq 99,5\%$ ) kann die Ausbeute auf 90 % erhöht werden. Neben den bereits erwähnten Umsetzungen zu Triazenen und Indolizinderivaten<sup>[31, 75]</sup> sind keine weiteren charakteristischen Reaktionen oder Anwendungen von **13** bekannt.



### 2.3.1 Reaktion von Phenol- und Naphthol-Derivaten mit 1-Nitro-1*H*-benzotriazol

Da sich Phenolate bereits als gute Nukleophile für eine Ringöffnung bei dem 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol erwiesen haben, wurde 1-Nitro-1*H*-benzotriazol zunächst mit diesen umgesetzt. Die Reaktion von **13** mit verschiedenen Phenol- und Naphthol-Derivaten **14a-f** in THF bei RT und NaH als Base führt zu den entsprechenden Azoverbindungen **15a-f**, **16a** und **16d** (siehe Tabelle 5), wobei sehr viel längere Reaktionszeiten (über Nacht) als bei der analogen Reaktion von **1** mit Phenolaten (6-12 Stunden) benötigt werden. Auch hat sich THF anstelle von Toluol als Lösemittel mit den besten Ausbeuten und weniger Nebenprodukten herausgestellt.

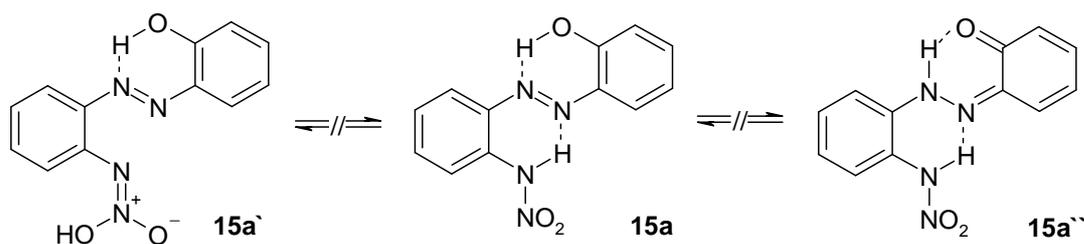
**Tabelle 5.** Umsetzung von **13** mit verschiedenen Phenolen und Naphtholen **14a-14f**.

Phenole/ Naphthole	Produkt	Produkt	Ausbeute
 <b>14a</b>	 <b>15a</b>	 <b>16a</b>	<b>15a</b> 22 % <b>16a</b> 41 %
 <b>14b</b>	 <b>15b</b>		<b>15b</b> 38 %
 <b>14c</b>	 <b>15c</b>		<b>15c</b> 86 %
 <b>14d</b>	 <b>15d</b>	 <b>16d</b>	<b>15d</b> 7 % <b>16d</b> 34 %
 <b>14e</b>	 <b>15e</b>		<b>15e</b> 98 %
 <b>14f</b>	 <b>15f</b>		<b>15f</b> 98 %

Die Umsetzung von **13** mit Phenol liefert das *ortho*-Produkt **15a** mit 22 % Ausbeute sowie das zu erwartende *para*-Produkt **16a** mit 41 % Ausbeute, welches ein typisches *para*-NMR-Kopplungsmuster aufweist. Die eindeutige Identifizierung fand über die Verschiebung der Protonen der Hydroxyfunktionen im <sup>1</sup>H-NMR statt. Der <sup>1</sup>H-Peak der OH-Funktion von Verbindung **16a** liegt wie zu erwarten bei 5.20 ppm, durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung wird der <sup>1</sup>H-Peak von **15a** tieffeldverschoben bei 11.79 ppm gefunden. Die OH-Signale der Produkte **15c-15f** werden dementsprechend zwischen 11-14 ppm gefunden, die von **15b** und **16d** um die 5 ppm.

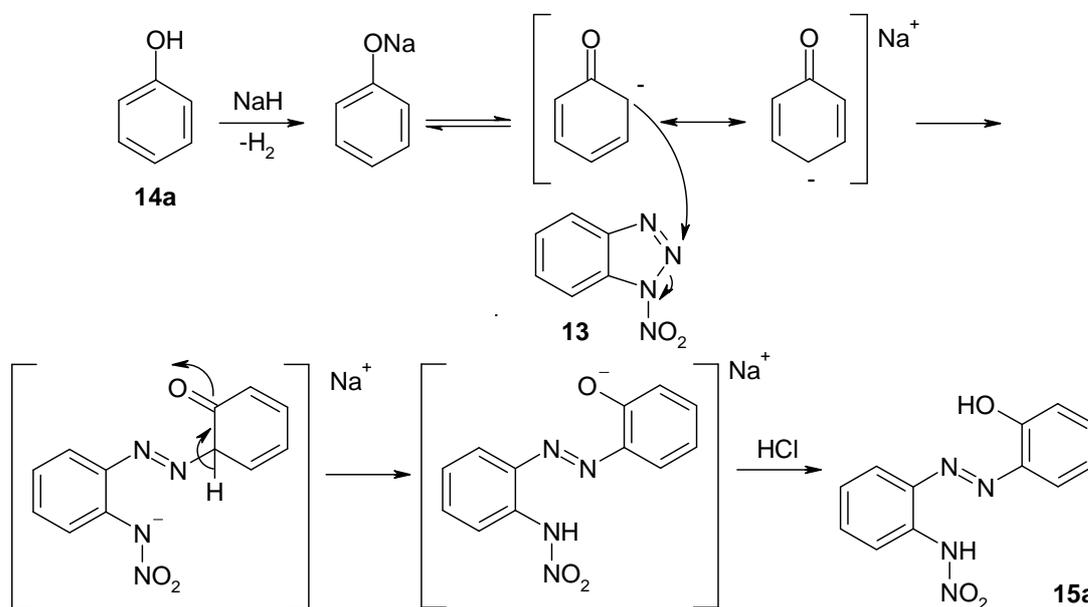
Bei allen Verbindungen kommt es ebenfalls zu einer Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Nitroimingruppe und einem Stickstoff der Azobrücke. Das NH-Signal wird tieffeldverschoben zwischen 12-16 ppm gefunden. Ähnliche Beispiele für die Ausbildung intramolekularer H-Brücken einer Hydroxy- oder Aminofunktion in *ortho*-Stellung zu einer Azobrücke wurden bereits beschrieben.<sup>[129, 196]</sup> Ein Gleichgewicht mit der möglichen tautomeren Form **15a'**, wie sie bei den Ammonium-Salzen der Umsetzung von **13** mit cyclischen Aminen vorliegt,<sup>[31]</sup> kann demnach nahezu ausgeschlossen werden.

Ein Hinweis auf ein Azo-Hydrason-Tautomeren Gleichgewicht von **15a/15a''** konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.<sup>[154]</sup>



Der Mechanismus kann analog zu dem in der Literatur<sup>[73]</sup> genannten Mechanismus bei der Reaktion von **1** mit Phenolen formuliert werden: das durch die Umsetzung von Phenol mit Natriumhydrid resultierende mesomere Phenolat-Anion greift den N2-Stickstoff des Triazolringes an, wodurch es durch die elektronenziehende Wirkung der Nitrogruppe zu einer Schwächung und letztendlich zum Bruch der N1-N2-Bindung kommt. Eine Protonen-

verschiebung, deren treibende Kraft die Rearomatisierung des Phenolrestes ist, und die wässrig-saure Aufarbeitung führen zu den Produkten **15a-f** und **16a/d**.



Auch hier besteht, wie in der Literatur postuliert,<sup>[31]</sup> die Möglichkeit eines vorgelagerten Gleichgewichtes eines bereits geöffneten isomeren  $\alpha$ -Diazo-1-nitroimins und damit eines leicht abgewandelten Mechanismus.

Bei  $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten mit **13** in  $\text{DMSO-}d_6$  bei verschiedenen Temperaturen (27 °C, 50 °C, 70 °C und 90 °C) konnte weder eine Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale noch zusätzliche Signale der postulierten  $\alpha$ -Diazo-1-nitroimin-Struktur gefunden werden. In der Schmelze oder als Lösung in polaren Lösemitteln wie DMSO oder MeOH zeigt **13** keine farbliche Veränderung, sondern bleibt klar, was als weiteres Indiz für ein Vorliegen in der cyclischen Form gewertet werden kann.

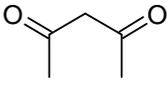
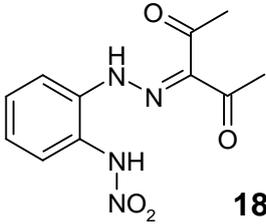
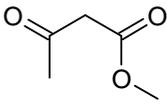
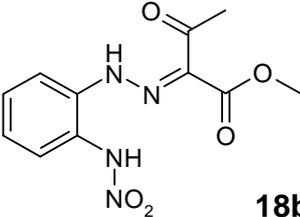
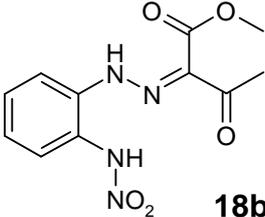
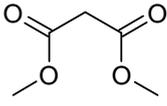
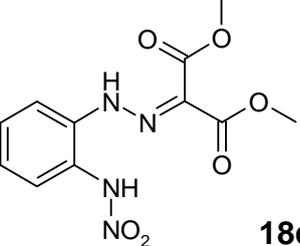
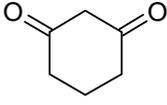
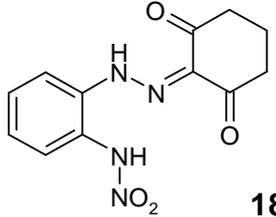
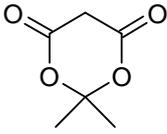
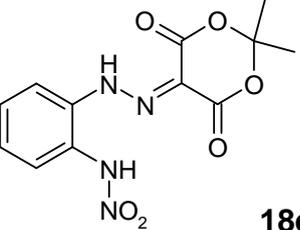
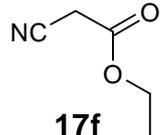
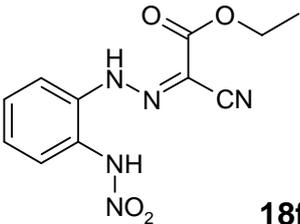
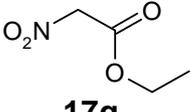
### 2.3.2 Reaktion von C,H-aciden Verbindungen mit 1-Nitro-1H-benzotriazol

Die Umsetzung verschiedener C,H-acider Verbindungen **17a-f** mit **13** in THF bei RT führen unter Basenkatalyse zu den entsprechenden Hydrazonen **18a-f** und **18b`** mit Ausbeuten zwischen 22 % und einer quantitativen Isolierung (siehe Tabelle 6). Diese Reaktion entspricht der bereits beschriebenen Umsetzung von **1** mit C,H-aciden Verbindungen,<sup>[74]</sup> jedoch werden vergleichsweise längere Reaktionszeiten von mindestens vier Stunden benötigt.

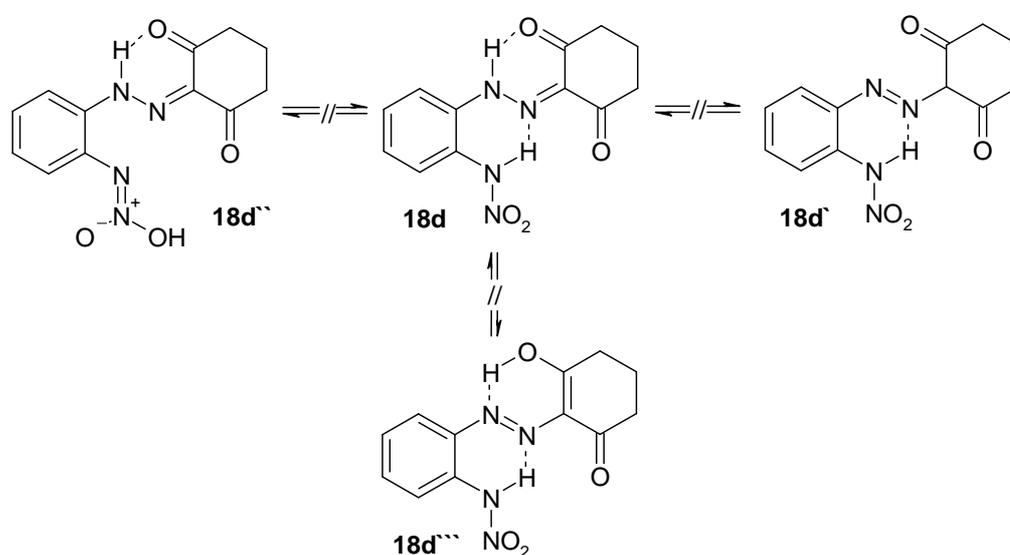
Alle dargestellten Hydrazone liegen ausschließlich in der Hydrazonform vor, was einerseits gut an dem <sup>1</sup>H-NMR-Signal der Hydrazongruppe zwischen 11-15 ppm zu sehen ist, andererseits auch an dem Kohlenstoff der aktiven Methyleneinheit. Dieser taucht nicht mehr im DEPT-135 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum auf und wurde somit als quaternär identifiziert. Auch bei den Produkten **18d/c** mit cyclischen Nucleophilen konnte kein Gleichgewicht mit der entsprechenden Azoform **18d`** in DMSO-*d*<sub>6</sub> beobachtet werden, obwohl bei den analogen Produkten mit der Nonafluorbutylsulfonylgruppe als elektronenziehendem Substituenten mit cyclischen Nucleophilen ein solches Gleichgewicht gefunden wurde. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Hydrazonwasserstoff und dem Sauerstoff der Carbonylfunktion sowie die Ausbildung eines „gestörten“ durchgängig konjugierten Systems scheinen die Hydrazonform **18d** zu stabilisieren.

Wie im vorangegangenen Kapitel kann auch hier ein Gleichgewicht mit der tautomeren Form **18d``** ausgeschlossen werden. Die NH-Signale der Nitroimino-Gruppe im <sup>1</sup>H-Spektrum erscheinen tieffeldverschoben zwischen 11-15 ppm und können schlecht von den NH-Signalen der Hydrazongruppe differenziert werden.

**Tabelle 6.** Umsetzung von **13** mit verschiedenen C,H-aciden Spezies **17a-f**.

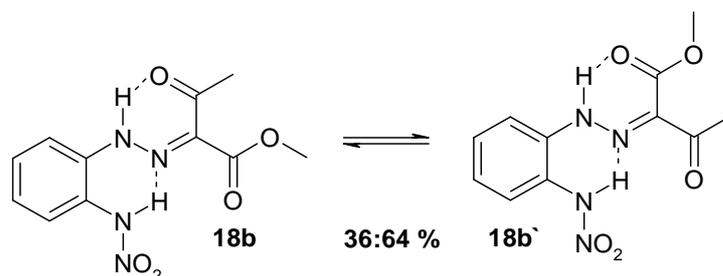
C,H-acide Spezies	Produkt	Produkt	Ausbeute
 <p><b>17a</b></p>	 <p><b>18a</b></p>		<b>18a</b> 97 %
 <p><b>17b</b></p>	 <p><b>18b</b></p>	 <p><b>18b'</b></p>	<b>18a/b</b> quant.
 <p><b>17c</b></p>	 <p><b>18c</b></p>		<b>18c</b> 80 %
 <p><b>17d</b></p>	 <p><b>18d</b></p>		<b>18d</b> 69 %
 <p><b>17e</b></p>	 <p><b>18e</b></p>		<b>18e</b> 22 %
 <p><b>17f</b></p>	 <p><b>18f</b></p>		<b>18f</b> 46 %
 <p><b>17g</b></p>	keine Reaktion		

Es könnte auch noch eine mögliche mesomere Grenzstruktur **18d<sup>'''</sup>** formuliert werden, in der **18d** als Enolimin vorliegt. In manchen Literaturenstellen wird diese Mesomerie als Möglichkeit für die starke Tieffeldverschiebung (15-16 ppm) von Hydrazonprotonen angeführt.<sup>[197]</sup> Andere Veröffentlichungen haben jedoch durch diverse NMR-Studien klar gezeigt, dass eine [N-H $\cdots$ O] Wasserstoffbrückenbindung einer [N $\cdots$ H-O]-Wasserstoffbrückenbindung in ähnlichen Systemen deutlich bevorzugt wird.<sup>[198-200]</sup> Dies legt die Vermutung nahe, dass die mesomere Grenzstruktur **18d<sup>'''</sup>** nahezu ausgeschlossen werden kann.



Bei der Umsetzung mit Methylacetoacetat **17b** entsteht eine Mischung der beiden *E/Z*-Isomere **18b** und **18b'** in quantitativer Ausbeute. Eine säulenchromatographische Auftrennung der beiden Konfigurationsisomere war nicht möglich. Sowohl nach den Chromatographieversuchen als auch nach einer Umkristallisation aus Chloroform blieb das Verhältnis der beiden Produkte konstant, was für das Vorliegen eines Gleichgewichtes spricht. Das Verhältnis 36 % des *Z*-Isomers **18b'** zu 64 % des *E*-Isomers **18b** errechnet sich aus den Integralen der <sup>1</sup>H-Signale der Hydrazonwasserstoffe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Ein Vergleich mit den Integralen der Methylgruppen liefert das gleiche Ergebnis. Das tieffeldverschobene <sup>1</sup>H-Hydrazonsignal bei 14.54 ppm ist aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung zu dem Carbonylsauerstoff der Estergruppe zuzuordnen, also dem *Z*-Isomer **18b'**. Das zum höheren Feld verschobene Signal bei 12.31 ppm gehört zu der Wasserstoffbrückenbindung

mit der Carbonylfunktion des Ketons, **18b**. Veröffentlichungen mit vergleichbaren Strukturen und Problemstellungen kommen zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>[197, 201]</sup>



Das  $^1\text{H}$ -Signal der Nitroimino-Gruppe erscheint im Spektrum als breites Signal bei 13.95 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum erscheint eine Verdopplung aller  $^{13}\text{C}$ -Signale und eine Zuordnung ist aufgrund der verschiedenen Intensitäten leicht durchführbar. Bei der Umsetzung von **13** mit Meldrumsäure **17e** zu **18e** konnten mit NaH als Base nur Spuren des Produktes isoliert werden. Wird Meldrumsäure zunächst mit Butyllithium deprotoniert und das Lithiumsalz mit **13** umgesetzt, konnte das Produkt zumindest mit 22 % Ausbeute isoliert werden. Da Meldrumsäure die kleinste Nucleophilie der in dieser Versuchsreihe eingesetzten Nucleophile aufweist, ist darauf zu schließen, dass man sich hier sehr nahe an der Grenze befindet, wo eine Nucleophil-Elektrophil-Kombination überhaupt eintritt. Eine genauere Elektrophiliebetrachtung von **13** findet am Ende von Kapitel 2.3.3.3 statt.

Mit Ethylnitroacetat **17g** als Nucleophil ist keine Reaktion mehr festzustellen. Das entsprechende Nitronat scheint nicht mehr nucleophil genug zu sein.

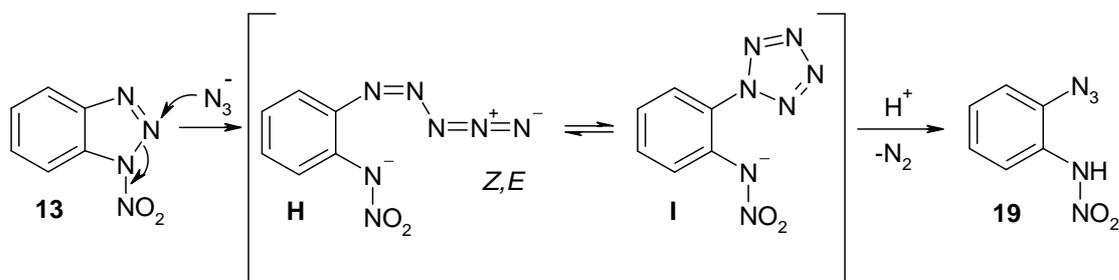
### 2.3.3 Reaktionen verschiedener Nukleophile mit 1-Nitro-1*H*-benzotriazol

Dieses Kapitel fasst wie das Kapitel 2.2.3 in Bezug auf Verbindung **1** die durchgeführten Experimente von **13** mit diversen Nukleophilen zusammen. Kapitel 2.3.3.1 und 2.3.3.2 beschreiben den Aufbau von stickstoffreichen Heterocyclen. Kapitel 2.3.3.3 fasst die verschiedenen Umsetzungen von **1** zusammen, die zu keiner Reaktion oder komplexen Reaktionsmischungen führten. Auch hier kann durch die Vielzahl der durchgeführten Experimente mit Hilfe der Mayr-Nukleophiletabelle eine Quantifizierung der Elektrophilie von **13** vorgenommen werden.

#### 2.3.3.1 Reaktion von Trimethylsilylazid mit 1-Nitro-1*H*-benzotriazol

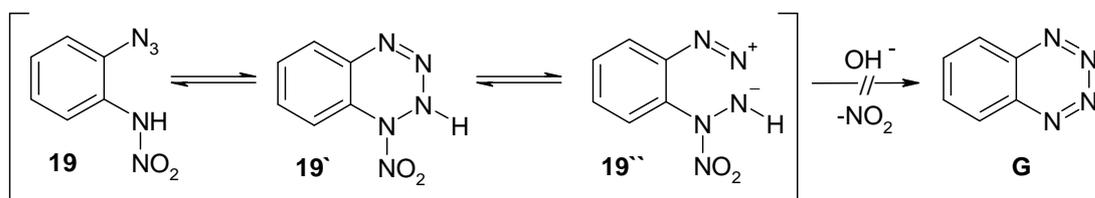
Die Reaktion von **13** mit Trimethylsilylazid kann analog zu der bereits in Kapitel 2.2.3.3 beschriebenen Umsetzung von **1** mit Trimethylsilylazid formuliert werden. Auch hier ist die Zugabe von TBAF als Katalysator notwendig und ebenso kann Natriumazid mit Ammoniumchlorid als Katalysator unter den bereits genannten Bedingungen als Azidquelle verwendet werden. Gleichmaßen entstehen auch hier als reaktive Intermediate das lineare Pentazen **G** und wahrscheinlich das cyclische Pentazol **H**, die unter Abgabe von Stickstoff schnell zu **19** weiterreagieren. Alle in Kapitel 2.5.3 diskutierten Aspekte sowie der postulierte Mechanismus oder die Instabilität der Intermediate treffen auch auf diese Reaktion zu.

Hervorzuheben ist die Instabilität von **19**, was die Isolierung in hoher Reinheit durch die anfallenden Zersetzungsprodukte beim Aufkonzentrieren nahezu unmöglich machte. Versuche, den Zerfall durch Zugabe von Radikalfängern oder durch Lyophilisieren aus Dioxan zu vermeiden, schlugen fehl. Lediglich die Aufnahmen von <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnten als analytische Methoden durchgeführt werden. Für weitere Experimente wurde **19** ohne eine Isolierung aus der flüssigen Phase direkt weiter umgesetzt.

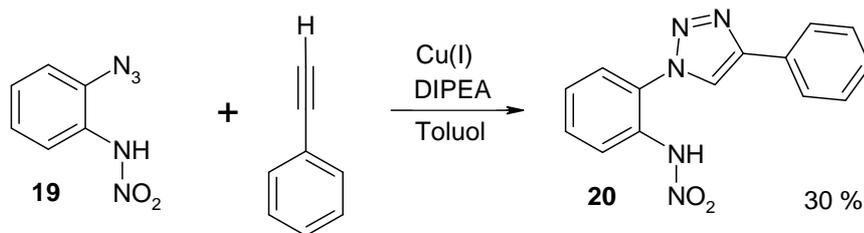


Das entsprechende Na-Salz von **19** wurde bereits 1986 von Herrmann und El-Shihi dargestellt, indem **13** mit  $\text{NaN}_3$  in Ethanol umgesetzt wurde.<sup>[202]</sup> Das eigentliche Ziel dieser Synthese war die Darstellung von 2-Azidophenylisocyanid für die Umsetzung zu  $\beta$ -Lactamen, sie scheiterte allerdings an der Derivatisierung der Nitroamino-Gruppe zu dem freien Amin oder dem Formamid. Eine Charakterisierung fand nur über die Zuordnung der Azidbande im IR-Spektrum statt.

Auch bei **19** lassen sich verschiedene Gleichgewichte formulieren, wobei durch die Instabilität von **19** keine vertiefenden Untersuchungen durchgeführt wurden. Eine Reaktion zu dem Benzo[1,2,3,4]tetrazin **G** durch eine basenkatalysierte  $\beta$ -Eliminierung von **19** konnte nicht beobachtet werden.

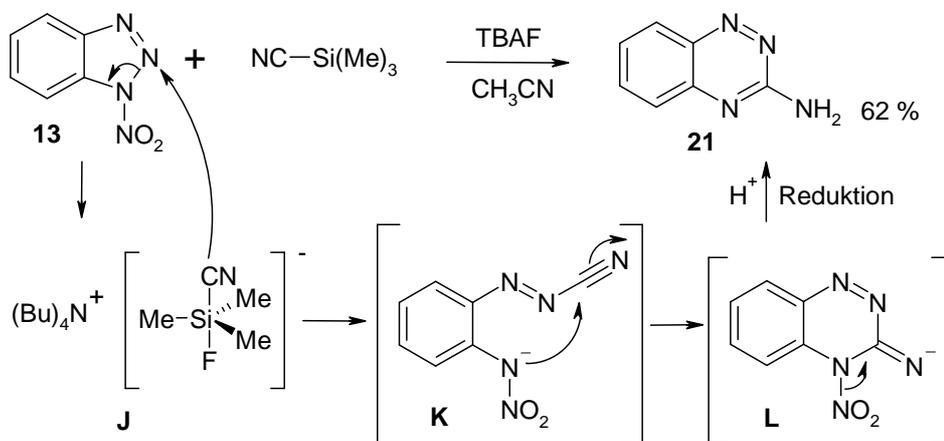


Wie bei Verbindung **10** wurde auch bei **19** erfolgreich eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Phenylacetylen und DIPEA unter Cu(I)-Katalyse durchgeführt. Diese Reaktion kann wieder als Indiz für ein Vorliegen in der Azidstruktur **19** interpretiert werden. Die Reaktion verläuft mit schlechten Ausbeuten von 30 % mit einer Vielzahl an Nebenprodukten.



### 2.3.3.2 Reaktion von Trimethylsilylcyanid mit 1-Nitro-1*H*-benzotriazol

Im Gegensatz zu dem komplexen Produktgemisch von **1** mit Trimethylsilylcyanid unter TBAF-Katalyse resultiert bei der analogen Umsetzung von **13** in Acetonitril 3-Amino-[1,2,4]benzotriazin **21** mit einer Ausbeute von 62 %. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge Trimethylsilylcyanid und TBAF konnten 49 % von **21** isoliert und 50 % vom Edukt **13** reisoliert werden. Bei Zugabe von zwei oder mehr Äquivalenten konnte kein Edukt mehr reisoliert werden, die Ausbeute an **21** stieg aber nur um 13 %. Wird die Reaktion mit Natriumcyanid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Katalysator in Acetonitril/Wasser 9:1 durchgeführt, können lediglich Spuren von **21** isoliert werden.

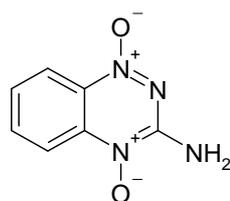


Zunächst bildet sich aus dem Trimethylsilylcyanid und dem TBAF das hypervalente Cyanosilikat **J**, welches eine der stärksten bekannten Cyanid-Quellen darstellt.<sup>[203]</sup> **J** greift nukleophil unter Ringöffnung den  $\text{N}_2$ -Stickstoff von **13** an, welches über das Intermediat **K** unter Ringschluß des Stickstoffs der Nitroimingruppe und des addierten Cyanid-Kohlenstoffs zu **L** weiterreagiert. Der letzte, zu **21** führende Schritt muss eine Reduktion oder die ungewöhnliche Abgabe von  $\text{NO}_2^+$  beinhalten. Als mögliches Reduktionsmittel

könnte ein weiteres Äquivalent **J** fungieren, indem das Cyanid nukleophil die Nitrofunktion angreift und zunächst  $\text{NO}_2\text{-CN}$  entsteht. Das Nitylcyanid sollte aufgrund seiner hohen Energie schnell zu  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  zerfallen.<sup>[204]</sup> Dies würde auch die nur 50 %iger Umsetzung zu **21** bei Zusatz einer äquimolaren Menge an Trimethylsilylcyanid und TBAF erklären.

3-Amino-[1,2,4]benzotriazin ist schon lange der organischen Chemie bekannt und ist eine sehr gut untersuchte Substanz.<sup>[205]</sup> Die Darstellung erfolgt meist durch die Reaktion von 2-Nitroanilin mit Cyanamid. Es gibt jedoch eine ganze Reihe weitere Synthesevorschriften für **21**.<sup>[206, 207]</sup>

Das rege Interesse an dieser Verbindungsklasse oder speziell an diesem Molekül beruht auf der Tatsache, dass sich die entsprechenden *N*-Oxide teilweise als stark bioreduktive Wirkstoffe in der Tumorthherapie bewährt haben. Besonders wirkungsvoll und damit auch am häufigsten angewendet ist das 3-Amino-[1,2,4]benzotriazin-1,4-dioxid (Tirapazamin, TPZ). Die Wirkungsweise beruht auf der selektiven Zerstörung der DNA in hypoxischen Zellen, wie sie oft in soliden Tumoren vorkommen. Der genaue Wirkmechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt, wahrscheinlich wird aber zunächst das TPZ intrazellulär enzymatisch zu einem Radikal reduziert, welches wiederum die dort vorhandene DNA hydroxylieren oder Protonen des Zucker-Phosphat-Rückgrats der DNA abstrahieren und damit zerstören kann.<sup>[208, 209]</sup>



Tirapazamin

**Abbildung 6:** Graphische Darstellung des 3-Amino-[1,2,4]benzotriazin-1,4-dioxids.

### 2.3.3.3 Umsetzungsversuche weiterer Nucleophile mit 1-Nitro-1H-benzotriazol

Wie Verbindung **1** wurde auch **13** mit einer ganzen Reihe weiterer Nucleophile umgesetzt, die zu keiner Reaktion oder komplexen Produktgemischen führten. Eine Auflistung der wichtigsten Nucleophile findet sich in Tabelle 7. Einige wurden bereits in Kapitel 2.2.3.4 aufgeführt und werden hier nicht mehr ausführlich diskutiert.

**13** zeigt keine Reaktion mit den Silylenolethern **22a/b**, auch durch die bereits beschriebene Katalyse durch TBAF kann kein Umsatz beobachtet werden. Das nicht Zustandekommen der Nucleophil-Elektrophil-Reaktion ist auf die geringere Elektrophilie von **13** im Vergleich zu **1** zurückzuführen.

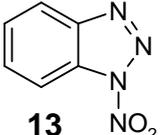
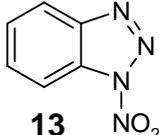
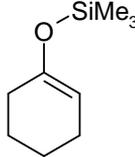
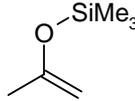
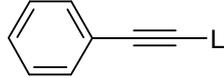
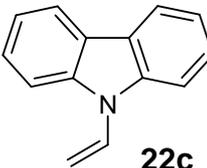
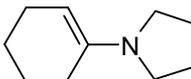
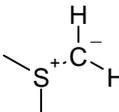
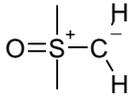
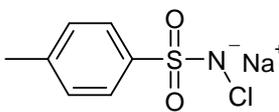
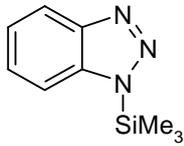
Wird **13** mit verschiedenen Enaminen (hier exemplarisch das 9-Vinylcarbazol **22c** und das 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen **22d**) in THF bei RT umgesetzt, kommt es im Fall von **22c** zu keiner Reaktion, bei **22d** ist nach 30 Minuten kein Edukt mehr vorhanden. Jedoch schlugen alle Isolierungsversuche, auch bei Verwendung anderer Enaminen, bei denen eine Reaktion beobachtet wurde, fehl.

Wie bei den bereits beschriebenen Experimenten mit **1** Schwefelylide **22e/f** als Nucleophile einzusetzen, konnte auch bei **13** nur eine Zersetzung des Eduktes verfolgt werden.

Ebenfalls konnte ein „Einschieben“ des Nitrens ausgehend von **22g** in die geöffnete  $\alpha$ -Diazo-1-nitroiminien-Struktur nicht beobachtet werden.

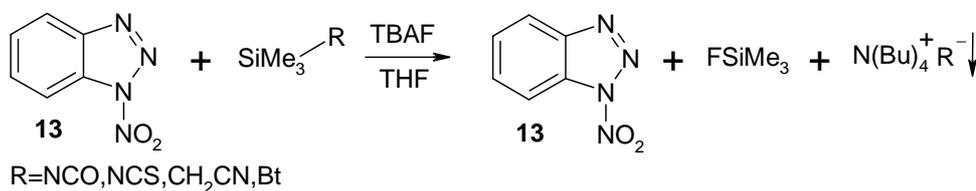
Auch bei den Experimenten mit Diazomethan **22h** oder mit dem Lithiumacetylid **22i** als Nucleophil konnte im ersten Fall keine Reaktion und im Zweiten nur eine vollständige Zersetzung festgestellt werden.

**Tabelle 7.** Umsetzung von **13** mit verschiedenen Nucleophilen **22a-22n**.

Nucleophil	 <b>13</b>	Nucleophil	 <b>13</b>
 <b>22a</b>	keine Reaktion	$\text{CH}_2\text{N}_2$ <b>22h</b>	keine Reaktion
 <b>22b</b>	keine Reaktion	 <b>22i</b>	rege Zersetzung des Eduktes
 <b>22c</b>	keine Reaktion	$\text{SiMe}_3\text{-N}=\text{S}$ <b>22j</b>	keine Reaktion
 <b>22d</b>	komplexes Produktgemisch	$\text{SiMe}_3\text{-N}=\text{O}$ <b>22k</b>	Ausfallen von $\text{N}^+(\text{Et})_4\text{NCO}^-$
 <b>22e</b>	rege Zersetzung des Eduktes	$\text{SiMe}_3\text{-C}(\text{H}_2)\text{-C}\equiv\text{N}$ <b>22l</b>	keine Reaktion
 <b>22f</b>	rege Zersetzung des Eduktes	$\text{SiMe}_3\text{-N}=\text{N-SiMe}_3$ <b>22m</b>	keine Reaktion
 <b>22g</b>	keine Reaktion	 <b>22n</b>	keine Reaktion

Darüber hinaus wurden die Nucleophile **22j-n** eingesetzt, wobei die *in situ*-Aktivierung auch hier durch TBAF induziert wurde. In allen Fällen konnte das Edukt **13** reisoliert werden. Wahrscheinlich nimmt das Edukt gar nicht an einer Reaktion teil, sondern das Fluorid spaltet lediglich die Trimethylsilylgruppe ab und die als Nucleophil vorgesehenen Reste bilden mit dem

Tetrabutylammonium-Kation Salze, welche nicht nukleophil genug für eine Ringöffnung von **13** sind. Im Fall des Isocyanats **22k** konnte das entsprechende Salz isoliert werden.



Auch im Falle des 1-Nitro-1*H*-benzotriazol kann eine grobe Einschätzung der Elektrophilie anhand der in Kapitel 2.2.3.4 vorgestellten Formel  $E+N > -5$  von Mayr *et al.* vorgenommen werden: mit dem Lithiumsalz der Meldrumsäure **17e** ( $N=12,06$ ) ist gerade noch eine Reaktion festzustellen und das Produkt **18e** kann mit 22 % isoliert werden. Bei der Umsetzung von **13** mit Diazomethan ( $N=10,48$ ) ist keine Reaktion festzustellen. Der Elektrophilieparameter  $E$  ergibt sich damit für **13** zwischen  $E=-15,48$  und  $E=-17,06$ . Damit ist **13** mindestens 1,5 Größenordnungen weniger elektrophil als **1**.

Auch hier handelt es sich lediglich um eine grobe Abschätzung der Elektrophilie, da wie bereits erwähnt viele Parameter wie Solvenseffekte oder verschiedene Basenkatalysen gar nicht berücksichtigt wurden und das von Mayr aufgestellte System somit nur bedingt übertragbar ist.

Die aus dem Labor erlangte qualitative Erkenntnis, dass **1** elektrophiler ist als **13**, kann somit aber grob quantifiziert werden und bietet einen besseren Vergleich der beiden Elektrophile. Es kann zudem wie bei **1** (siehe Tabelle 4) eine Tendenz vorhergesagt werden, mit welchen Nucleophilen in den von Mayr aufgestellten Tabellen eine Nucleophil-Elektrophil-Reaktion mit **13** zu erwarten ist und bei welchen Nucleophilen von keiner Reaktion auszugehen ist.

## 2.4 Umsetzungen mit 1-Cyano-1*H*-benzotriazol (**23**)

Die Darstellung von 1-Cyano-1*H*-benzotriazol **23** kann durch die Umsetzung von 1-Chlor-1*H*-benzotriazol mit Natriumcyanid in 70 % Ausbeute erfolgen<sup>[210]</sup> oder aber in 92 % Ausbeute durch die Reaktion von 1*H*-Benzotriazol mit NaH und Bromcyan als CN<sup>+</sup>-Quelle.<sup>[211]</sup> Eine anschließende Sublimation liefert das Produkt in hoher Reinheit, welches bei <5 °C lange haltbar ist und eine einfache Handhabung gewährleistet.

**23** hat eine breite Anwendung als elektrophiles Cyanierungsreagenz für Amine, Thiole, aromatische/heteroaromatische Systeme oder diverse C-Nukleophile gefunden.<sup>[211-215]</sup> Damit hat sich das 1-Cyano-1*H*-benzotriazol als Alternative für konventionelle, meist nicht leicht handhabbare, teilweise sehr giftige und instabile CN<sup>+</sup>-Quellen wie Tosylcyanide oder Halogencyanide etabliert und liefert in den meisten Fällen sehr gute Ausbeuten. Eine Öffnung des Triazolrestes bzw. ein Abfangen durch verschiedene Nukleophile des bereits geöffneten Systems wie bei den bisher diskutierten *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen **1** und **13** wurde bisher nicht beobachtet. Dies ist sofern überraschend, da das 1-Cyano-1*H*-benzotriazol gemäß der bereits diskutierten quantenmechanischen Studie nach den am stärksten ausgeprägten Diazocharakter haben sollte (siehe Kapitel 2.1.3).

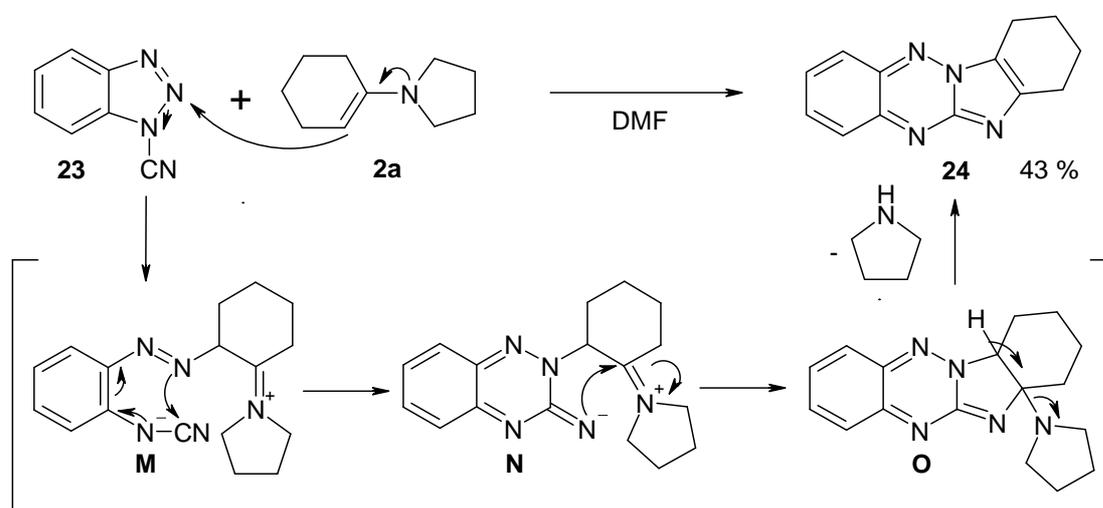
Dennoch zeigt **23** reversible thermochrome Eigenschaften in polaren Lösemitteln und in der Schmelze. In einer methanolischen Lösung ist **23** gelb und die Farbintensität nimmt bei höheren Temperaturen deutlich zu. In der Schmelze hat das 1-Cyano-1*H*-benzotriazol eine tief-gelbe Färbung, die bei der Rekristallisation wieder vollständig verschwindet. Diese Eigenschaften wurden schon 1967 von Hermes und Marsh beobachtet und als Indizien für ein Vorliegen in der geöffneten  $\alpha$ -Diazo-*N*-cyanoimin-Struktur interpretiert.<sup>[216]</sup>

Eigene durchgeführte <sup>1</sup>H-NMR-Experimente in DMSO-*d*<sub>6</sub> bei verschiedenen Temperaturen (27 °C, 50 °C, 70 °C und 90 °C) zeigte n weder eine wesentlichen Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale noch zusätzliche Peaks im Spektrum durch paralleles Auftreten der cyclischen und der offenen Struktur.

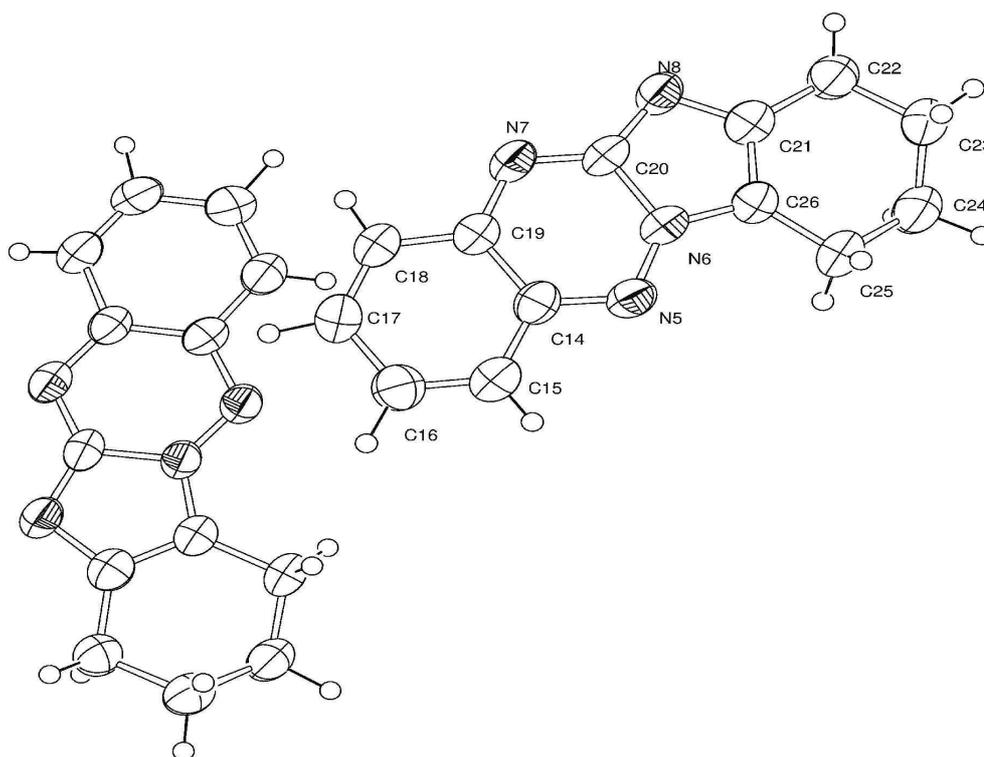
### 2.4.1 Reaktion von Enaminen mit 1-Cyano-1*H*-benzotriazol

**23** wurde mit einer Reihe von Enaminen wie 9-Vinylcarbazol, 1-Vinyl-2-pyrrolidinon oder *N,N*-Diethyl-1,3-butadien-1-amin umgesetzt, zeigte jedoch keine Reaktion. Auch eine Variation der Lösemittel (THF, DMF, Acetonitril) oder eine Erhöhung der Temperatur brachten keinen Erfolg, es war lediglich eine sukzessive Zersetzung der Edukte zu beobachten. Letztlich konnte in dieser Versuchsreihe nur eine Reaktion mit 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen **2a** beobachtet werden, welches mit **23** nicht nach der Öffnung des Triazolrestes auf der Stufe des Azofarbstoffes stehen bleibt, sondern nach einem komplexen Mechanismus zu dem Heterocyclus **24** weiterreagiert.

Dabei führt offensichtlich der nukleophile Angriff des Enamins **2a** unter Ringöffnung des Triazolrestes am N2-Stickstoff von **23** zu Intermediat **M**, welches unter Ringschluss weiter zu dem [1,2,4]Triaziniminium-Intermediat **N** führt. Durch einen weiteren Ringschluss erfolgt die Anellierung des Imidazols zu **O**, das durch Elimination des Pyrrolidins (oder Morpholin) zu **24** reagiert. Die Struktur wurde röntgenkristallographisch verifiziert (siehe Abbildung 7).

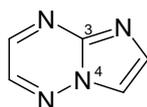


**24** liegt in Form von tief-roten Kristallen vor und hat einen sehr intensiven, charakteristischen Geruch (Maggi-artig). Ebenfalls besitzt es eine ausgeprägte Fluoreszenz, wie sie schon bei Derivaten der Substruktur des Imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazins beobachtet worden ist.<sup>[217, 218]</sup>



**Abbildung 7:** ORTEP-Plot von Verbindung **24**. Die Darstellung zeigt zwei Moleküle von Verbindung **24**, wobei das rechte versetzt eine Ebene über dem linken liegt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: N(6)-C(20): 1.438(4), N(7)-C(20): 1.315(4), N(5)-N(6): 1.322(4), N(8)-C(20): 1.327(4), N(6)-C(26): 1.347(4).

Die Substruktur, das Imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazin (Abbildung 8), ist schon seit über 30 Jahren bekannt und kann unter anderem ausgehend von verschiedenen [1,2,4]Triazinen synthetisiert werden.<sup>[219]</sup> Derivate dieser Substruktur haben zum Beispiel Anwendung als Fluoreszenzpigmente, Cyaninfarbstoffe oder als selektive Liganden für GABA<sub>A</sub>-Rezeptoren gefunden.<sup>[217, 218]</sup>

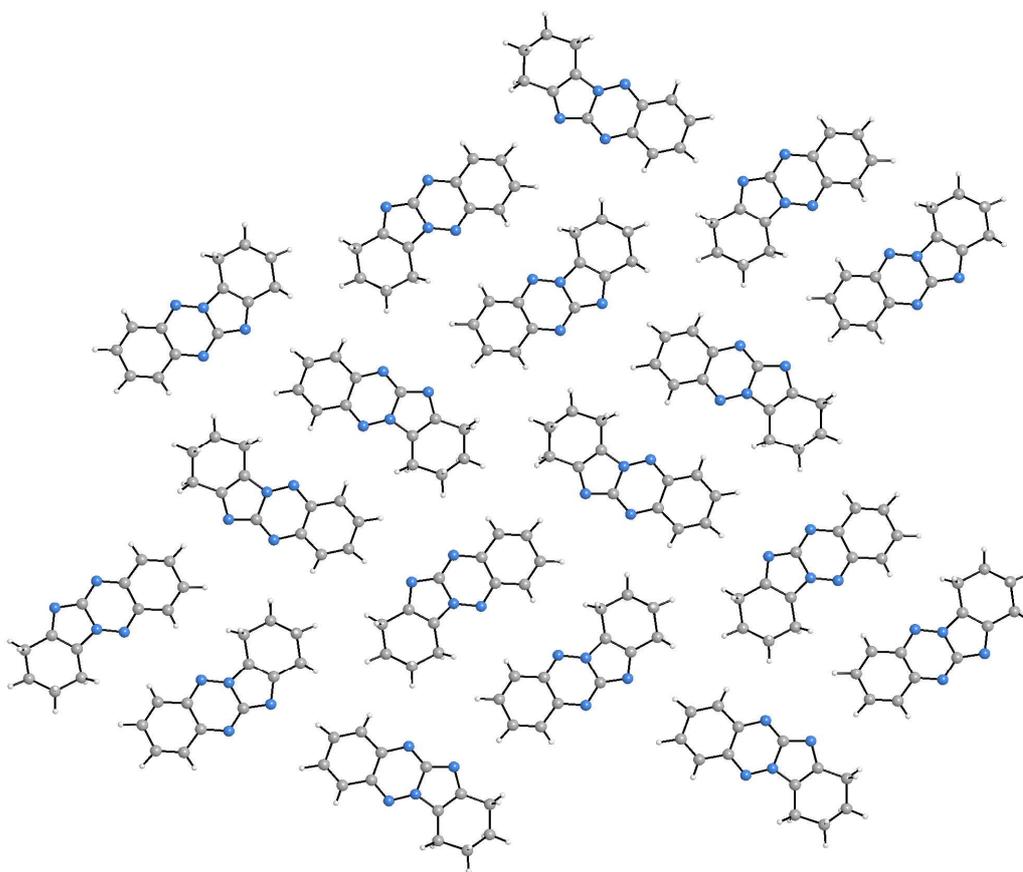


**Abbildung 8:** Graphische Darstellung des Imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazins.

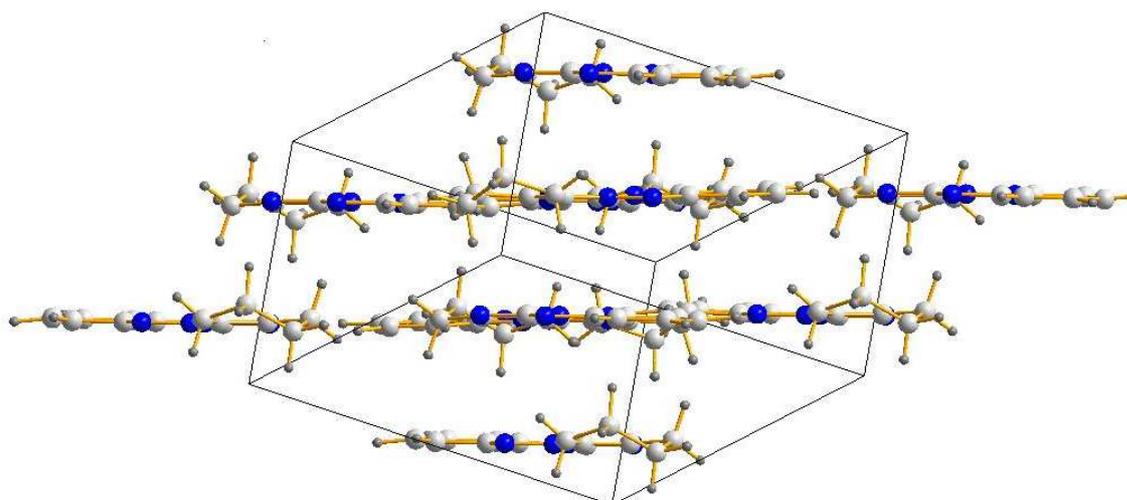
Bei der Kristallstruktur von Imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazin wurde eine erheblich längere Bindungslänge zwischen dem C(3) und dem N(4) von 1.404(10) Å im

Vergleich zu den beiden Referenzsubstanzen 5-(*p*-Chlorphenyl)-[1,2,4]triazin (1.31 Å) und Imidazol (1.35 Å) festgestellt.<sup>[220]</sup> Die analoge Bindungslänge N(6)-C(20) in **24** beträgt 1.438(4) Å und ist damit sogar noch 0.034 Å länger. Diese große Bindungslänge deutet auf eine niedrige Bindungsordnung zwischen dem diskutierten Stickstoff- und Kohlenstoffatom hin. Alle übrigen Bindungslängen und Winkel entsprechen den erwarteten Werten.

**24** ist wie zu erwarten in dem aromatischen Teil des Moleküls planar, während der Cyclohexanrest leichte Verzerrungen aus der aromatischen Ebene zeigt (siehe Abbildung 10). Wie das Imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazin kristallisiert es in dicht gepackten Schichten aus (siehe Abbildung 9). Der Abstand der Schichten untereinander beträgt ca. 3.4 Å und entspricht damit den normalen van der Waals-Radien (siehe Abbildung 10).

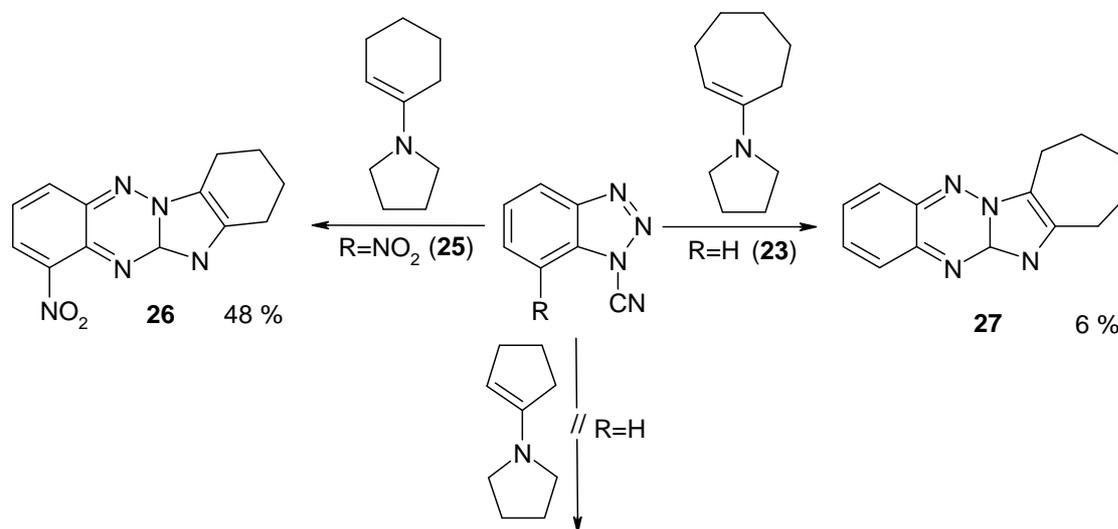


**Abbildung 9:** Blick auf eine einzelne Schicht in der ab-Ebene von Verbindung **24**.



**Abbildung 10:** Blick auf 4 Schichten in der ac-Ebene von Verbindung **24**.

Das 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen wurde zudem mit 7-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol **25** in DMSO umgesetzt, um zu überprüfen, ob die beobachtete Reaktion auch bei Derivaten von **23** mit Substituenten am Benzolring abläuft. Das entsprechende Produkt **26** konnte mit 48 % Ausbeute isoliert werden.



Die Darstellung von **25** verläuft über die Deprotonierung von 4-Nitro-1*H*-benzotriazol<sup>[29]</sup> mit NaH in THF bei -30 °C und anschließendem Umsetzen mit BrCN bei 0 °C mit 66 % Ausbeute. Dabei entsteht selektiv das 7-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol, das 4-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol konnte nicht isoliert werden. Diese Regioselektivität kann dadurch erklärt werden, dass das Na<sup>+</sup> im gebildeten Natriumsalz zusätzlich durch den Sauerstoff der Nitrogruppe

chelatisiert wird und so ein stabiler sechsgliedriger Übergangszustand gebildet wird, welcher mit dem BrCN zu **25** weiterreagiert. Durch die stark elektronenziehenden Eigenschaften der Nitrogruppe sollte nun an dem Kohlenstoff der Cyanogruppe bzw. an dem N<sub>2</sub>-Stickstoff des Triazolrestes eine erhöhte Elektrophilie vorliegen und somit eine nukleophile Ringöffnung bzw. eine nukleophile Substitution erleichtert werden.

Weiterhin wurde eine Variation der Ringgrößen am Enamin vorgenommen. Mit dem nächst kleineren Homolog, dem 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten, konnte keine Reaktion festgestellt werden. Mit 1-Pyrrolidino-1-cyclohepten<sup>[221]</sup> konnte das gewünschte Produkt **27** mit einer schlechten Ausbeute von 6 % isoliert werden. Diese verminderte Reaktivität bzw. das Ausbleiben der Reaktion ist auf die erhöhte Ringspannung des 5- und des 7-Ringes im Vergleich zu dem fast spannungsfreien 6-Ring zurückzuführen.

**26** als auch **27** zeigen ebenfalls eine starke Fluoreszenz, wie sie bisher für alle Verbindungen mit der Substruktur Imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazin beobachtet worden ist. Auch der sehr intensive, charakteristische Geruch von **24** ist bei den Verbindungen **26/27** vorhanden.

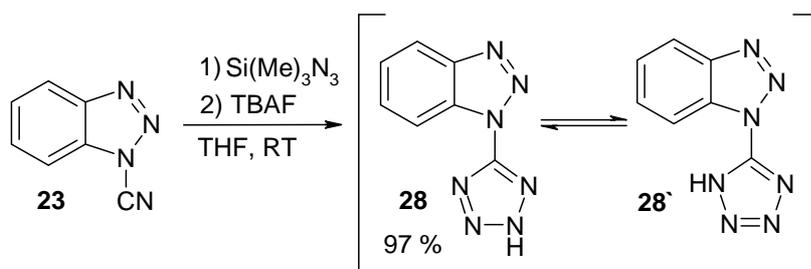
## 2.4.2 Reaktionen von 1-Cyano-1*H*-benzotriazol mit verschiedenen Nukleophilen

1-Cyano-1*H*-benzotriazol wurde wie die beiden anderen elektrophilen 1*H*-Benzotriazol-Derivate **1** und **13** mit einer Reihe weiterer Nukleophile umgesetzt. Eine nukleophile Ringöffnung des Triazolsystems wurde nicht mehr beobachtet, lediglich reagiert **23**, wie zu erwarten, mit starken Nukleophilen als CN<sup>+</sup>-Quelle und 1*H*-Benzotriazol kann reisoliert werden. Desweiteren wurden [3+2]-Cycloadditionen oder Additionsreaktionen mit der Cyanogruppe beobachtet. In den folgenden Kapiteln werden diese Reaktionen detailliert behandelt.

### 2.4.2.1 Reaktion von Trimethylsilylazid mit 1-Cyano-1*H*-benzotriazol

Wird 1-Cyano-1*H*-benzotriazol mit Trimethylsilylazid und TBAF als Katalysator in THF bei RT umgesetzt, agiert **23** weder als CN<sup>+</sup>-Quelle unter Ausbildung von

Cyanazid und 1*H*-Benzotriazol, noch kommt es zu einer nukleophilen Ringöffnung des Triazolrestes. Die beiden Reaktionspartner reagieren in einer konzertierten 1,3-dipolaren Cycloaddition zu dem Tetrazol **28**, wobei das Nitril klassisch als Dipolarophil fungiert und das Azid als 1,3-Dipol. Die Reaktion verläuft bei RT nahezu quantitativ und ist mit dem Eintropfen der TBAF-Lösung vollständig beendet. Bei den meisten 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Nitrilen und Aziden ist teilweise ein mehrere Tage langes Erhitzen unter Rückfluß und eine zusätzliche Zn-Katalyse notwendig, damit die Reaktion überhaupt abläuft.<sup>[222]</sup> Befindet sich aber eine stark elektronenziehende und damit aktivierende Gruppe an dem Nitril wie in diesem Fall, so kommt es zur spontanen Cycloaddition mit dem Azid.<sup>[223]</sup> Dennoch ist die hohe Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion zu **28** abläuft, nicht die Regel.



**28** liegt in Form eines stabilen weißen Pulvers vor und kann problemlos mehrere Monate gelagert werden. Das entsprechende Ammoniumsalz von **28** wurde bereits 2004 dargestellt, indem 1*H*-Benzotriazol mit  $\text{NaN}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Acetonitril/Wasser 9:1 umgesetzt wurde.<sup>[224]</sup>

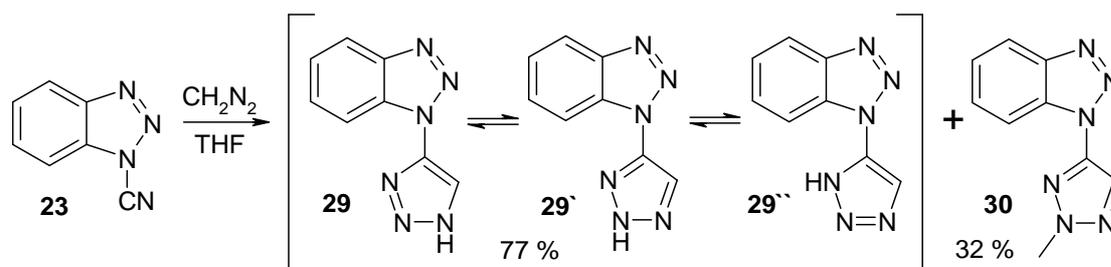
Tetrazole haben bereits in der Medizin Anwendung als metabolisch stabile Surrogate für die Carbonsäuregruppe,<sup>[225]</sup> in der Sprengstoffindustrie als hochenergetische, aber kinetisch hinreichend stabile Explosivstoffe<sup>[226]</sup> oder allgemein als äußerst gute Komplexliganden mit zahlreichen Einsatzgebieten gefunden.<sup>[227, 228]</sup>

#### 2.4.2.2 Reaktion von Diazomethan mit 1-Cyano-1*H*-benzotriazol

Bei der Umsetzung von **23** mit Diazomethan als Nukleophil ist ebenfalls wie im vorangegangenen Kapitel eine 1,3-dipolare Cycloaddition an der Nitrilfunktion zu den beiden Triazolderivaten **29** und **30** zu beobachten. Durch die

elektronenziehende und dadurch aktivierende Wirkung des 1*H*-Benzotriazols auf die Nitrilfunktion ist keine Katalyse nötig. Die Reaktion ist nach einer Stunde bei RT beendet und liefert die Produkte in quantitativer Ausbeute. Das Verhältnis des Primärproduktes **29** zu dem methylierten Produkt **30** variiert je nach Überschuss der eingesetzten Diazomethanlösung. Um den Einsatz von Diazomethan zu vermeiden, kann auch auf das leicht handhabbare Trimethylsilyldiazomethan zurückgegriffen werden, welches die gleichen Ergebnisse mit etwas schlechteren Ausbeuten liefert.

Bei der *N*-Methylierung von **29** mit dem überschüssigen Diazomethan kann theoretisch eine Mischung von 3 isomeren *N*-methylierten Triazolen auftreten, ausgehend von den drei Tautomeren **29**, **29'** und **29''**. Es wurde jedoch nur eines der drei möglichen isoliert, das N2-Isomer **30**.



In den meisten Veröffentlichungen, die über eine 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Nitril und Diazomethan mit anschließender Methylierung berichten, wird von einem parallelen Auftreten aller drei Möglichen Isomere berichtet.<sup>[229-231]</sup> Nur in seltenen Fällen wird von einer selektiven Bildung eines Isomers berichtet.<sup>[232, 233]</sup> Die Identifizierung der verschiedenen Isomere verläuft unter anderem über den Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Methylgruppen. Auffällig ist dabei, dass sich die Signale der N1- und N3-Methylgruppe zwischen 36-39 ppm bewegen, die Signale der N2-Methylgruppen tieffeldverschoben zwischen 41-43 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der Methylgruppe von **30** liegt bei 42.33 ppm und deutet somit auf das N2-Isomer hin.

**29** als auch **30** wurden bereits 1996 auf einem anderen Weg synthetisiert.<sup>[234]</sup> Bei der Methylierung mit Methyljodid unter basischen Bedingungen von **29** wurde ebenfalls nur eines der drei möglichen methylierten Produkte erhalten. Das Produkt wurde als das 1-Methyl-4-(benzotriazol-1-yl)-1*H*-1,2,3-triazol

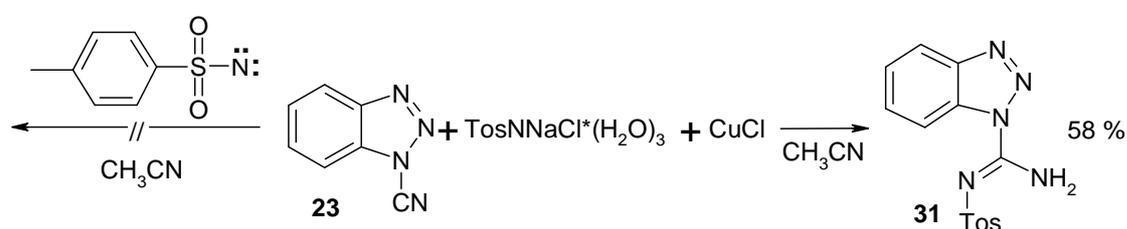
angegeben, es wurde also eine Methylierung an der N1-Position postuliert. Eine Begründung oder ein Beweis wurde nicht angeführt.

Für den Aufbau von Triazolen wird meistens der Weg über die sogenannte „Click-Reaktion“ gewählt, wobei ein substituiertes Azid und ein terminales Alkin Cu(I)-katalysiert unter einer 1,3-dipolaren Cycloaddition selektiv zu den entsprechenden 1,4-disubstituierten [1,2,3]Triazolen reagieren.<sup>[235-237]</sup> Eine weitere Möglichkeit der Triazoldarstellung besteht durch die [3+2]-Cycloaddition von substituierten Nitrilen, Oximen, Cyanaten, Iminen etc. mit Diazomethan oder Diazoalkanen, wobei bei den nicht aktivierten Nitrilen oder Analoga eine Katalyse durch  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{Et})_3$  oder andere Al-Komplexe nötig ist.<sup>[229, 238]</sup>

#### 2.4.2.3 Reaktion von Chloramin-T mit 1-Cyano-1H-benzotriazol

Wie in den vorigen Kapiteln schon erwähnt, wurden 1-Nitro-1H-benzotriazol und das 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1H-benzotriazol mit Chloramin-T und einer Cu(I)-Spezies umgesetzt, um *in situ* ein Nitren zu erzeugen,<sup>[189, 190, 239, 240]</sup> welches sich vielleicht in eine der geöffneten  $\alpha$ -Diazo-Strukturen „einschieben“ könnte. Bei beiden vorangegangenen Versuchen mit **1** und **13** konnte keine Reaktion festgestellt werden.

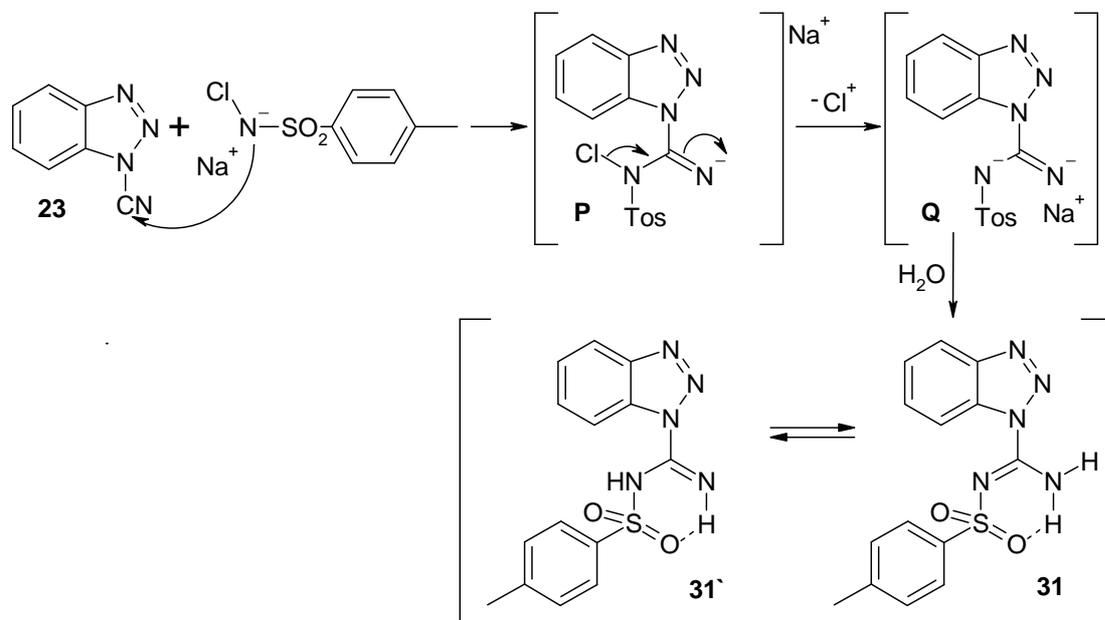
Wird Chloramin-T mit **23** in Acetonitril umgesetzt, kommt es ebenfalls zu keiner Reaktion mit dem durch das CuCl generierte Nitren. Stattdessen fungiert das Chloramin-T als Nucleophil und addiert an die Nitrilfunktion zu **31** (siehe Abbildung 11) mit einer Ausbeute von 58 %, auch ohne dass eine Cu(I)-Spezies zugefügt wird.



Ein möglicher Mechanismus könnte folgender Weise formuliert werden: der Stickstoff der Sulfonylgruppe greift zunächst nukleophil den Kohlenstoff der Nitrilgruppe unter Bildung des Intermediats **P** an. Unter Abgabe eines

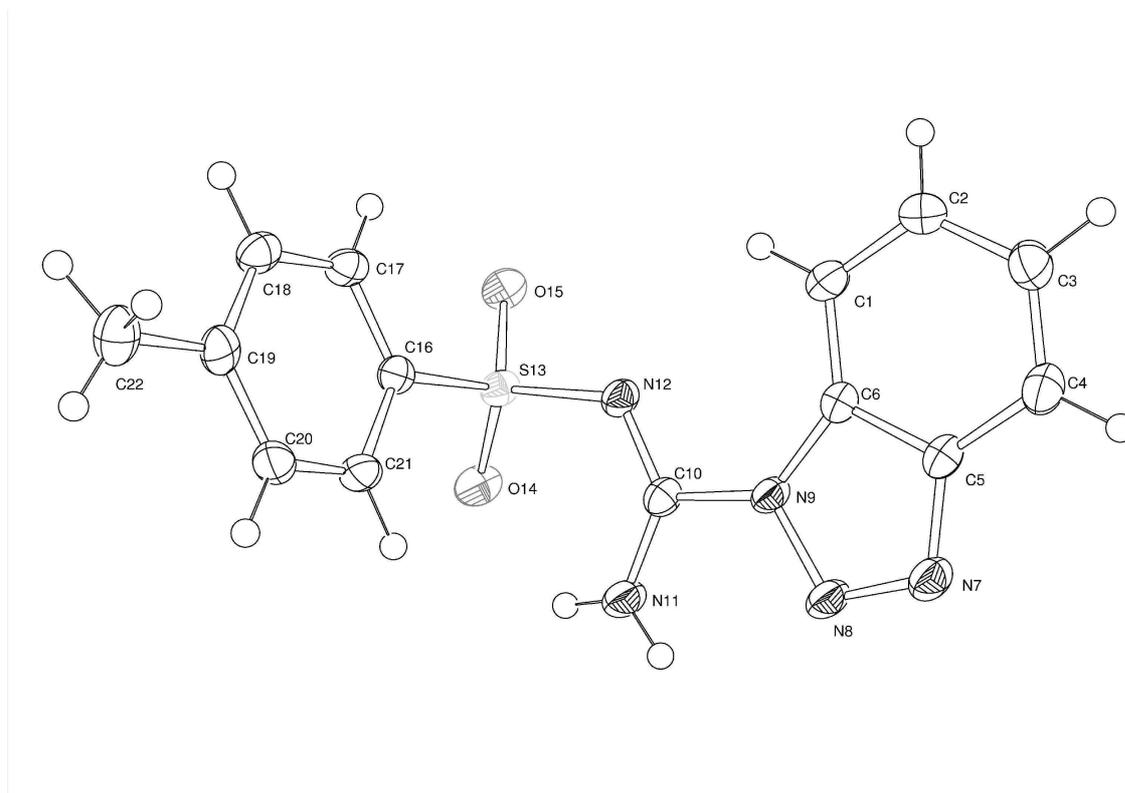
Cl-Kations reagiert **P** weiter zu dem Intermediat **Q**, welches nach wässriger Aufarbeitung **31** bzw. **31'** liefert.

Die ungewöhnliche Abgabe von  $\text{Cl}^+$  bzw. der Reduktionsschritt ausgehend von dem Intermediat **P** konnte nicht endgültig geklärt werden.



Das NMR-Spektrum von **31** in  $\text{DMSO-}d_6$  liefert zwei einzelne, scharfe Singulets für das primäre Amin bei 8.52 ppm und 9.98 ppm. Eine Erklärung für das Auftreten der getrennten Signale wäre die Formulierung eines tautomeren Gleichgewichtes von **31** mit **31'**, bzw. das bevorzugte Vorliegen von **31'** in Lösung. Eine weitere Erklärung wäre das Auftreten einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wasserstoff des Amins und einem Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe über eine sechsgliedrige Anordnung und der damit verbundenen Tieffeldverschiebung.

Die aus der Kristallstruktur abgelesenen C-N-Bindungslängen betragen 1.319 Å für die C(10)-N(11) Bindung und 1.3058 Å für die C(10)-N(12) Bindung. Damit liegen beide Bindungen zwischen denen einer klassischen C-N-Einfachbindung (1.47 Å) und einer C-N-Doppelbindung (1.22 Å).<sup>[241]</sup> Beide Bindungen haben also schon einen Doppelbindungscharakter aufzuweisen, was für ein paralleles Vorkommen der beiden Strukturen spricht.



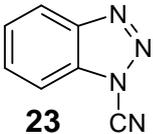
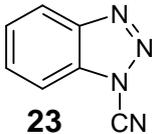
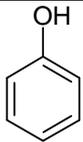
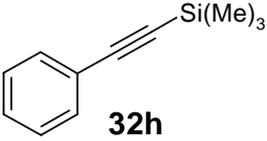
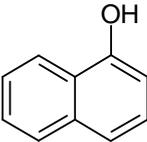
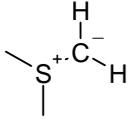
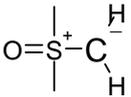
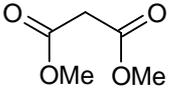
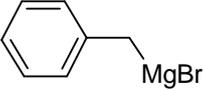
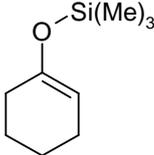
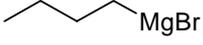
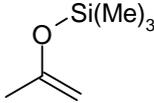
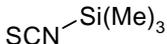
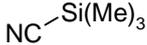
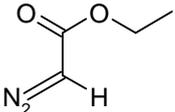
**Abbildung 11:** ORTEP-Plot von Verbindung **31**. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] bzw. Winkel [°]: N(9)-C(10): 1.4151(17), C(10)-N(11): 1.3191(19), C(10)-N(12): 1.3058(18), N(12)-C(10)-N(11): 130.83(13), N(12)-C(10)-N(9): 114.69(12), N(11)-C(10)-N(9): 114.48(12).

#### 2.4.2.4 Umsetzungsversuche weiterer Nucleophile mit 1-Cyano-1*H*-benzotriazol

In Tabelle 8 ist eine Übersicht über eine Auswahl von Nucleophilen, mit denen Umsetzungsversuche mit 1-Cyano-1*H*-benzotriazol durchgeführt worden sind. Bei den meisten Nucleophilen (**32a**, **32b**, **32e**, **32f**, **32h**, **32m**) fand keine Reaktion statt, bzw. es setzte mit zunehmender Reaktionszeit oder durch Zuführung thermischer Energie eine Zersetzung des Eduktes **23** ein. Auch der Diazoessigester **32n** ging im Gegensatz zu dem Diazomethan keine 1,3-dipolare Cycloaddition mehr mit der Nitrilfunktion ein. Werden stärkere Nucleophile wie **32c** oder **32d** eingesetzt, fungiert **23** wie zu erwarten als CN<sup>+</sup>-Quelle und 1*H*-Benzotriazol kann isoliert werden. Auf eine Isolierung der jeweiligen Nitrile wurde verzichtet.

Werden noch nucleophilere Substrate wie die Schwefelylide **32i** oder **32j** eingesetzt, kommt es ausschließlich zu einer regen Zersetzung des Eduktes.

**Tabelle 8:** Umsetzung verschiedener Nucleophile mit **23**.

Nucleophil	 <b>23</b>	Nucleophil	 <b>23</b>
 <b>32a</b>	keine Reaktion	 <b>32h</b>	keine Reaktion
 <b>32b</b>	keine Reaktion	 <b>32i</b>	rege Zersetzung des Eduktes
 <b>32c</b>	nur 1 <i>H</i> -Benzotriazol detektiert	 <b>32j</b>	rege Zersetzung des Eduktes
 <b>32d</b>	nur 1 <i>H</i> -Benzotriazol detektiert	 <b>32k</b>	komplexes Produktgemisch
 <b>32e</b>	keine Reaktion	 <b>32l</b>	komplexes Produktgemisch
 <b>32f</b>	langsame Zersetzung	 <b>32m</b>	keine Reaktion, Ausfallen von N(Et) <sup>+</sup> <sub>4</sub> NCS <sup>-</sup>
 <b>32g</b>	komplexes Produktgemisch	 <b>32n</b>	keine Reaktion

Auch mit den Grignardverbindungen **32k** und **32l** resultierte ein komplexes Reaktionsgemisch, aus dem die vermeintlichen Produkte nicht isoliert werden konnten.

Viele der aufgeführten Nucleophile wurden ebenfalls mit 7-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol **25** umgesetzt, welches schon in Kapitel 2.4.1 thematisiert wurde. Die Intention der zusätzlich eingeführten Nitrofunktion am Aromaten war eine erhöhte Elektrophilie am N2-Stickstoff des Triazolrestes zu generieren, die natürlich auch mit einer erhöhten Elektrophilie an dem Kohlenstoff der Nitrilgruppe einhergehen sollte. Diese Vermutung, dass **25** keine Ringöffnung eingeht, sondern nun als noch potentere CN<sup>+</sup>-Quelle fungiert, bestätigte sich in den durchgeführten Experimenten. Bei allen Reaktionen, die mit **25** durchgeführt wurden, konnte nur das 7-Nitro-1*H*-benzotriazol isoliert werden.

### 2.4.3 Dimroth-artige Umlagerung von 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1*H*-benzotriazol

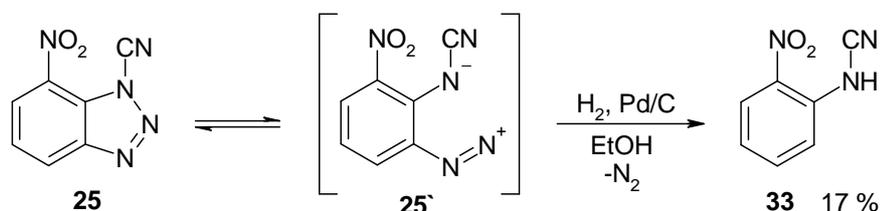
Wie in Kapitel 2.1.2.4 ausführlich beschrieben, ist die Dimroth-Umlagerung bei vielen [1,2,3]Triazolen bereits seit über 80 Jahren bekannt und gut untersucht. Die analoge Umlagerung bei 1*H*-Benzotriazolen ist jedoch nur von *N*-Sulfonyl-1*H*-benzotriazolen bekannt.<sup>[29]</sup>

Bei dem 1-Cyano-1*H*-benzotriazol wurde ausschließlich eine Ringöffnung mit speziellen Enaminen mit konsekutiven Ringschlüssen zu den Heterocyclen **24** und **27** beobachtet. Da zusätzlich noch auf dem Gebiet der Dimroth-artigen Umlagerungen von 1-substituierten 1*H*-Benzotriazolen Forschungsbedarf besteht, wurden Versuche durchgeführt, um eine solche Umlagerung mit der Cyanogruppe als elektronenziehenden und damit aktivierenden Substituenten durchzuführen.

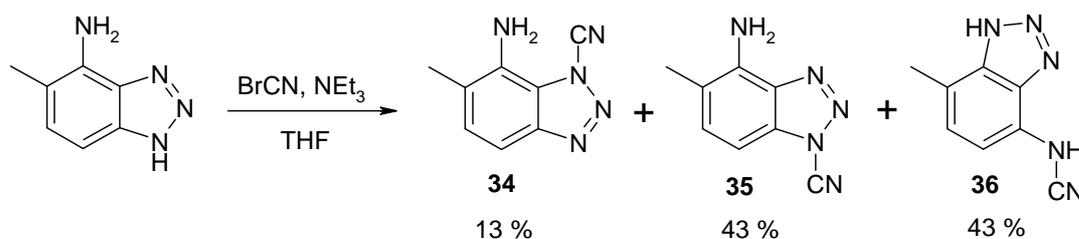
Zunächst wurde versucht, die Nitrogruppe von **25** zu hydrieren, und so ein System aufzubauen, welches eine Dimroth-Umlagerung eingehen kann. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht klar, ob die Nitrofunktion an der 4er- oder der 7er-Position zu finden ist, da nur selektiv ein Produkt bei der Synthese von **25** entstanden ist. Da bei dem 1-Nitro-1*H*-benzotriazol unter den gleichen Bedingungen keine Hydrierung an der Nitrofunktion stattfand, wurde bei **25** ein ähnliches Verhalten der Cyanogruppe in Betracht gezogen und ein primäres

Hydrieren der aromatischen Nitrofunktion vermutet. Bei der Hydrierung entsteht ein komplexes Produktgemisch, aus dem nur ein Produkt isoliert werden konnte. Dieses wurde als **33**<sup>[242, 243]</sup> identifiziert, was gleichzeitig der Strukturaufklärung diene, und so dass mögliche Regioisomer 4-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol ausgeschlossen werden konnte. Eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis besteht darin, dass **25** mit der geöffneten  $\alpha$ -Diazoform **25'** im Gleichgewicht steht und so unter anderem ein „Abhydrieren“ der beiden Stickstoffe vor der Reduktion der Nitrogruppe unter Abgabe von N<sub>2</sub> möglich ist. **25** zeigt in polaren Lösemitteln wie DMSO keine Färbung wie das unsubstituierte 1-Cyano-1*H*-benzotriazol. Auch <sup>1</sup>H-NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen (27 °C, 50 °C, 70 °C und 90 °C) in DMSO-*d*<sub>6</sub> zeigten keine Hinweise auf ein vorliegendes Gleichgewicht mit der geöffneten Struktur **25'**.

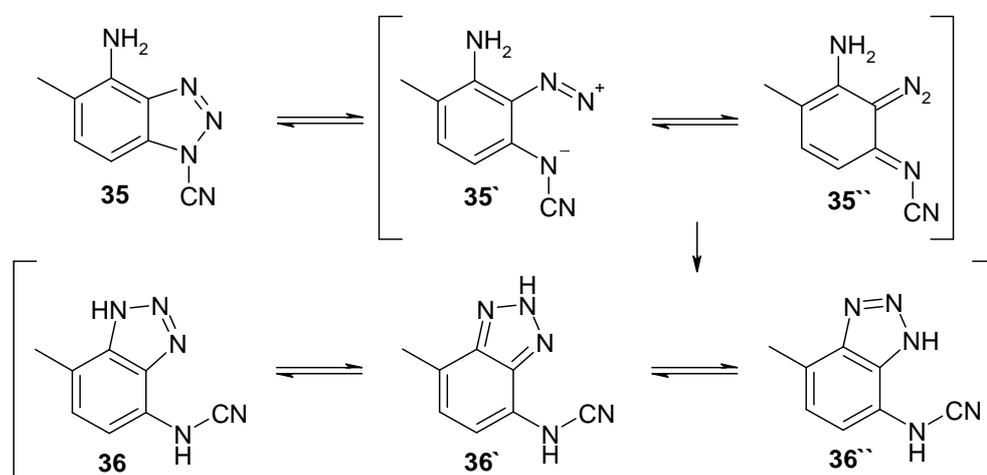
Eine weitere Variante könnte die nukleophile Ringöffnung von **25** durch das aromatische Amin, welches durch die Reduktion der Nitrogruppe entsteht, zu dem entsprechenden Triazen mit anschließender Hydrierung dieser Gruppe sein. Was gegen diesen Ablauf spricht, ist die Tatsache, dass **25** keine Reaktion mit primären aromatischen Aminen wie *m*-Toluidin eingeht.



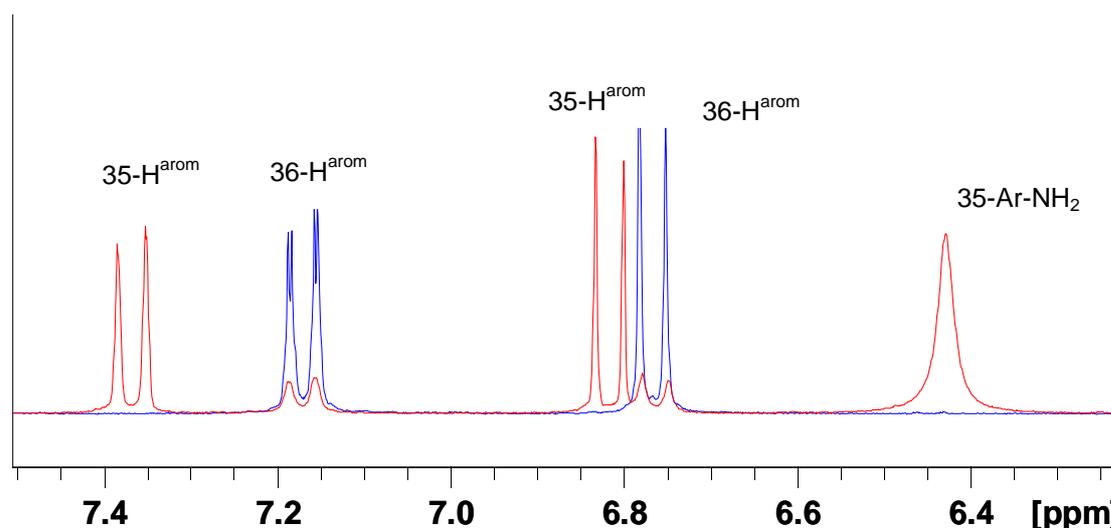
Der nächste Versuch, ein entsprechendes System für eine Dimroth-artige Umlagerung aufzubauen, bestand in der Umsetzung von 4-Amino-5-methylbenzotriazol mit Bromcyan und Triethylamin in THF, was zu den drei Produkten **34**, **35** und **36** führte. Das 1-Cyano-6-methyl-7-amino-1*H*-benzotriazol **34** wurde mit einer geringen Ausbeute von 13 % isoliert. Das gewünschte Produkt 1-Cyano-4-methyl-5-amino-1*H*-benzotriazol **35** für die mögliche Dimroth-artige Umlagerung konnte mit 43 % Ausbeute isoliert werden. Das bereits umgelagerte Produkt **36** konnte mit 43 % Ausbeute sehr polar von der Chromatographiesäule eluiert werden.



**35** zeigt keine Umlagerung in  $\text{CHCl}_3$ , THF oder Toluol. Auch nach 6 Stunden Erhitzen unter Rückfluss war keine Reaktion zu erkennen. Wird **35** allerdings in DMSO gelöst und wenige Stunden stehen gelassen, setzt eine Umlagerungsreaktion zu **36** über die geöffneten mesomeren Intermediate **35'** und **35''** ein. Alternativ kann die Probe wenige Minuten auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt werden, was eine vollständige Umlagerung zur Folge hat. Diese starke Lösemittelabhängigkeit wurde bereits bei den analogen Umlagerungen von Katritzky *et al.* beobachtet. Ebenfalls scheint bei der Chromatographie das Kieselgel die Umlagerung zu katalysieren, da vor der Aufreinigung keine Spuren von **36** über DC zu sehen waren und **35** nicht in THF umlagert. Bei der Umlagerung von **35** zu **36** liegt kein Gleichgewicht vor, eine Rückreaktion wurde nicht beobachtet. Alle Verbindungen **34-36** wurden isoliert und vollständig charakterisiert. Bei **36** taucht eine reduzierte Anzahl an  $^{13}\text{C}$ -Signalen auf (4 scharfe und 2 breite Signale statt 8 scharfe Singulets), was auf das tautomere Gleichgewicht von **36**, **36'** und **36''** zurückzuführen ist. Der damit verbundene Koaleszenzeffekt, also das Verschmelzen mehrerer einzelner  $^{13}\text{C}$ -Signale zu einem breiten bei unsubstituierten [1,2,3]Benzotriazolen in Lösung, wurde bereits beobachtet und ausführlich beschrieben.<sup>[29]</sup>



Wird **35** in DMSO-*d*<sub>6</sub> gelöst und sofort ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen, sind deutlich die beiden aromatischen Signale und das primäre aromatische Amin im Spektrum zu sehen (rote Signale, Abbildung 12). Eine bereits eingesezte Umlagerung ist an den beiden intensitätsschwachen aromatischen Dupletts bei ca. 6.75 ppm und 7.15 ppm zu sehen. Nach 90 Minuten ist die Umlagerung zu **36** komplett abgelaufen und es sind nur noch die beiden aromatischen Signale von **36** zu sehen (blaue Signale). Das Signal der Aminofunktion ist vollständig verschwunden, dafür sind nun zwei einzelne Signale bei 10.94 ppm und 15.98 ppm zu sehen (nicht im Spektrum aufgeführt). Eine ähnliche Verschiebung ist bei den Signalen der Methylgruppen zu beobachten. Die mesomeren α-Diazo-1-cyanoimin-Intermediate **35**<sup>•</sup> und **35**<sup>••</sup> konnte während der Umlagerung nicht beobachtet werden.

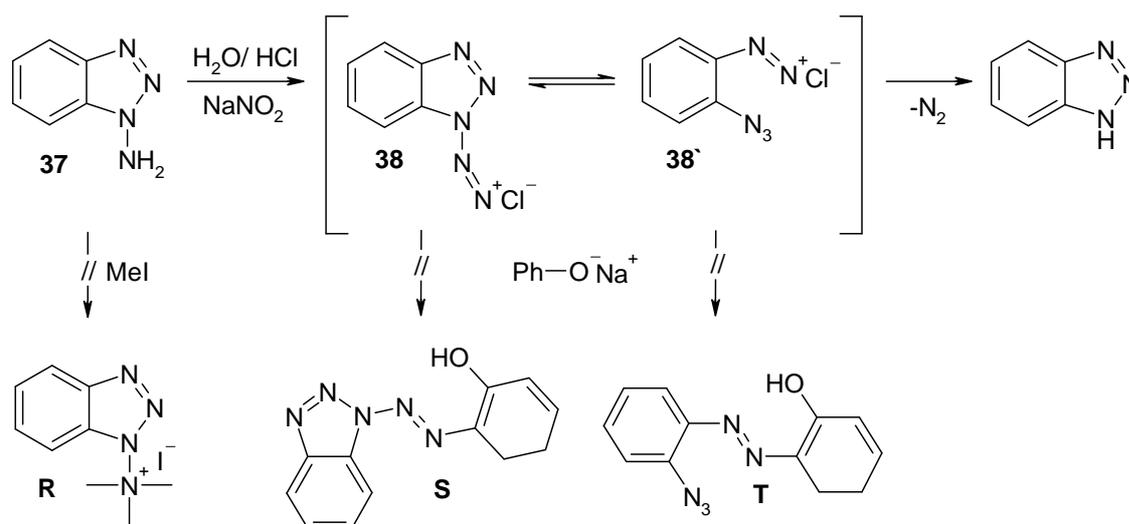


**Abbildung 12:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Bereich der aromatischen Signale der gleichen Probe von **35** in DMSO-*d*<sub>6</sub> nach 5 Minuten (rote Signale) und 90 Minuten (blaue Signale).

## 2.5 Weitere untersuchte 1*H*-Benzotriazole für eine mögliche Ringöffnungsreaktion

Neben den bereits diskutierten Derivaten **1**, **13** und **23** des 1*H*-Benzotriazols wurden ferner noch weitere Versuche mit anderen elektronenziehenden Substituenten durchgeführt.

Ausgehend von 1-Amino-1*H*-benzotriazol<sup>[77, 244]</sup> **37** wurde zunächst versucht eine erschöpfende Methylierung zu dem Ammoniumsalz **R** durchzuführen, um dieses dann als Elektrophil für eine mögliche Ringöffnung einzusetzen. Diverse Syntheseveruche mit Methyljodid und **37** in verschiedenen Lösemitteln und mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß führten nicht zu dem gewünschten Produkt.

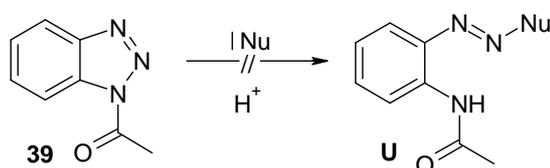


Darüber hinaus wurde mit **37** eine Diazotierung unter klassischen Bedingungen durchgeführt, welche zunächst zu dem Diazoniumsalz **38** führt. Ein mögliches Isomer stellt **38'** dar, welches aufgrund der aromatischen Azidgruppe und des Aryl-Diazoniumsalzes bei Temperaturen unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  stabil sein sollte. Aufgrund dieser beiden möglichen Intermediate könnten die zwei verschiedenen Produkte **S** und **T** bei der Umsetzung mit Natriumphenolat resultieren, wobei jedoch keine der Verbindungen isoliert werden konnte. Es war nur eine Isolierung von 1*H*-Benzotriazol möglich, was für die Entstehung von **38** mit anschließender Abspaltung von Stickstoff spricht. Eine Bildung von **38'** und

damit eine Öffnung des Triazolringes kann ausgeschlossen werden, da weder **T** noch das unter Stickstoffabgabe resultierende Phenylazid gefunden wurde.

1*H*-Benzotriazole mit einer elektronenziehenden Carbonylfunktion am N1-Stickstoff stellen eine weitere Verbindungsklasse dar, bei der eine Ringöffnungsreaktion des Triazolsystems in Betracht gezogen werden kann. 1-Acetyl-1*H*-benzotriazol **39** oder allgemein 1-Acyl-1*H*-benzotriazole haben bisher eine breite Anwendung für die Darstellung von Amidinen,<sup>[245, 246]</sup> Estern,<sup>[247]</sup>  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen,<sup>[248]</sup> acetylierten Proteinen<sup>[249]</sup> oder den Aufbau von Heterocyclen wie verschiedenen Chinolinen<sup>[250]</sup> gefunden, jedoch wurde bisher keine Ringöffnungsreaktion an einem solchen System beobachtet.

Aufgrund der literaturbekannten Reaktionen, die **39** mit starken Nukleophilen wie C,H-aciden Verbindungen eingeht,<sup>[248]</sup> wurden nur wenige Experimente mit Phenolaten durchgeführt, die aber zu keiner erkennbaren Reaktion führten. Auch die Zugabe von starken Lewis-Säuren wie FeCl<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub>, um den Elektronenzug der Carbonylfunktion zu verstärken, führten nicht zu den gewünschten Produkten.



Auch Herrmann *et al.* untersuchten bereits 1986, ob **39** durch ein Azidanion geöffnet werden kann und zu dem 2-Azidoformanilid führt.<sup>[202]</sup> Er konnte aber keine Reaktion beobachten und postulierte, dass die Acetylgruppe einen zu geringen Elektronenzug auf das Triazolsystem ausübt um eine Ringöffnung zu ermöglichen.

Die in den Kapiteln 2.2-2.4 beschriebene nukleophile Ringöffnung von 1*H*-Benzotriazolen ohne Abgabe von Stickstoff ermöglicht einen einfachen Zugang mit großer Strukturvariabilität der Edukte zu einer Vielzahl von Azoverbindungen und Hydrazonen. Sie bietet somit eine gute Alternative zu den sonst vielfach angewendeten konventionellen Methoden, der Azokupplung und der Japp-Klingemann-Reaktion. Eine Reihe von Anwendungen der

genannten Produkte, wie z.B. die Verwendung als Farbmittel oder als Edukte für verschiedene Synthesen, wurde in den Kapiteln 2.2.1.1 und 2.2.2.1 beschrieben.

Ferner können direkt stickstoffreiche Heterocyclen durch entsprechende Wahl der Nukleophile ausgehend von geeigneten *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen aufgebaut werden, was sich in der Praxis auf anderem Weg oft komplex gestaltet. Ein Schwerpunkt liegt hier auf der Darstellung von Benzo[1,2,4]-triazinen mit verschiedenen Substituenten an der 3-Position.

Die nukleophile Ringöffnung von 1*H*-Benzotriazolen ohne Abgabe von Stickstoff bietet schon jetzt eine breite Applikation in der organischen Chemie und verfügt über ein noch nicht ausgeschöpftes Potential.

### 3 Experimenteller Teil

Zur Durchführung und Auswertung der Versuche sowie zur Isolierung und Charakterisierung der Produkte wurden die folgenden Methoden, Materialien und Reagenzien verwendet:

#### **NMR-Spektroskopie**

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 250 (250 MHz) oder einem Bruker Avance 400 (400 MHz) gemessen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 250 (62,5 MHz) oder einem Bruker Avance 400 (100,6 MHz) gemessen. Bei durch \* gekennzeichnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen handelt es sich um quarternäre Signale. Das jeweilige deuterierte Lösemittel wurde als interner Standard verwendet. Chemische Verschiebungen  $\delta$  werden in parts per million (ppm) relativ zum internen Standard abgegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich mit ähnlichen bekannten Verbindungen sowie durch Aufnahme von DEPT- und zweidimensionalen H-H-COSY und HSQC-Spektren.

#### **Massen-Spektroskopie**

FAB: Finnigan MAT TSQ 70. Die Ionisierung erfolgte durch Xenonatome.

FT-ICR: Bruker Daltronic APEX 2. Die Ionisierung erfolgte mittels Ionenspray-Ionisation (ESI).

Maldi-TOF: Bruker Autoflex, Matrix: 2'-(4-Hydroxyphenyl-azo)benzoesäure.

#### **UV/VIS-Spektroskopie**

Shimadzu UV 2102 PC. Die Absorptionsspektren wurden als Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (wenn nicht anders angegeben) in einer 1 cm Quarzglasküvette aufgenommen.

#### **IR-Spektroskopie**

Bruker Tensor 27. Die Transmissionsspektren wurden als KBr-Presslinge oder als Film in Chloroform aufgenommen.

#### **Schmelzpunktbestimmung**

Büchi B-540. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### **Polarimeter**

Perkin-Elmer Polarimeter 341. Die Drehwerte der entsprechenden Verbindungen wurden als Lösungen in Chloroform in einer 10 cm Glasküvette bei 20°C gemessen.

### **Elementaranalyse**

Euro EA 3000 der Firma HEKAtech GmbH.

### **Analytische Dünnschichtchromatographie**

Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> Fertigfolien (0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Firma Macherey-Nagel. Die Detektion erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) oder durch eine Entwicklung in einer Iodkammer.

### **Präparative Säulenchromatographie**

Die Säulengröße variierte abhängig von der zu chromatographierenden Substanzmenge. Gepackt wurden die Säulen mit Kieselgel (0,032-0,064 mm) der Firma Macherey-Nagel. Die Laufmittel werden in den jeweiligen Vorschriften angegeben.

### **Röntgenstrukturanalyse**

Die Kristalle wurden auf einem Einkristalldiffraktometer IPDS der Firma STOE (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda=71,073$  pm) oder einem Einkristalldiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4 (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda=154,184$  pm) bei 220 K gemessen. Die Strukturlösung über direkte Methoden und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELXS<sup>[251]</sup> bzw. SHELXL<sup>[252]</sup> aus dem Programmpaket SHELX-97. Die Strukturen wurden mit PLATON<sup>[253]</sup> überprüft und mit ORTEP-3<sup>[254, 255]</sup> und DIAMOND<sup>[256]</sup> dargestellt.

### **Arbeitsweise, Lösemittel und Reagentien**

Reaktionen mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol wurden in dunkel gefärbten Kolben unter Schutzgas durchgeführt. Alle übrigen Reaktionen, wenn nicht anders in der jeweiligen Vorschrift erwähnt, wurden in Standardapparaturen unter Schutzgas durchgeführt. Die Trocknung der Lösemittel erfolgte nach den üblichen Methoden. Hier nicht aufgeführte

Chemikalien und Lösemittel (Siedebereich des Petrolethers: 60-95 °C) wurden von der Chemikalienversorgung der Universität Tübingen bezogen. Extern gelieferte Chemikalien wurden, wenn nicht anders erwähnt, direkt eingesetzt.

Folgende Firmen lieferten die entsprechenden Chemikalien:

**Air Liquide:** Argon 4.8, Stickstoff 5.0, **Alfa Aesar:** Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid, Trimethylsilylazid, Trimethylsilylcyanid **Bayer:** Nonafluorbutansulfonylfluorid, **Deutero-GmbH:** Aceton-d<sub>6</sub>, Acetonitril-d<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>, Methanol-d<sub>4</sub>, TFA-d<sub>1</sub>, **Fluka:** 2,6-Dimethylphenol, 1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien, Chloramin-T (Trihydrat), Hydrochinonmonomethylether, *tert.*Butylisocyanid, **Merck:** Bromcyan, **Sigma-Aldrich:** 1,3-Cyclohexandion, 1-*H*-Benzotriazol, 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen, 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten, 1-Trimethylsilyl-1-propin, 1-[(Trimethylsilyl)oxy]cyclohexen, Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]silan, 2-[(Trimethylsilyl)oxy]styrol, 1,2-Dihydro-4-[(trimethylsilyl)oxy]naphthalen, 2-Methyl-2-pentenal, 3-Chlor-phenol, 3-Methylbutyraldehyd, 9-Vinylcarbazol, Natriumhydrid (60 % Ölsuspension), Cyanessigsäureethylester, Cyclohexanon, Diazoessigsäureethylester, Hydroxylamin-O-sulfonsäure, Meldrumsäure, *N*-Formylpyrrolidin, *N*-Methyl-harnstoff, *N*-Vinyl-2-pyrrolidin, Phenylacetylen, Tetrabutylammoniumfluorid, Tetrahydro-thiophen, Trimethylsilyl-isocyanat, Trimethylsilyl-isothiocyanat, Trimethylsulfoniumiodid, Trimethylsulfoxonium-iodid.

### 3.1 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.2.1

#### 2-[(1*E*)-2-[2[[*N*(nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]phenyl]diazenyl]-3-(1-pyrrolidiny)-2-butensäureethylester (**3e**)

Zu einer Lösung von 1 g (2,5 mmol) 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol in 25 ml THF werden 0,46 g (2,5 mmol) Ethyl-(*E*)-3-(1-pyrrolidino)crotonat zugegeben und eine Stunde bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat 4:1+1 % Essigsäure) chromatographiert. Es resultiert Verbindung **3e**.

Ausbeute (orange Kristalle): 0,64 g (1,1 mmol, 43 %)

Schmelzpunkt: 152-153 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)

FAB-MS:  $m/z = 585,1 [M+H]^+$

EA: C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>F<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (584.1): ber.: C 41,10 H 3,62 N 9,59

gef.: C 40,86 H 3,69 N 9,01

$\nu_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 429,1 (16,225)

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 1.36$  (3H, t,  $J=7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.09-2.32 (4H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.79 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.19-4.29 (4H, m, NCH<sub>2</sub>), 4.39 (2H, q,  $J=7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.69-6.99 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.37-7.67 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 13.39 (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (62.9 MHz, Aceton *d*<sub>6</sub>):  $\delta = 14.43$  (2C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>), 24.72, 26.29 (2C, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.84, 58.25 (2C, NCH<sub>2</sub>), 62.75 (1C, OCH<sub>2</sub>), 114.40, 120.55, 122.51, 127.13 (4C, C<sup>arom</sup>), 121.58 (1C, C-N=N)\*, 133.97, 139.83 (2C, C<sup>arom</sup>)\*, 161.43 (C-pyr), 175.18 (C=O)\*.

#### *N*-Ethyl-*N*-[4-[1-[2-[[*N*(nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]phenyl]-4(1*H*)-pyridazinyliden]-2-buten-1-yliden]-ethanaminium, inneres Salz (**3f**)

Zu einer Lösung von 1 g (2,5 mmol) 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol in 25 ml THF werden 0,63 g (5 mmol) frisch destilliertes 1-Diethylamino-butadien zugegeben und 30 Minuten bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel (Chloroform/Methanol 30:1+1 % Essigsäure) chromatographiert. Es resultiert Verbindung **3f**.

Ausbeute (tief violette Kristalle): 0,29 g (0,5 mmol, 20 %)

Schmelzpunkt: 227-228 °C (Hexan/Dichlormethan 1 :1)

FAB-MS:  $m/z = 577,1 [M+H]^+$

EA: C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>F<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (576.12): ber.: C 45,84 H 3,67 N 9,72  
 gef.: C 46,09 H 3,92 N 8,15

$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 538,9 (72013)

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN, F<sub>3</sub>CCOOD):  $\delta$ =1.20-1.35 (6H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.50-3.64 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.70-6.25 (7H, m, H<sup>arom</sup>, H<sup>olef</sup>), 7.55-7.95 (4H, m, H<sup>arom</sup>, H<sup>olef</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CD<sub>3</sub>CN, F<sub>3</sub>CCOOD):  $\delta$ = 12.73, 14.21 (2C, CH<sub>3</sub>), 45.86, 53.38 (2C, CH<sub>2</sub>), 110.36, 113.32, 127.13, 130.46, 130.93 (2C), 131.43 (7C, C<sup>arom</sup>, C<sup>olef</sup>), 114.15, 128.95, 142.09 (3C, C<sup>arom</sup>, C<sup>olef</sup>)\*, 140.29, 149.39, 155.62, 162.52 (4C, C<sup>arom</sup>, C<sup>olef</sup>).

### 3.2 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.2.2

#### Reaktion von Silylenolethern mit 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 g (2,5 mmol) 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol und 2,75 mmol des Silylenolethers werden unter Schutzgasatmosphäre in 50 ml THF abs. gelöst. Eine Lösung von 0,79 g (2,5 mmol) TBAF\*3H<sub>2</sub>O in THF abs. (50 ml) wird über 3 Å Molekularsieb vorgetrocknet und langsam über 30 Minuten zu der gerührten Lösung zugetropft. Es wird 15 Minuten nachgerührt und das Ende der Reaktion mittels DC überprüft. Zu der Reaktionslösung werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure gegeben, bis die wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 1 % Essigsäure).

**(Z)-Nonafluor-N-(2-(2-(2-oxocyclohexyliden)hydrazinyl)phenyl)butan-1-sulfonamid (5a)**

Ausgehend von 0,47 g (0,53 ml) 1-[(Trimethylsilyl)oxy]-cyclohexen **4a**.

Ausbeute (hell-gelbe Kristalle): 1,02 g (2,0 mmol, 82 %)

Schmelzpunkt: 160-161 °C (Ethanol)

FAB-MS:  $m/z = 500,0 [M+H]^+$ ,  $217,2 [M+H-Nf]^+$

EA: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (499,06): ber.: C 38,48 H 2,83 N 8,41  
gef.: C 38,35 H 2,85 N 8,09

$\nu_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 356,7 (12709)

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.77-1.83$  (4H, m, 2CH<sub>2</sub>),  $2.46-2.52$  (2H, m, CH<sub>2</sub>),  $2.58-2.63$  (2H, m, CH<sub>2</sub>),  $6.87-6.97$  (2H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.05-7.12$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.51-7.55$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $10.74$  (1H, s, SO<sub>2</sub>NH),  $13.73$  (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.36$  (1C, CH<sub>2</sub>),  $23.42$  (1C, CH<sub>2</sub>),  $32.21$  (1C, CH<sub>2</sub>),  $40.37$  (1C, CH<sub>2</sub>),  $117.73$ ,  $123.78$ ,  $132.63$ ,  $133.00$  (4C, C<sup>arom</sup>),  $123.52$ ,  $124.75$ ,  $127.24$  (3C, C<sup>arom</sup>, C=N)\*,  $198.72$  (1C, C=O)\*.

**(Z)-Nonafluor-N-(2-(2-(2-oxopropyliden)hydrazinyl)phenyl)butan-1-sulfonamid (5b)**

Ausgehend von 0,36 g (0,46 ml) Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]-silan **4b**.

Ausbeute (gelbliche Kristalle): 0,25 g (0,5 mmol, 22 %)

Schmelzpunkt: 104-105 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)

FAB-MS:  $m/z = 460,0 [M+H]^+$ ,  $177,2 [M+H-Nf]^+$

FT-ICR-MS:  $m/z = 460,03714 [M+H]^+$  ( $\Delta_m = 0,55$  ppm)

$\nu_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 330,42 (27974)

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.32$  (3H, s, CH<sub>3</sub>),  $6.95-7.02$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.19-7.22$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.29-7.36$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.59-7.59$  (2H, m, H<sup>arom</sup>, N=CH),  $10.74$  (1H, s, SO<sub>2</sub>NH),  $13.93$  (1H, s, N-NH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.97$  (1C, CH<sub>3</sub>),  $115.36$ ,  $121.61$ ,  $128.43$ ,  $128.97$ ,  $137.06$  (5C, C<sup>arom</sup>, C=N),  $120.55$ ,  $140.09$  (2C, C<sup>arom</sup>)\*,  $171.94$  (1C, C=O)\*.

***N,N*-(2,2`-(1*E*,1`*E*)-(2-Hydroxyprop-1-en-1,1diyl)bis(diazen-2.1-diyl)bis(2,1-phenylen))bis(nonafluorbutan-1-sulfonamid) (6b)**

Ausgehend von 0,36 g (0,46 ml) Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]-silan **4b**.

Ausbeute (tiefrote Kristalle): 810 mg (0,9 mmol, 75 %)  
 Schmelzpunkt: 190-191 °C (Ethanol)  
 FAB-MS:  $m/z = 861,0 [M+H]^+$ ,  $577,1 [M-Nf]^+$   
 MS MALDI-TOF:  $m/z = 883,02 [M+Na]^+$   
 $\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 438,01 (13048)  
<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 2.61$  (3H, s, CH<sub>3</sub>), 5.10 (1H, s, OH), 7.25-7.38 (4H, m, H<sup>arom</sup>), 7.56-7.60 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.92-7.95 (2H, m, H<sup>arom</sup>).  
<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 27.06$  (1C, CH<sub>3</sub>), 119.90, 125.06, 126.20, 130.15 (8C, C<sup>arom</sup>), 133.47, 140.48, 142.36 (5C, C<sup>arom</sup>, C=C-OH)<sup>\*</sup>, 193.88 (1C, C-OH)<sup>\*</sup>.

**(*Z*)-Nonafluor-*N*-(2-(2-(2-oxo-2-phenylethyliden)hydrazinyl)phenyl)butan-1-sulfonamid (5c)**

Ausgehend von 0,53 g (0,56 ml) 2-[(Trimethylsilyl)oxy]styren **4c**.

Ausbeute (gelber Feststoff): 0,39 g (0,8 mmol, 30 %)  
 Schmelzpunkt: 191-192 °C (CHCl<sub>3</sub>)  
 FAB-MS:  $m/z = 522,0 [M+H]^+$ ,  $239,1 [M+H-Nf]^+$   
 EA: C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (521,05): ber.: C 41,47 H 2,32 N 8,06  
 gef.: C 41,37 H 2,42 N 8,71  
 $\nu_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 375,85 (17782)  
<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.03$ -7.09 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.17-7.21 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.46-7.50 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.55-7.62 (2H, m, 2H<sup>arom</sup>), 7.69 (1H, s, N=CH), 7.94-7.96 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 10.21 (1H, s, SO<sub>2</sub>NH), 14.53 (1H, s, NH).  
<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 113.03$ , 117.58, 119.16, 119.48, 119.55, 122.44, 123.30, 124.12, (10C, C<sup>arom</sup>, C=N), 127.79, 128.70, 131.75 (3C, C<sup>arom</sup>)<sup>\*</sup>, 182.18 (1C, C=O)<sup>\*</sup>.

***N,N*-(2,2`-(1*E*,1`*E*)-(2-Hydroxy-2-phenylethen-1,1-diyl)bis(diazen-2,1-diyl)bis(2,1-phenylen))bis(nonafluorbutan-1-sulfonamid) (6c)**

Ausgehend von 0,53 g (0,56 ml) 2-[(Trimethylsilyl)oxy]styren **4c**.

Ausbeute (tiefrote Kristalle): 470 mg (0,5 mmol, 41 %)  
 Schmelzpunkt: 164-165 °C (Ethanol)  
 FAB-MS:  $m/z = 944,8 [M+Na]^+$ ,  $923,0 [M+H]^+$   
 MS MALDI-TOF:  $m/z = 945,05 [M+Na]^+$   
 $\nu_{max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 311,67 (12316), 453,68 (15165)  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 4.56$  (1H, s, OH), 7.27-7.31 (2H, m, H<sup>Ph</sup>), 7.34-7.38 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.56-7.60 (4H, m, H<sup>arom</sup>), 7.66-7.70 (1H, m, H<sup>Ph</sup>), 7.73-7.75 (2H, m, H<sup>Ph</sup>), 7.94-7.96 (2H, m, H<sup>arom</sup>).  
<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 119.21$ , 126.63, 133.24 (5C, C<sup>Ph</sup>) 125.71, 128.96, 130.03, 130.72 (8C, C<sup>arom</sup>), 115.8, 133.0, 138.36, 141.02, (6C, C<sup>Ph/arom</sup>, C=C-OH)<sup>\*</sup>, 189.29 (1C, C-OH)<sup>\*</sup>.

**(*Z*)-Nonafluor-*N*-(2-(2-(1-oxo-3,4-dihydronaphthalen-2-1*H*-yliden)-hydrazinyl)-phenyl)butan-1-sulfonamid (5d)**

Ausgehend von 0,6 g (0,61 ml) 1,2-Dihydro-4-[(trimethylsilyl)oxy]-naphthalen **4d**.

Ausbeute (orange Kristalle): 0,96 g (1,8 mmol, 70 %)  
 Schmelzpunkt: 156-157 °C (Ethanol)  
 FAB-MS:  $m/z = 548 [M+H]^+$ ,  $265,1 [M+H-Nf]^+$   
 EA: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (547,06): ber.: C 43,88 H 2,58 N 7,68  
 gef.: C 43,88 H 2,32 N 7,70  
 $\nu_{max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 424,79 (15375)  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.88-2.91$  (2H, m, CH<sub>2</sub>), 3.03-3.06 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 6.94-7.01 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.11-7.15 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.24-7.26 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H<sup>Np</sup>), 7.30-7.34 (1H, t,  $J=7.6$  Hz, H<sup>Np</sup>), 7.46-7.50 (1H, m, H<sup>Np</sup>), 7.55-7.58 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.97-7.99 (1H, m, H<sup>Np</sup>), 10.76 (1H, s, SO<sub>2</sub>NH), 14.00 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 29.12 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 31.57 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 117.52, 123.63, 123.84, 127.42 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 127.73, 128.34, 128.77, 134.32 (4C,  $\text{C}^{\text{Np}}$ ), 124.38, 133.07, 133.22, 134.49, 143.00 (5C,  $\text{C}^{\text{arom/Np}}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ )\*, 184.86 (1C,  $\text{C}=\text{O}$ )\*.

**(1S,4R)-(E)-Nonafluor-N-(2-(2-(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-ylidene)hydrazinyl)-phenyl)butan-1-sulfonamid (5e`)**

Ausgehend von 0,62 g Trimethyl[[[(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl]oxy]-silan **4e**.<sup>[121,122]</sup>

Ausbeute (gelbliche Kristalle): 0,47 g (0,9 mmol, 34 %)

Schmelzpunkt: 161-162 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)

FAB-MS:  $m/z$  = 554,1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 271,2  $[\text{M}+\text{H}-\text{Nf}]^+$

EA:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (553,11): ber.: C 43,40 H 3,64 N 7,59

gef.: C 43,13 H 2,70 N 7,12

Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = +163,3$  (c=1,  $\text{CHCl}_3$ )

$\nu_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 336,4 (26703)

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 0.90 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.45-1.65 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.78-1.89 (1H, m,  $\text{CHH}$ ), 2.04-2.16 (1H, m,  $\text{CHH}$ ), 2.91-2.93 (1H, m,  $\text{CH}$ ), 6.95-7.01 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.22-7.25 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.40-7.43 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.96 (1H, s,  $\text{N-NH}$ ), 8.81 (1H, s,  $\text{SO}_2\text{NH}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 9.10 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 18.10 (1C, s,  $\text{CH}_3$ ), 20.60 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 23.81 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 31.32 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 45.73 (1C,  $\text{CH}$ ), 46.06 (1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )\*, 58.29 (1C,  $\text{CCH}_3$ )\*, 116.85, 122.65, 127.22, 129.02 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 121.27, 137.30, 148.71 (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ )\*, 203.64 (1C,  $\text{C}=\text{O}$ )\*.

**(1S,4R)-(Z)-Nonafluor-N-(2-(2-(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-ylidene)hydrazinyl)-phenyl)butan-1-sulfonamid (5e)**

Ausgehend von 0,62 g Trimethyl[[[(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl]oxy]-silan **4e**.<sup>[121,122]</sup>

Ausbeute (gelber Feststoff): 0,48 g (0,9 mmol, 35 %)

Schmelzpunkt: 97,5-98,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)

FAB-MS:  $m/z$  = 554,1  $[\text{M}+\text{H}]^+$

FT-ICR-MS:  $m/z = 576,09711$   $[M+Na]^+$  ( $\Delta_m = 0,49$  ppm)

$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 361,96 (10,500)

Drehwert:  $[\alpha]_D^{20} = +161,3$  ( $c=1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.47-1.62 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.90 (1H, m,  $\text{CHH}$ ), 2.07-2.21 (1H, m,  $\text{CHH}$ ), 2.62-2.64 (1H, m, CH), 6.90-7.00 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.13-7.20 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.55-7.59 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 11.9 (1H, s, N-NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.68$  (1C,  $\text{CH}_3$ ), 18.34 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 20.51 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 25.72 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 30.21 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 47.85 (1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2^*$ ), 50.83 (1C, CH), 59.80 (1C,  $\text{CCH}_3^*$ ), 116.16, 122.48, 125.02, 127.78 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 122.64, 134.68, 143.57 (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ,  $\text{C}=\text{N}^*$ ), 205.19 (1C,  $\text{C}=\text{O}^*$ ).

**(Z)-Nonafluor-N-(2-(2-(1-(oxobutan-2-yliden)hydrazinyl)phenyl)butan-1-sulfonamid (5f)**

Ausgehend von 0,4 g (1-Buten-1-yloxy)trimethylsilan **4f**.

Ausbeute (orange Kristalle): 0,88 g (1,9 mmol, 74 %)

Schmelzpunkt: 68,5-69,5 °C (Petrolether/Ethylether 9:1)

FAB-MS:  $m/z = 473,9$   $[M+H]^+$ , 191,1  $[M+H-Nf]^+$

EA:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (473,05): ber.: C 35,53 H 2,56 N 8,88

gef.: C 35,39 H 2,52 N 8,25

$\nu_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 323,27 (21428,5)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 1.03$  (3H, t,  $J=7.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (2H, q,  $J=7.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.00-7.04 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.29-7.35 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.55-7.57 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 9.09 (1H, s,  $\text{SO}_2\text{-NH}$ ), 9.32 (1H, s,  $\text{O}=\text{CH}$ ), 13.58 (1H, s, N-NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.15$  (1C,  $\text{CH}_3$ ), 15.05 (1C,  $\text{CH}_2$ ), 117.39, 123.87, 128.40, 130.09 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 121.18, 138.30, 149.16 (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ,  $\text{C}=\text{N}^*$ ), 192.07 (1C,  $\text{C}=\text{O}^*$ ).

### 3.3 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.2.3

#### (E)-3-((2-(Perfluorbutylsulfonyl)phenyl)diazenyl)benzo[e][1,2,4]triazin (7)

Zu einer Lösung von 1 g (2,5 mmol) 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol und 0,15 g (2,5 mmol, 0,14 ml) Nitromethan in 25 ml THF abs. werden 0,11 g (2,75 mmol, 60 % Suspension in Öl) Natriumhydrid zugegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC kontrolliert und bei unvollständiger Umsetzung weitere 0,1 Äquivalente Nitromethan und Natriumhydrid zugegeben.

Nach beendeter Reaktion werden 50 ml CHCl<sub>3</sub>, 25 ml Wasser und ca. 2 ml HCl konz. zugegeben, bis die wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und über Nacht stehen gelassen. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Chloroform/Methanol 30:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung 7.

Ausbeute (tiefrote Kristalle): 350 mg (0,64 mmol, 51 %)

Schmelzpunkt: 111-112 °C (Aceton/Hexan 1:5)

FAB-MS: m/z = 533,0 [M+H]<sup>+</sup>, 249,0 [M-Nf]<sup>+</sup>

EA: C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>F<sub>9</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S (532.0): ber.: C 37,10 H 2,01 N 15,27

gef.: C 37,17 H 2,08 N 14,95

$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 315,49 (16121,5)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 7.59-7.63 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.84-7.88 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.92-7.94 (1H, d, H<sup>arom</sup>), 8.03-8.05 (1H, d, H<sup>arom</sup>), 8.17-8.21 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.25-8.34 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 8.70-8.72 (1H, d, H<sup>arom</sup>), 11.74 (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 117.86, 126.43, 128.95, 130.66, 130.84, 133.95, 136.65, 138.77 (8C, C<sup>arom</sup>), 137.77, 142.49, 145.93, 148.80, 163.75 (5C, C<sup>arom</sup>)\*.

#### 4-(Nonafluorbutyl-1-sulfonyl)-3,4-dihydro-benzo[1,2,4]triazin (8)

Zu einer Lösung von 1 g (2,5 mmol) 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol in 25 ml THF werden 3,75 ml (3,75 mmol) einer 1 M Diazomethanlösung in Diethylether bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wird 1 Stunde bei 0 °C weiter gerührt und das Ende der Reaktion mittels DC

verifiziert. Reste von Diazomethan werden mit einigen Tropfen Essigsäure zerstört (bis die Gelbfärbung verschwunden ist) und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **8** (erste Fraktion, zweite Fraktion ist das Benzo[1,2,4]triazin (**9**)).

Ausbeute (beiger Feststoff): 230 mg (0,6 mmol, 24 %)  
 Schmelzpunkt: 148,5-149,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 416,0 [M+H]^+$   
 EA: C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (415,00): ber.: C 31,82 H 1,46 N 10,00  
 gef.: C 32,01 H 1,83 N 9,81  
 $\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 218,35 (18320), 260,77 (10327)  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.88$  (2H, s, CH<sub>2</sub>), 7.14-7.18 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.29-7.33 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.38-7.40 (1H, d, J=8.2 Hz, H<sup>arom</sup>), 7.62-7.64 (1H, d, J=8.3 Hz, H<sup>arom</sup>).  
<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 113.02, 117.71, 122.79, 126.74$  (4C, C<sup>arom</sup>), 130.75 (1C, CH<sub>2</sub>), 141.59, 150.97 (2C, C<sup>arom</sup>)\*.

### Benzo[1,2,4]triazin (**9**)

Vorschrift siehe Verbindung **8**.

Es resultiert Verbindung **9** (zweite Fraktion).

Ausbeute (gelbe Kristalle): 150 mg (1,2 mmol, 48 %)  
 Schmelzpunkt: 72,5-73,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 Lit.: 73-74 °C  
 EI-MS:  $m/z = 131,1 [M]^+$ , Lit.:  $m/z = 131 (M^+)$   
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta = 8.06-8.10$  (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.15-8.22 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 8.57-8.58 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 10.10 (1H, s, CH).  
<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 128.60, 129.15, 131.81, 136.44$  (4C, C<sup>arom</sup>), 140.26, 147.76 (2C, C<sup>arom</sup>)\*, 153.75 (1C, CH).

### Nonafluorbutyl-1-sulfonsäure(2-azido-phenyl)-amid (**10**)

1 g (2,5 mmol) 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol und 0,32 g (2,75 mmol, 0,36 ml) Trimethylsilylazid werden unter Schutzgasatmosphäre in

50 ml THF abs. gelöst. Eine Lösung von 0,79 g (2,5 mmol) TBAF\*3H<sub>2</sub>O in THF abs. (50 ml) wird über 3 Å Molekularsieb vorgetrocknet und langsam über 30 Minuten zu der gerührten Lösung zugetropft. Es wird 15 Minuten nachgerührt und das Ende der Reaktion mittels DC überprüft. Zu der Reaktionslösung werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2,5 ml konz. Salzsäure gegeben, bis die wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **10**.

Ausbeute (weiße Kristalle): 1,04 g (2,5 mmol, 100 %)  
 Schmelzpunkt: 55-56 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)  
 FAB-MS: m/z = 417,0 [M+H]<sup>+</sup>, 389,0 [M+H-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>F<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (416,22): ber.: C 28,86 H 1,21 N 13,46  
 gef.: C 29,05 H 1,22 N 13,26  
 ν<sub>max</sub>, nm; (ε, mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 213,35 (1385), 232,75 (1288), 258,52 (729)  
 IR, (cm<sup>-1</sup>): 3457 (m, NH), 2128 (s, -N<sub>3</sub>), 1252 (s, SO<sub>2</sub>N),  
 1039 (m, SO<sub>2</sub>)  
<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7.12-7.19 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.25-7.33 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.58-7.61 (1H, m, H<sup>arom</sup>).  
<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ= 120.04, 125.57, 129.03, 129.36 (4C, C<sup>arom</sup>),  
 125.43, 136.23 (2C, C<sup>arom</sup>)\*.

### **Nonafluorbutan-1-sulfonsäure[2-(4-phenyl-[1,2,3]triazol-1-yl)-phenyl]-amid (11)**

250 mg (0,6 mmol) Nonafluorbutan-1-sulfonsäure(2-azido-phenyl)-amid (**10**), 0,06 g (0,6 mmol, 66 µl) Phenylacetylen und 0,23 g (1,8 mmol, 0,31 ml) *N,N*-Diisopropylethylamin werden in 50 ml Toluol gelöst und 22 mg (0,06 mmol) (EtO)<sub>3</sub>P-CuI zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht bei RT gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 1:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **11**.

Ausbeute (beiger Feststoff): 260 mg (0,5 mmol, 84 %)  
 Schmelzpunkt: 161-162 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 519,0 [M+H]^+$   
 EA:  $C_{18}H_{11}F_9N_4O_2S$  (518,05): ber.: C 41,71 H 2,14 N 10,80  
 gef.: C 41,71 H 2,16 N 10,88  
 $\nu_{max}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 248,23 (46001)  
 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 7.35-7.39$  (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.47-7.51 (3H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.60-7.61 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.70-7.72 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.92-7.93 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.94 (1H, s,  $\text{CH}^{\text{triazol}}$ ).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.71$  (1C,  $\text{CH}^{\text{triazol}}$ ), 122.93, 125.49, 125.98, 127, 69, 2x129.06, 130,18 (7C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 128.79, 129.04, 129.22 (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*, 148.61 (1C,  $\text{C}^{\text{triazol}}$ )\*.

### 3.4 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.3.1

#### 1-Nitro-1*H*-benzotriazol (13)

5 g (42 mmol) 1*H*-Benzotriazol werden in 40 ml Essigsäure gelöst und unter Rühren bei 0 °C langsam 2 ml rauchende Salpetersäure ( $\geq 99,5\%$ ) zugegeben. Nach 30 Minuten werden 6 ml Essigsäureanhydrid zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Die klare Lösung wird auf Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Toluol). Es resultiert Verbindung **13**.

Ausbeute (weißer Kristalle): 6,2 g (38 mmol, 90 %)  
 Schmelzpunkt: 74 °C (Chloroform)  
 Lit.<sup>[195]</sup>: 74 °C  
 FAB-MS:  $m/z = 165,0 [M+H]^+$

#### Reaktion von Phenol- und Naphtholderivaten mit 1-Nitro-1*H*-benzotriazol

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,32 g (7,9 mmol, 60 % Suspension in Öl) NaH werden unter Schutzgasatmosphäre bei RT zu einer Lösung von 1 g (6,1 mmol) 1-Nitro-1*H*-benzotriazol und 7,3 mmol des entsprechenden Phenols bzw. Naphthols in

50 ml THF abs. gegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und das Ende der Reaktion mittels DC verifiziert.

Es werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure zugegeben, bis die wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 1 % Essigsäure).

### **(E)-N-(2-((2-Hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid (15a)**

Ausgehend von 0,69 g Phenol **14a**.

Ausbeute (orange Kristalle): 0,35 g (1,3 mmol, 22 %)  
 Schmelzpunkt: 106-107 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 259,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$   
 EA:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$  (258,08): ber.: C 55,81 H 3,90 N 21,70  
 gef.: C 55,98 H 3,95 N 21,14  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 324,05 (24655), 379,99 (13545)  
 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.99-7.07$  (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ),  $7.34-7.43$  (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ),  $7.49-7.53$  (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ),  $7.81-7.84$  (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ),  $8.04-8.06$  (1H, d,  $J=8.2$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ),  $11.79$  (1H, s, OH),  $12.89$  (1H, s, NH).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.54, 120.64, 123.65, 127.37, 127.61, 131.60, 131.94, 134.72$  (8C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ),  $130.02, 136.80, 138.05$  (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*,  $152.96$  (C-OH)\*.

### **(E)-N-(2-((4-Hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid (16a)**

Ausgehend von 0,69 g Phenol **14a**.

Ausbeute (orange Kristalle): 0,65 g (2,5 mmol, 41 %)  
 Schmelzpunkt: 140-141 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 259,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$   
 EA:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$  (258,08): ber.: C 55,81 H 3,90 N 21,70  
 gef.: C 56,03 H 3,87 N 21,89  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 357,9 (57965)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 5.20 (1H, s, OH), 6.91-6.95 (2H, m,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.30-7.34 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.47-7.51 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.81-7.86 (3H, m,  $\text{H}^{\text{arom/Pn}}$ ), 8.08-8.10 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 12.32 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 115.99 (2C,  $\text{C}^{\text{Pn}}$ ), 125.27 (2C,  $\text{C}^{\text{Pn}}$ ), 116.42, 128.11, 130.98 (3C,  $\text{C}^{\text{arom/Pn}}$ )\*, 129.69, 132.73, 145.60, 146.58 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 161.54 (C-OH)\*.

**(E)-N-(2-((4-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid (15b)**

Ausgehend von 0,89 g 2,6-Dimethylphenol **14b**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 670 mg (2,3 mmol, 38 %)  
 Schmelzpunkt: 129-129,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 287,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$   
 FT-ICR-MS ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ ):  $[\text{M}+\text{Na}]^+_{\text{theor.}} = 309,09581$   
 $[\text{M}+\text{Na}]^+_{\text{gemessen}} = 309,09582$  ( $\Delta_m = 0,03$  ppm)  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 253,18 (28129), 367,60 (43028,5)  
 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 2.30 (6H, s, 2 $\text{CH}_3$ ), 5.07 (1H, s, OH), 7.29-7.33 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.44-7.48 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.56 (2H, s,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.82-7.85 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.08-8.11 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 12.54 (1H, s, NH).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 15.92 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 122.01, 122.40, 124.00, 126.56, 131.27 (6C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 123.94, 131.90, 139.07, 145.63 (5C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*, 156.23 (1C, C-OH)\*.

**(E)-N-(2-((2-Hydroxy-5-methoxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid (15c)**

Ausgehend von 0,91 g *para*-Methoxyhydrochinon **14c**.

Ausbeute (rote Kristalle): 1,51 g (5,2 mmol, 86 %)  
 Schmelzpunkt: 133,5-134,0 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 287,1$   $[\text{M}-\text{H}]^-$   
 EA:  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$  (288,09): ber.: C 54,17 H 4,20 N 19,44  
 gef.: C 54,37 H 4,10 N 19,40  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 255,67 (19402), 324,84 (27969), 438,50 (11595)

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 3.82 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.93-7.02 (2H, m,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.26-7.27 (1H, d,  $J=3.1$  Hz,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.38-7.42 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.48-7.53 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.79-7.82 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.02-8.04 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 11.22 (1H, s, OH), 12.65 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$ = 55.40 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 102.47, 116.96, 119.24, 122.28, 128.04, 129.76, 131.76 (7C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 133.24, 138.89, 146.26, 150.49, 152.54 (5C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*.

### **(E)-N-(2-((4-Chlor-2-hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid (15d)**

Ausgehend von 0,94 g 3-Chlorphenol **14d**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 120 mg (0,41 mmol, 7 %)  
 Schmelzpunkt: 132,5-133,5°C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 291,1$  [ $\text{M}-\text{H}$ ]<sup>-</sup>  
 FT-ICR-MS ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3$ ): [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup><sub>theor.</sub> = 315,02554  
 [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup><sub>gemessen</sub> = 315,02541 ( $\Delta_m = 0,41$  ppm)  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 331,19 (15552,5), 373,86 (12302,5)

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7.05-7.09 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.42-7.49 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.53-7.60 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.79-7.87 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.03-8.07 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 12.02 (1H, s, OH), 12.61 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 118.83, 121.50, 124.16, 127.29, 127.78, 132.37, 132.64 (7C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 130.23, 135.71, 138.56, 140.67 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*, 153.74 (1C, C-OH)\*.

### **(E)-N-(2-((2-Chlor-4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid (16d)**

Ausgehend von 0,94 g 3-Chlorphenol **14d**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 610 mg (2,1 mmol, 34 %)  
 Schmelzpunkt: 152,0-152,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 293,1$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>  
 EA:  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_3$  (292,04): ber.: C 49,24 H 3,10 N 19,14  
 gef.: C 49,23 H 3,00 N 18,83  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 259,37 (14515), 362,21 (21039)

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 5.46 (1H, s, OH), 6.77-6.81 (1H, m,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.03-7.04 (1H, d,  $J=2.5$  Hz,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.31-7.38 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.45-7.52 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.71-7.74 (1H, d,  $J=8.9$  Hz,  $\text{H}^{\text{Pn}}$ ), 7.94-7.98 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.16-8.20 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 13.30 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$ = 115.55, 116.46, 116.52, 118.94, 127.93, 129.68, 131.69 (7C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 133.19, 137.10, 141.16, 146.39 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*, 162.10 (1C, C-OH)\*.

### **(E)-N-(2-((1-Hydroxynaphthalen-2-yl)diazenyl)phenyl)nitramid (15e)**

Ausgehend von 1,05 g frisch sublimierten 1-Naphthol **14e**; Laufmittel: Petrolether/Ethylacetat 1:1 + 1 % Essigsäure.

Ausbeute (tiefrote Kristalle): 1,86 g (6 mmol, 98 %)

Schmelzpunkt: 110,5-111,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)

FAB-MS:  $m/z = 309,0$   $[\text{M}+\text{H}]^+$

EA:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$  (308,09): ber.: C 62,33 H 3,92 N 18,17

gef.: C 62,32 H 3,76 N 17,72

$\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 288,86 (19264), 361,06 (10632), 495,60 (16647)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$ = 7.22-7.25 (1H, d,  $J=9.3$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.32-7.34 (1H, d,  $J=9.3$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.41-7.45 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.49-7.63 (3H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.70-7.78 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.06-8.08 (1H, d,  $J=8.3$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.32-8.34 (1H, d,  $J=8.0$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 13.84 (1H, s, OH), 14.78 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$ = 116.42, 121.85, 124.44, 125.99, 126.84, 127.78, 128.04, 130.56, 132.44 (10C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 126.74, 128.66, 133.63, 136.65, 141.20 (5C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*, 170.52 (1C, C-OH)\*.

### **(E)-N-(2-((2-Hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)nitramid (15f)**

0,27 g (6,7 mmol, 60 % Suspension in Öl) NaH werden unter Schutzgasatmosphäre bei RT zu einer Lösung von 1 g (6,1 mmol) 1-Nitro-1*H*-benzotriazol **13** und 0,88 g (6,1 mmol) frisch umkristallisierten 2-Naphthol **14f** in 50 ml THF abs. gegeben. Die Lösung wird vier Stunden gerührt und das Ende der Reaktion mittels DC verifiziert. Nach Beendigung der Reaktion werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure zugegeben, bis die

wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Es resultiert Verbindung **15f**.

Ausbeute (tiefrote Kristalle): 1,85 g (6 mmol, 98 %)

Schmelzpunkt: 148-150 °C (Hexan/Aceton 9:1)

FAB-MS:  $m/z = 309,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$

EA:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$  (308,09): ber.: C 62,33 H 3,92 N 18,17

gef.: C 62,34 H 3,98 N 18,10

$\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 306,46 (11100), 477,99 (19500)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 6.83-8.86$  (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.41-7.50 (3H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.58-7.66 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.74-7.77 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.94-7.97 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.16-8.18 (1H, d,  $J=8.1$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.49-8.52 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 13.86 (1H, s, OH), 15.95 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 116.59, 121.56, 124.62, 126.52, 127.41, 127.96, 130.42, 130.83, 132.49, 141.53$  (10C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 125.72, 127.96, 129.09, 129.41, 140.80 (5C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ )\*, 172.78 (1C, C-OH)\*.

### 3.5 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.3.2

#### Reaktion von 1-Nitro-1*H*-benzotriazol mit C,H-aciden Verbindungen

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,32 g (7,9 mmol, 60 % Suspension in Öl) NaH werden unter Schutzgasatmosphäre bei RT zu einer Lösung von 1 g (6,1 mmol) 1-Nitro-1*H*-benzotriazol und 7,3 mmol der entsprechenden C,H-aciden Komponente in 50 ml THF abs. gegeben. Die Lösung wird vier Stunden gerührt und das Ende der Reaktion mittels DC verifiziert. Es werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure zugegeben, bis die wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 1 % Essigsäure).

***N*-(2-(2-(2,4-Dioxopentan-3-yliden)hydrazinyl)phenyl)nitramid (18a)**Ausgehend von 0,73 g (0,75 ml) Acetylaceton **17a**.

Ausbeute (orange Kristalle): 1,56 g (5,9 mmol, 97 %)

Schmelzpunkt: 147,0-147,5 °C (Hexan/Aceton 3:1)

FAB-MS:  $m/z = 263.1[M-H]^+$ EA: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (264,09): ber.: C 50,00 H 4,58 N 21,20

gef.: C 49,95 H 4,43 N 21,21

 $\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 359,57 (63805)<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 2.56-2.57 (6H, d, 2CH<sub>3</sub>), 7.34-7.38 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.45-7.48 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.62-7.66 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.94-7.98 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 13.77 (1H, s, NH), 14.47 (1H, s, NH).<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 26.49 (1C, CH<sub>3</sub>), 31.22 (1C, CH<sub>3</sub>), 115.91, 125.49, 127.85, 130.94 (4C, C<sup>arom</sup>), 123.36, 134.47, 138.46 (3C, C<sup>arom</sup>, C=N)\*, 196.30 (1C, C=O)\*, 197.55 (1C, C=O)\*.***(E)*-Methyl-2-(2(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono-3-oxobutanoat (18b)*****(Z)*-Methyl-2-(2(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono-3-oxobutanoat (18b`)**Ausgehend von 0,85 g (0,79 ml) Methylacetoacetat **17b**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 1,7 g (6,1 mmol, quant. Ausbeute)

FAB-MS:  $m/z = 279,0 [M-H]^+$ EA: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (280,08): ber.: C 47,14 H 4,32 N 19,99

gef.: C 47,43 H 4,13 N 20,24

<sup>1</sup>H NMR Mischung **18b/18b`** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 2.42 (1,9 H, s, CH<sub>3</sub> 18b), 2.51 (1,1 H, s, CH<sub>3</sub> 18b`), 3.80 (1,1 H, s, OCH<sub>3</sub> 18b`), 3.81 (1,9 H, s, OCH<sub>3</sub> 18b), 7.22-7.30 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.37-7.40 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.52-7.58 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.75-7.78 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 12.31 (0,64 H, s, NH<sup>Hydrazon</sup> 18b), 13.65 (1H, s, NH), 14.54 (0,36 H, s, NH<sup>Hydrazon</sup> 18b`).<sup>13</sup>C NMR **18b** (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 26.47 (1C, CH<sub>3</sub>), 52.17 (1C, OCH<sub>3</sub>), 115.90, 124.55, 128.03, 130.78 (4C, C<sup>arom</sup>), 122.89, 129.45, 138.45 (3C, 2C<sup>arom</sup>, C=N)\*, 163.02 (1C, COOCH<sub>3</sub>)\*, 193.40 (COCH<sub>3</sub>)\*.

$^{13}\text{C}$  NMR **18b**<sup>\*</sup> (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 30.48 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 51.98 (1C,  $\text{OCH}_3$ ), 115.80, 125.47, 127.85, 130.89 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 123.26, 127.51, 138.48 (3C,  $2\text{C}^{\text{arom}}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ )<sup>\*</sup>, 164.36 (1C,  $\text{COOCH}_3$ )<sup>\*</sup>, 196.88 (1C,  $\text{COCH}_3$ )<sup>\*</sup>.

### Dimethyl-2-(2-(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono)malonat (**18c**)

Ausgehend von 0,96 g (0,83 ml) Malonsäuredimethylester **17c**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 1,45 g (4,9 mmol, 80 %)

Schmelzpunkt: 129-130 °C (Hexan/Ethylacetat 4:1)

FAB-MS:  $m/z = 297,0$   $[\text{M}+\text{H}]^+$

EA:  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$  (296,08): ber.: C 44,60 H 4,08 N 18,91

gef.: C 44,78 H 4,08 N 18,45

$\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 279,28 (19564), 416,32 (26750)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 3.12 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.13 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.41-6.46 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 6.56-6.63 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 6.85-6.87 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 10.84 (1H, s, NH), 12.17 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 52.51 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 52.53 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 117.67, 124.97, 126.95, 129.18 (4C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 119.56, 124.14, 134.01 (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ )<sup>\*</sup>, 162.55 (1C,  $\text{C}=\text{O}$ )<sup>\*</sup>, 163.39 (1C,  $\text{C}=\text{O}$ )<sup>\*</sup>.

### N-(2-(2-(2,6-Dioxocyclohexylden)hydrazinyl)phenyl)nitramid (**18d**)

Ausgehend von 0,82 g 1,3-Cyclohexandion **17d**.

Ausbeute (orangene Kristalle): 1,15 g (4,2 mmol, 69 %)

Zersetzungspunkt: 157-158 °C (Petrolether/Ethylacetat 9:1)

FAB-MS:  $m/z = 274,9$   $[\text{M}-\text{H}]^-$

EA:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$  (276,09): ber.: C 52,17 H 4,38 N 20,28

gef.: C 52,40 H 4,49 N 20,39

$\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 381,77 (29700)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$ = 1.94-2.01 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.60-2.63 (2H, t,  $J=6.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.69-2.72 (2H, t,  $J=8.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.32-7.36 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.41-7.43 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.57-7.61 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.84-7.86 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 13.74 (1H, s, NH), 15.06 (1H, s, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ = 17.61 (1C, CH<sub>2</sub>), 38.51 (1C, CH<sub>2</sub>), 38.58 (1C, CH<sub>2</sub>), 116.13, 126.36, 127.81, 131.03 (4C, C<sup>arom</sup>), 123.97, 132.82, 138.48 (3C, C<sup>arom</sup>, C=N)<sup>\*</sup>, 193.16 (1C, C=O)<sup>\*</sup>, 198.73 (1C, C=O)<sup>\*</sup>.

### ***N*-[2-(2-(2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-yliden)hydrazinyl)phenyl]-nitramid (18e)**

Zu einer Lösung von 0,53 g (3,7 mmol) Meldrumsäure **17e** in 50 ml THF abs. werden unter Schutzgasatmosphäre bei -30 °C 1,46 ml (3,7 mmol) 2,5 M Butyllithiumlösung langsam zugetropft. Nach 30 Minuten werden 0,5 g (3 mmol) 1-Nitro-1*H*-benzotriazol in 10 ml THF abs. langsam zugetropft und die Lösung langsam auf RT aufgewärmt. Die Lösung wird weitere vier Stunden gerührt und das Ende der Reaktion mittels DC verifiziert. Es werden 50 ml Ethylacetat, 25 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure zugegeben, bis die wässrige Phase farblos ist. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Chloroform/Methanol 30:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **18e**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 210 mg (0,68 mmol, 22 %)  
 Schmelzpunkt: 136,0-136,5 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 FAB-MS:  $m/z = 307,1$  [M-H]<sup>-</sup>  
 FT-ICR-MS (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>): [M+Na]<sup>+</sup><sub>theor.</sub> = 331,06491  
 [M+Na]<sup>+</sup><sub>gemessen</sub> = 331,06489 ( $\Delta_m$  = 0,06 ppm)  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 366,94 (22165,5)  
 $^1\text{H}$  NMR (250 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ = 1.76 (6H, s, 2CH<sub>3</sub>), 7.36-7.49 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.57-7.64 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.79-7.83 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 13.40 (1H, s, NH).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ = 27.08 (2C, CH<sub>3</sub>), 116.66, 126.95, 127.89, 130.93 (4C, C<sup>arom</sup>), 105.90, 115.02, 124.35, 137.46 (4C, C<sup>arom</sup>, C=N, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>\*</sup>, 158.25 (1C, C=O)<sup>\*</sup>, 159.97 (1C, C=O)<sup>\*</sup>.

**(Z)-Ethyl-2-cyano-2-(2-(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono)acetat (18f)**

Ausgehend von 0,83 g (0,78 ml) Cyanessigsäureethylester **17f**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 0,77 mg (2,78 mmol, 46 %)

Schmelzpunkt: 153,5-154 °C (EtOH)

FAB-MS: m/z = 276,1[M-H]<sup>-</sup>

EA: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (277,08): ber.: C 47,66 H 4,00 N 25,26

gef.: C 47,67 H 3,98 N 24,49

$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 275,05 (10235), 351,80 (21383)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 1.29-1.32 (3H, t, J=7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.30-4.35 (2H, q, J=7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.29-7.33 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.40-7.42 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.53-7.57 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.69-7.71 (1H, d, J=8.0 Hz, H<sup>arom</sup>), 13.04 (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 13.82 (1C, CH<sub>3</sub>), 62.45 (1C, CH<sub>2</sub>), 115.86, 125.82, 127.9, 130.96 (4C, C<sup>arom</sup>), 107.25 115.27, 123.25, 137.61 (4C, C<sup>arom</sup>, C=N, CN)<sup>\*</sup>, 161.21 (C=O)<sup>\*</sup>.

**3.6 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.3.3****1-Nitro-(2-azido-phenyl)amid (19)**

1 g (6,1 mmol) 1-Nitro-1*H*-benzotriazol **13** und 0,84 g (7,32 mmol, 0,48 ml) Trimethylsilylazid werden unter Schutzgasatmosphäre in 50 ml Toluol abs. gelöst. Eine Lösung von 1,92 g (6,1 mmol) TBAF\*3H<sub>2</sub>O in 50 ml Toluol abs. wird über 3 Å Molekularsieb vorgetrocknet und langsam über 30 Minuten zu der gerührten Lösung zugetropft. Es wird 15 Minuten nachgerührt und das Ende der Reaktion mittels DC überprüft. Zu der Reaktionslösung werden 100 ml Toluol, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert, im Rotationsverdampfer auf ca. 150 ml aufkonzentriert und direkt weiter umgesetzt.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 6.89-6.94 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 7.0-7.04 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.35-7.37 (1H, m, H<sup>arom</sup>).

<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 119.82, 123.11, 124.55, 124.69 (4C, C<sup>arom</sup>), 131.60, 142.04 (2C, C<sup>arom</sup>)<sup>\*</sup>.

**1-Nitro-[2-(4-phenyl-[1,2,3]triazol-1-yl)-phenyl]amid (20)**

Zu der Lösung aus der Vorschrift von Verbindung **19** werden 0,62 g (6,1 mmol, 0,67 ml) Phenylacetylen, 2,36 g (18,3 mmol, 3,1 ml) DIPEA und 0,22 g (0,61 mmol) (EtO)<sub>3</sub>P-CuI zugegeben und über Nacht gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 1:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **20**.

Ausbeute (beiger Feststoff): 0,5 g (1,8 mmol, 29 %)

Schmelzpunkt: 160-161 °C (Hexan/Ethylacetat 9:1)

FAB-MS:  $m/z = 280,0$  [M-H]<sup>-</sup>

FT-ICR-MS (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>): [M+Na]<sup>+</sup><sub>theor.</sub> = 304,08050

[M+Na]<sup>+</sup><sub>gemessen</sub> = 304,080315 ( $\Delta_m = 0,6$  ppm)

$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 253,97 (31656)

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 7.35-7.42$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.47-7.53$  (2H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.66-7.73$  (3H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.79-7.84$  (1H, m, H<sup>arom</sup>),  $7.93-7.97$  (2H, m, H<sup>arom</sup>),  $8.99$  (1H, s, CH<sup>triazol</sup>),  $13.79$  (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 122.26$  (1C, CH<sup>triazol</sup>),  $125.33$ ,  $129.00$  (2C, C<sup>Ph</sup>),  $125.83$ ,  $128.23$ ,  $129.52$ ,  $130.27$ ,  $130.30$  (5C, C<sup>Ph/arom</sup>),  $128.79$ ,  $130.13$ ,  $133.10$  (3C, C<sup>Ph/arom</sup>)\*,  $146.59$  (1C, C<sup>triazol</sup>)\*.

**3-Amino-[1,2,4]benzotriazin (21)**

0,5 g (3,05 mmol) 1-Nitro-1*H*-benzotriazol und 0,61 g (6,1 mmol, 0,77 ml) Trimethylsilylcyanid werden unter Schutzgasatmosphäre in 50 ml Acetonitril abs. gelöst. Eine Lösung von 1,92 g (6,1 mmol) TBAF\*3H<sub>2</sub>O in 50 ml Acetonitril abs. wird über 3 Å Molekularsieb vorgetrocknet und langsam über 30 Minuten zu der gerührten Lösung zugetropft. Es wird 15 Minuten nachgerührt und das Ende der Reaktion mittels DC überprüft. Zu der Reaktionslösung werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert, und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 1:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **21**.

Ausbeute (gelber Feststoff): 280 mg (1,9 mmol, 62 %)  
 Schmelzpunkt: 205-206 °C (Chloroform)  
 Lit<sup>[159]</sup>: 205-208 °C  
 FAB-MS: m/z = 147,0 [M+H]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (146, 06) ber.: C 57,38 H 4,21 N 38,26  
 gef.: C 57,53 H 4,14 N 38,34  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 6.00 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 7.47-7.51 (1H, m, H<sup>arom</sup>),  
 7.59-7.61 (1H, d, J=8.6 Hz, H<sup>arom</sup>), 7.76-7.80 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.28-8.31 (1H, m,  
 H<sup>arom</sup>).  
<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 126.07, 126.14, 130.005, 136.22 (4C, C<sup>arom</sup>),  
 142.02, 143.52 (2C, C<sup>arom</sup>)\*, 159.69 (1C, C-NH<sub>2</sub>)\*.

### 3.7 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.4.1

#### 1,2,3,4-Tetrahydro-dibenzo[4,5:e]imidazo[1,2-b][1,2,4]triazin (24)

Zu einer Lösung von 0,5 g (3,5 mmol) 1-Cyano-1*H*-benzotriazol in 25 ml DMF werden 0,56 ml (3,5 mmol) 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen zugegeben und eine Stunde bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel (Chloroform/Methanol 20:1) chromatographiert. Es resultiert Verbindung **24**.

Ausbeute (rote Kristalle): 0,34 g (1,5 mmol, 43 %)  
 Schmelzpunkt: 174-175 °C (Hexan/Aceton 3:1)  
 FAB-MS: m/z = 225,2 [M+H]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (224,11): ber.: C 69,62 H 5,39 N 24,98  
 gef.: C 69,43 H 5,53 N 24,17  
 $v_{\max}$ , nm; (ε, mol<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 485,6 (8605), 380,5 (8278)  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 2.05-2.13 (4H, m, H-2,3), 3.10- 3.20 ( 4H, m, H-  
 1,4), 7.58-7.65 (2H, m, H-8, 9), 7.90-8.05 (2H, m, H-7,10).  
<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 20.3, 26.7 (2C, C-1,4), 22.1, 22.9 (2C, C-2,3),  
 125.3, 129.4 (2C, C-8,9), 129.1, 129.2 (2C, C-7,10), 121.5, 137.5, 139.4, 141.9,  
 156.4 (5C,C-4a,5a,6a,10a,12a)\*.

**7-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol (25)**

Zu einer Lösung von 2 g (12 mmol) 7-Nitro-1*H*-benzotriazol in 150 ml THF abs. werden unter Schutzgasatmosphäre bei -30 °C 0,53 g (13,2 mmol, 60 % Suspension in Öl) NaH langsam zugegeben und eine Stunde gerührt. Nach beendeter Deprotonierung (keine weitere Gasentwicklung) werden 1,4 g (13,2 mmol) Bromcyan zugegeben und weitere 3 Stunden bei RT gerührt. Zu der Reaktionslösung werden 150 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Chloroform). Es resultiert Verbindung **25**.

Ausbeute (weiße Kristalle):	1,5 g (7,9 mmol, 66 %)			
Schmelzpunkt:	149,5-150,5 °C (Chloroform)			
FAB-MS:	m/z = 189,9 [M+H] <sup>+</sup>			
EA: C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (189,03):	ber.:	C 44,45	H 1,6	N 37,0
	gef.:	C 44,23	H 1,33	N 36,69
v <sub>max</sub> , nm; (ε, mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ):	273,33	(11747),	276,92	(6000,7), 317,60
	(6490,9)			
<sup>1</sup> H NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ):	δ= 7.88-7.95 (1H, m, H <sup>arom</sup> ), 8.71-8.74 (1H, m, H <sup>arom</sup> ), 8.84-8.88 (1H, m, H <sup>arom</sup> ).			
<sup>13</sup> C NMR (62,9 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ):	δ= 127.45, 127.82, 128.66 (3C, C <sup>arom</sup> ), 103.88, 125.15, 134.35, 245.59 (4C, C <sup>arom</sup> , CN)*.			

**1,2,3,4-Tetrahydro-7-nitro-dibenzo[4,5:*e*]imidazo[1,2-*b*][1,2,4]triazin (26)**

Zu einer Lösung von 0,5 g (2,6 mmol) 7-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol in 25 ml THF werden 0,39 g (2,6 mmol, 0,42 ml) 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen zugegeben und eine Stunde bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel (Chloroform) chromatographiert. Es resultiert Verbindung **26**.

Ausbeute (rote Kristalle):	340 mg ( 1,26 mmol, 48 %)
Schmelzpunkt:	ab 140 °C Zersetzung (Ethanol)
FAB-MS:	m/z = 270,1 [M+H] <sup>+</sup>

FT-ICR-MS ( $C_{13}H_{11}N_5O_2$ , 269,09):  $[M+Na]^+_{\text{theor.}} = 292,08050$   
 $[M+Na]^+_{\text{gemessen}} = 292,080485$   
 $(\Delta_m = 0,05 \text{ ppm})$

$\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 263,01 (15647), 325,00 (6076,4), 368,64 (4350,6), 386,68 (5025,1), 497,33 (3994,5)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.01\text{-}2.08$  (4H, m, H-2,3), 3.07-3.15 (4H, m, H-1,4), 7.60-7.64 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.95-7.96 (1H, d,  $J=7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 8.09-8.12 (1H, d,  $J=9.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 20.31$ , 27.01 (2C, C-2,3), 21.78, 22.68 (2C, C-1,4), 123.65, 127.04, 129.97 (3C, C-8,9,10), 123.26, 128.38, 138.80, 140.91, 147.02, 161.02 (6C, C-4a,5a,6a,7,10a,12a)\*.

### 1,2,3,4,5-Tetrahydro-cyclohepta-benzo[4,5:e]imidazo[1,2-b][1,2,4]triazin (27)

Zu einer Lösung von 1 g (6,9 mmol) 1-Cyano-1*H*-benzotriazol in 25 ml THF werden 1,14 g (6,9 mmol) 1-Pyrrolidino-1-cyclohepten zugegeben und eine Stunde bei 20 °C gerührt. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel (Chloroform/Methanol 30:1) chromatographiert. Es resultiert Verbindung **27**.

Ausbeute (rote Kristalle): 100 mg (0,42 mmol, 6 %)

Schmelzpunkt: 97-99 °C ( $\text{CHCl}_3$ )

FAB-MS:  $m/z = 239,2 [M+H]^+$

FT-ICR-MS ( $C_{14}H_{14}N_4$ , 238,12):  $[M+Na]^+_{\text{theor.}} = 261,11107$   
 $[M+Na]^+_{\text{gemessen}} = 261,111285 (\Delta_m = 0,8 \text{ ppm})$

$\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 222,45 (29863), 260,36 (37219), 380,21 (8559,8), 491,28 (9021,6)

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.82\text{-}2.00$  (6H, m, H-2,3,4), 3.21-3.30 (4H, m, H-1,5), 7.48-7.59 (2H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.84-7.88 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.93-7.97 (1H, m,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 23.38$  (1C, C3), 27.12, 27.17 (2C, C-2,4), 31.14, 32.49 (2C, C-1,5), 125.41, 129.32, 129.35, 129.83 (4C, C-8,9,10,11), 125.07, 137.58, 139.67, 140.85, 159.53 (5C, C-5a, 6a, 7a, 11a, 13a)\*.

### 3.8 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.4.2

#### 1-(1*H*-Tetrazol-5-yl)-1*H*-benzotriazol (28)

1 g (6,9 mmol) 1-Cyano-1*H*-benzotriazol und 0,95 g (8,28 mmol, 1,1 ml) Trimethylsilylazid werden unter Schutzgasatmosphäre in 50 ml THF abs. gelöst. Eine Lösung von 2,18 g (6,9 mmol) TBAF·3H<sub>2</sub>O in THF abs. (50 ml) wird über 3 Å Molekularsieb vorgetrocknet und langsam über 30 Minuten zu der gerührten Lösung zugetropft. Es wird 15 Minuten nachgerührt und das Ende der Reaktion mittels DC überprüft. Zu der Reaktionslösung werden 100 ml Ethylacetat, 50 ml Wasser und ca. 2 ml konz. Salzsäure gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Ethylacetat + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **28**.

Ausbeute (weiße Kristalle): 1,26 g (6,7 mmol, 97 %)

Schmelzpunkt: 184-185 °C (Petrolether/Ethylacetat 1:1)

FAB-MS: m/z = 188,0 [M+H]<sup>+</sup>

FT-ICR-MS (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>7</sub>, 187,16): [M+Na]<sup>+</sup><sub>theor.</sub> = 210,04986

[M+Na]<sup>+</sup><sub>gemessen</sub> = 210,049850

(Δ<sub>m</sub> = 0,05 ppm)

v<sub>max</sub>, nm; (ε, mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 361,59 (6311,6), 293,94 (5330,5)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 7.56-7.62 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.77-7.81 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.23-8.26 (2H, m, H<sup>arom</sup>), 10.62 (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 112.21, 120.00, 125.86, 130.22 (4C, C<sup>arom</sup>), 131.17, 145.28, 155.06 (3C, C<sup>arom</sup>, C=N)\*.

#### 4-(Benzotriazol-1-yl)-1,2,3-triazol (29)

Zu einer Lösung von 0,44 g (3,1 mmol) 1-Cyano-1*H*-benzotriazol in 25 ml THF werden 4,65 ml (4,65 mmol) einer 1 M Diazomethanlösung in Diethylether bei 0 °C zugegeben. Die Lösung wird 1 Stunde bei 0 °C weiter gerührt und das Ende der Reaktion mittels DC verifiziert. Reste von Diazomethan werden mit einigen Tropfen Essigsäure zerstört (bis die Gelbfärbung verschwunden ist) und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Toluol/Aceton 2:1 + 1 % Essigsäure). Es

resultiert Verbindung **29** (zweite Fraktion, erste Fraktion ist das 2-Methyl-4-(benzotriazol-1-yl)-1,2,3-triazol (**30**)).

Ausbeute (weiße Kristalle): 440 mg (2,4 mmol, 77 %)  
 Schmelzpunkt: 220-223 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 Lit<sup>[234]</sup>: 220-223 °C (Ethylacetat/Petrolether)  
 EI-MS: m/z = 186,0 [M]<sup>+</sup>, Lit.: m/z = 186 [M]<sup>+</sup>  
 FAB-MS: m/z = 187,1 [M+H]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (186,07): ber.: C 51,61 H 3,25 N 45,14  
 gef.: C 51,81 H 3,26 N 46,41

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ= 7.53-7.58 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.70-7.75 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.12-8.15 (1H, d, J=8.4 Hz, H<sup>arom</sup>), 8.19-8.22 (1H, d, J=8.2 Hz, H<sup>arom</sup>), 8.64 (1H, s, CH), 15.75 (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ= 111.74, 119.60, 125.12, 129.18 (4C, C<sup>arom</sup>), 121.62 (1C, CH), 131.38, 142.87, 145.21 (3C, C<sup>arom</sup>)\*.

### 2-Methyl-4-(benzotriazol-1-yl)-1,2,3-triazol (**30**)

Vorschrift siehe Verbindung **29**.

Es resultiert Verbindung **30** (erste Fraktion).

Ausbeute (weiße Kristalle): 200 mg (1 mmol, 32 %)  
 Schmelzpunkt: 94 -95 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)  
 Lit<sup>[234]</sup>: 172-174 °C (Benzol)  
 FAB-MS: m/z = 201,0 [M+H]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub> (200,08): ber.: C 53,99 H 4,03 N 41,98  
 gef.: C 54,16 H 4,07 N 43,03

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ= 4.32 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.53-7.58 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.71-7.75 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.08-8.11 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.20-8.22 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.43-8.44 (1H, m, CH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 42.33 (1C, CH<sub>3</sub>), 111.63, 119.76, 125.33, 125.76, 129.41 (5C, C<sup>arom</sup>, CH), 131.14, 143.01, 145.21 (3C, C<sup>arom</sup>)\*.

**N-(Amino-benzotriazol-1-yl-methylen)-4-methyl-benzolsulfonamid (31)**

Zu einer Lösung von 1 g (6,9 mmol) 1-Cyano-1*H*-benzotriazol in 75 ml Acetonitril werden 2,33 g (8,28 mmol) Chloramin-T (Trihydrat) bei RT zugegeben und sechs Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 100 ml Ethylacetat verdünnt und mit 50 ml 0,1 M Salzsäure-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 4:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **31**.

Ausbeute (weiße Kristalle):	1,25 g (4 mmol, 58 %)
Schmelzpunkt:	142-143 °C (Petrolether/Ethylacetat 4:1)
FAB-MS:	m/z = 316,1 [M+H] <sup>+</sup>
EA: C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S (315,08):	ber.: C 53,32 H 4,16 N 22,21 S 10,17 gef.: C 53,17 H 4,00 N 21,99 S 9,85
$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ , mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ):	218,22 (22229), 249,07 (15881), 299,48 (7248)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 2.37 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 7.39-7.41 (2H, d, J=8.0 Hz, H<sup>Tos</sup>), 7.54-7.57 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.70-7.74 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.95-7.97 (2H, d, J=7.5 Hz, H<sup>Tos</sup>), 8.11-8.13 (1H, d, 8.4 Hz, H<sup>arom</sup>), 8.20-8.22 (1H, d, J=8.3 Hz, H<sup>arom</sup>), 8.52 (1H, s, NH), 9.98 (1H, s, NH).

<sup>13</sup>C NMR (62,9 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$ = 20.97 (1C, CH<sub>3</sub>), 114.43, 120.15, 126.09, 130.50 (4C, C<sup>arom</sup>), 126.38, 129.62 (2C, C<sup>Tos</sup>), 130.63, 138.81, 143.17, 145.95, 149.58 (5C, C<sup>arom/Tos</sup>, C=N)\*.

**3.9 Synthesen der Verbindungen aus Kapitel 2.4.3****N-(2-nitrophenyl)-cyanamid (33)**

1g (5,3 mmol) 1-Cyano-7-nitro-1*H*-benzotriazol wird in 150 ml Ethanol gelöst und 10 mol% Pd auf Aktivkohle werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde unter Wasserstoffatmosphäre kräftig gerührt. Der Katalysator wird über Celite abfiltriert, das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/Ethylacetat 1:1 + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **33**.

Ausbeute (gelbe Kristalle): 150 mg (0,9 mmol, 17 %)  
 Schmelzpunkt: 152-154 °C (Chloroform)  
 Lit<sup>[242]</sup>: 152-155 °C  
 FAB-MS: 164,1 m/z = [M+H]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (163,04): ber.: C 51,54 H 3,09 N 25,76  
 gef.: C 51,45 H 3,06 N 25,73  
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7.15-7.19 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.46-7.49 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 7.65-7.70 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 8.21-8.23 (1H, m, H<sup>arom</sup>), 9.40 (1H, s, NH).  
<sup>13</sup>C NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 118.01, 123.51, 126.64, 136.96 (4C, C<sup>arom</sup>), 108.25, 134.90, 135.23 (3C, C<sup>arom</sup>, CN)\*.

### 1-Cyano-6-methyl-7-amino-1*H*-benzotriazol (**34**)

Zu einer Lösung von 1 g (6,8 mmol) 4-Amino-5-methyl-1*H*-benzotriazol und 0,72 g (6,8 mmol) Bromcyan in 50 ml THF werden bei RT 0,94 ml (6,8 mmol, 0,69 g) Triethylamin zugegeben und eine Stunde gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Ethylacetat verdünnt und mit 50 ml 0,1 M Salzsäure-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtriert und das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird über Kieselgel chromatographiert (Chloroform + 1 % Essigsäure). Es resultiert Verbindung **34** (erste Fraktion, die zweite Fraktion ist das 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1*H*-benzotriazol (**35**), die dritte ist das 4-Cyanimin-7-methyl-1*H*-benzotriazol (**36**)).

Ausbeute (orange Kristalle): 150 mg (0,87 mmol, 13 %)  
 Schmelzpunkt: 131-132 °C (Chloroform)  
 FAB-MS: m/z = 174,1 [M+H]<sup>+</sup>  
 EA: C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub> (173,07): ber.: C 55,48 H 4,07 N 40,44  
 gef.: C 55,49 H 4,00 N 41,00  
 $\nu_{\max}$ , nm; (ε, mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>): 242,77 (36346), 293,48 (6655,1), 305,37 (60885), 407,98 (2985)  
<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 2.26 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 4.34 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 7.11-7.14 (1H, d, J=8.8 Hz, H<sup>arom</sup>), 7.25-7.29 (1H, d, J=8.9 Hz, H<sup>arom</sup>).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$ = 16.72 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 104.67, 138.40 (2C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 107.49, 115.72, 135.71, 141.12, 147.01 (5C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ , CN)\*.

### 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1H-benzotriazol (35)

Vorschrift siehe Verbindung 34.

Es resultiert Verbindung 35 (zweite Fraktion).

Ausbeute (gelbe Kristalle): 0,5 g (2,9 mmol, 43 %)  
 Schmelzpunkt: Zersetzung  
 FAB-MS:  $m/z = 174,1$   $[\text{M}+\text{H}]^+$   
 EA:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5$  (173,07): ber.: C 55,48 H 4,07 N 40,44  
 gef.: C 55,44 H 4,44 N 40,20  
 $\nu_{\text{max}}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 238,67 (23476), 270,10 (12186), 364,31 (5308,5)

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ = 2.21 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.47 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ), 6.84-6.87 (1H, d,  $J=8.0$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.39-7.42 (1H, d,  $J=8.6$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100,6 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$ = 16.54 (1C,  $\text{CH}_3$ ), 95.65, 135.65 (2C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ ), 105.43, 117.25, 133.58, 133.99, 140,24 (5C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ , CN)\*.

### 4-Cyanimin-7-methy-1H-benzotriazol (36)

Vorschrift siehe Verbindung 34.

Es resultiert Verbindung 36 (dritte Fraktion). 36 wurde mit Chloroform/Methanol 9:1 + 1 % Essigsäure von der Kieselgelsäule eluiert.

Ausbeute (weißer Feststoff): 0,5 g (2,9 mmol, 43 %)

Alternative Vorschrift: 100 mg (0,6 mmol) 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1H-benzotriazol werden in 10 ml DMSO gelöst und über Nacht stehen gelassen. Alternativ kann 10 Minuten auf 50 °C erhitzt werden. Die zunächst rote, nach beendeter Reaktion schwach gelbe Lösung wird auf Eiswasser gegeben, das Produkt abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: quantitative Ausbeute  
 Schmelzpunkt: Zersetzung

EI-MS:  $m/z = 173,1 [M]^+$

EA:  $C_8H_7N_5$  (173,07): ber.: C 55,48 H 4,07 N 40,44  
gef.: C 55,26 H 4,21 N 39,70

$\nu_{\max}$ , nm; ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ): 228,08 (44115), 265,09 (11295,5), 273,02  
(12095), 296,08 (11964)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 2.50$  (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.80-6.82 (1H, d,  $J=7.6$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 7.21-7.22 (1H, d,  $J=7.8$  Hz,  $\text{H}^{\text{arom}}$ ), 10.94 (1H, s, NH-CN), 15.98 (1H, s,  $\text{NH}^{\text{Triazol}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (62,9 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 16.45$  (1C,  $\text{CH}_3$ ), 107.25, 111.98, 127.15 (3C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ , CN), 115.27, 134.79 (2C,  $\text{C}^{\text{arom}}$ , breite Signale).

## 4 Zusammenfassung

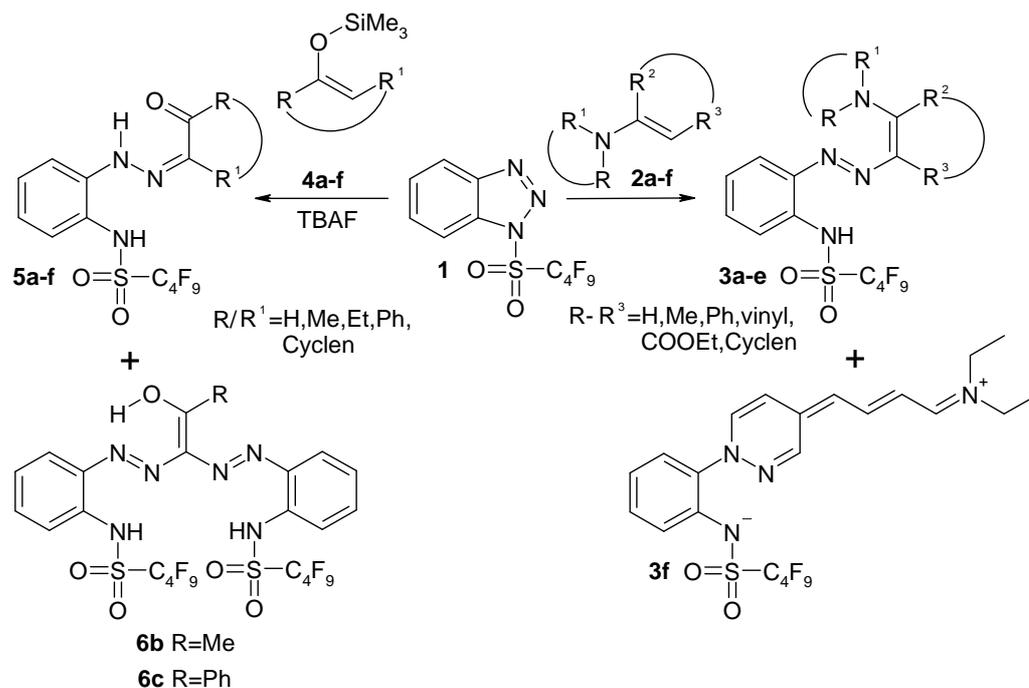
Ziel dieser Arbeit war die umfassende Untersuchung der neuartigen nukleophilen Ringöffnung von divergenten *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen ohne Abgabe von Stickstoff mit verschiedenen Nucleophilen.

Dazu wurden zunächst die beiden Derivate 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol (**1**) und 1-Nitro-1*H*-benzotriazol (**13**), bei denen eine solche Öffnung bereits beobachtet wurde, mit weiteren Nucleophilen wie Enaminen, Silylenolethern, Phenolaten und Naphtholaten, C,H-aciden Verbindungen, Aziden, Cyaniden, Schwefelyliden, Grignard-Reagenzien und Diazoverbindung umgesetzt. Diese Umsetzungen führten zu zahlreichen neuen Azofarbstoffen, Hydrazonen und stickstoffreichen Heterocyclen, deren Darstellung im Folgenden detailliert behandelt wird. Weiterhin wurde die erstmalige Ringöffnung an dem 1-Cyano-1*H*-benzotriazol (**23**) durch Enamine beobachtet und weitere Reaktionen mit den bereits erwähnten Nucleophilen und **23** durchgeführt. Dabei konnten mehrere stickstoffreiche Heterocyclen synthetisiert und eine Dimroth-artige Umlagerung durchgeführt werden, die im Weiteren auch ausführlich behandelt werden sollen.

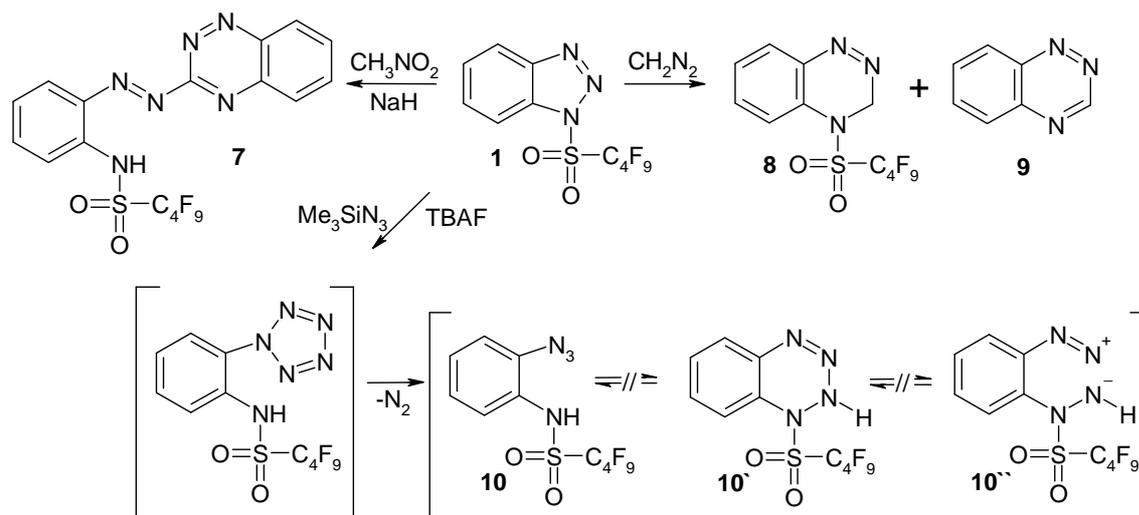
Verbindung **1** wurde in einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Enaminen **2a-f** (**2a**=1-Pyrrolidino-1-cyclohexen, **2b**=1-(1-Phenylethenyl)-pyrrolidin), **2c**=2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-1*H*-indol, **2d**=2-Methylen-pyrrolidin, **2e**=3-(1-Pyrrolidinyl)-2-butensäureethylester, **2f**=*N,N*-Diethyl-1,3-butadien-1-amin) umgesetzt, was zu den entsprechenden Azoverbindungen **3a-e** in Ausbeuten zwischen 43 % und 84 % führte. Mit dem konjugierten Dienamin **2f** reagierte **1** mit 20 % Ausbeute unerwartet zu dem zwitterionischen Pyridazin-Derivat **3f**.

Weiterhin konnten Trimethylsilylenolether **4a-f** (**4a**=1-[(Trimethylsilyl)oxy]-cyclohexen, **4b**=Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]silan, **4c**=2-[(Trimethylsilyl)oxy]styrol, **4d**=1,2,-Dihydro-4-[(trimethylsilyl)oxy]naphthalen, **4e**=Trimethyl-[[*(1R,4R)*-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl]oxy]silan, **4f**=(1-Buten-1-yl-oxy)trimethylsilan) unter TBAF-Katalyse als Nucleophile eingesetzt werden, die Ausbeuten der resultierenden Hydrazone **5a-5f** liegen zwischen 22 % und 82 %. Diese liegen ausschließlich in der *Z*-Konfiguration vor, was durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erklärt und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Mit den beiden sterisch unanspruchsvollen

Nukleophilen **4b** und **4c** ( $R^1=H$ ) konnten zusätzlich die beiden bis-Azoverbindungen **6b** (75 %) und **6c** (41 %) isoliert werden. Bei der Umsetzung mit (+)-Campher (**4e**) als Nukleophil traten die beiden *E/Z*-Isomere **5e** (*Z*-Isomer, 35 %) und **5e'** (*E*-Isomer 34 %) parallel auf, beide Konfigurationsisomere konnten getrennt isoliert und charakterisiert werden.

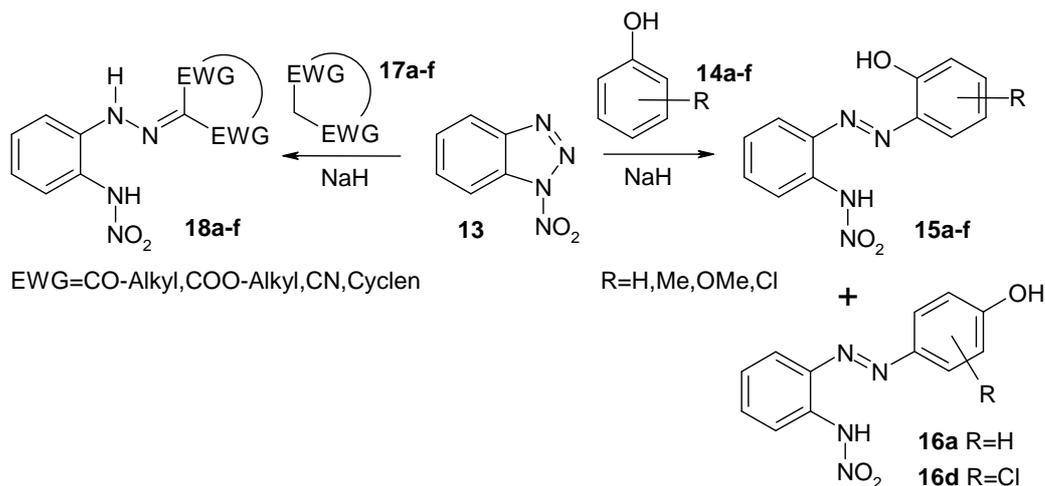


Neben dem bereits erwähnten Heterocyclus **3f** gelang ausgehend von **1** der Aufbau verschiedener Benzo[1,2,4]triazinderivate: das (*E*)-3-((2-(Perfluorbutylsulfonyl)phenyl)diazenyl)benzo[e][1,2,4]triazin (**7**) konnte mit Nitromethan als Nukleophil mit 51 % Ausbeute dargestellt werden. Das 4-(Nonafluorbutyl-1-sulfonyl)-3,4-dihydro-benzo[1,2,4]triazin (**8**, 24 % Ausbeute) bzw. das Benzo[1,2,4]triazin (**9**, 48 % Ausbeute) konnten mit Diazomethan als Nukleophil synthetisiert werden, sowie das Nonafluorbutyl-1-sulfonsäure(2-azidophenyl)amid (**10**) in quantitativer Ausbeute ausgehend von **1** und Trimethylsilylazid unter TBAF-Katalyse über eine reaktive Pentazol-Zwischenstufe. Ein Gleichgewicht von **10** mit den entsprechenden Isomeren **10'** und **10''** konnte durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Versuche (bei 27 °C, 50 °C, 70 °C und 90 °C in  $\text{DMSO}-d_6$ ) sowie durch eine Cu(I)-katalysierte Click-Reaktion mit Phenylacetylen zu dem entsprechenden [1,2,3]Triazol nahezu ausgeschlossen werden.

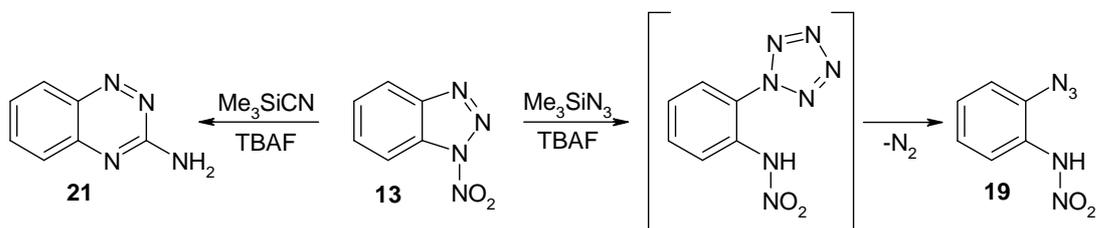


Ausgehend von **13** konnte eine Versuchsreihe mit verschiedenen Phenol- und Naphtholderivaten **14a-f** (**14a**=Phenol, **14b**=2,6-Dimethylphenol, **14c**=*para*-Methoxyhydrochinon, **14d**=3-Chlorphenol, **14e**=1-Naphthol, **14f**=2-Naphthol) und  $\text{NaH}$  als Base zu den Azoverbindungen **15a-15f** und den *para*-Konstitutionsisomeren **16a** und **16d** mit Ausbeuten zwischen 7 % bis 98 % durchgeführt werden.

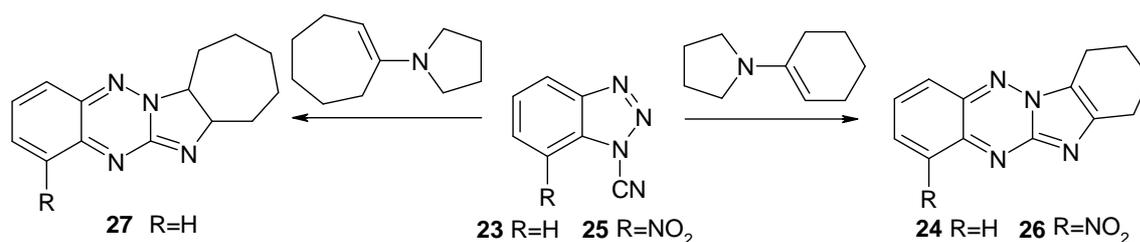
Ebenso war die problemlose Darstellung einer Reihe von Hydrazonen **18a-f** mit den C,H-aciden Verbindungen **17a-f** (**17a**=Acetylaceton, **17b**=Methylacetoacetat, **17c**=Malonsäuredimethylester, **17d**=1,3-Cyclohexandion, **17e**=Meldrumsäure und **17f**=Cyanessigsäureethylester) und  $\text{NaH}$  oder  $\text{BuLi}$  als Base mit Ausbeuten zwischen 22 % und einer quantitativen Isolierung möglich. Bei der Umsetzung von **13** mit **17b** entsteht eine Mischung der beiden möglichen *E/Z*-Konfigurationsisomere, die in einem Gleichgewicht von 36 % des *Z*-Isomers zu 64 % des *E*-Isomers vorliegen. Das Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen und bestimmt.



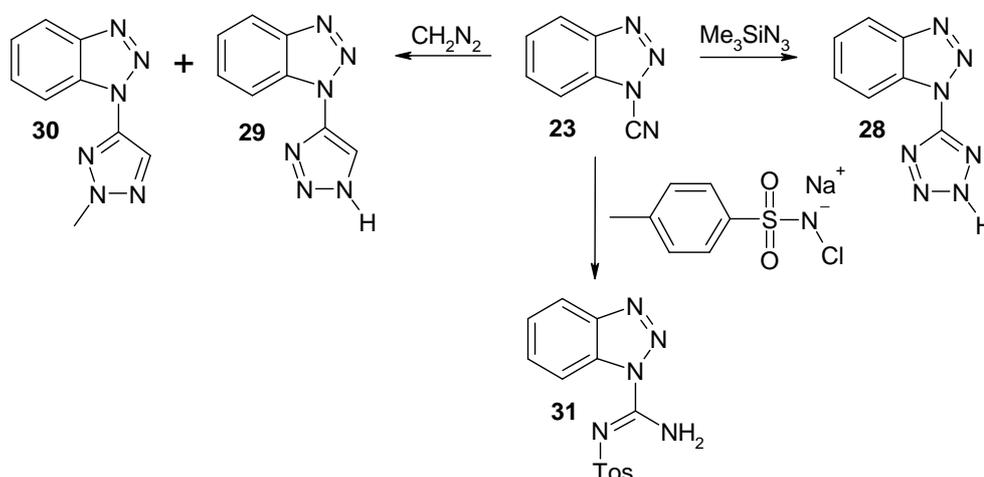
Auch **13** reagiert analog wie **1** mit Trimethylsilylazid unter TBAF-Katalyse zu dem aromatischen Azid **19** über das entsprechende Pentazol als reaktive Zwischenstufe. Mit Trimethylsilylcyanid und TBAF als Katalysator reagiert **13** zu dem 3-Amino-[1,2,4]benzotriazin **21** in 62 % Ausbeute, dessen Di-*N*-Oxid (Tirapazamin) ein wirkungsvoller bioreduktiver Wirkstoff in der Tumorthherapie ist.



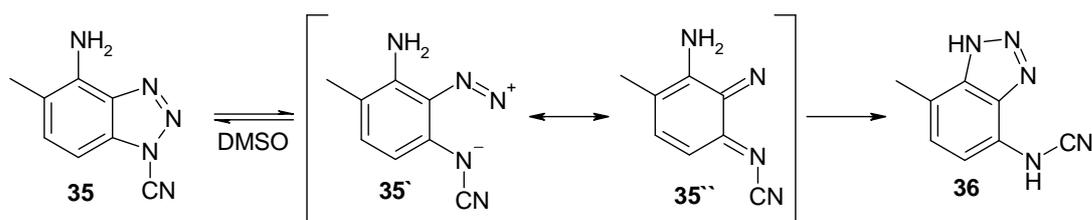
Die erste Ringöffnungsreaktion von 1-Cyano-1*H*-benzotriazol **23** wurde mit 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen zu dem Heterocyclus **24** (43 % Ausbeute) durchgeführt, analoge Reaktionen wurden mit 7-Nitro-1-cyano-1*H*-benzotriazol **25** als Elektrophil zu **26** (48 % Ausbeute) und 1-Pyrrolidino-1-cyclohepten als Nukleophil zu **27** (6 % Ausbeute) durchgeführt.



Mit Natriumazid oder Trimethylsilylazid unter TBAF-Katalyse reagiert **23** unter einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit der Cyanogruppe zu dem entsprechenden Tetrazol **28** mit 97 % Ausbeute bzw. mit Diazomethan zu dem Triazol **29** und dem entsprechenden methylierten Produkt **30** in quantitativer Ausbeute. Mit Chloramin-T, das ursprünglich als Vorläufer für eine durch Kupfer(I) generierte Nitrenspezies dienen sollte, findet eine nukleophile Addition an der Cyanofunktion zu dem N-(Amino-benzotriazol-1-yl-methylen)-4-methyl-benzolsulfonamid (**31**) mit 58 % Ausbeute statt. Ein nukleophiler Angriff mit anschließender Ringöffnung auf das [1,2,3]Triazolsystem konnte bei den letzten drei beschriebenen Umsetzungen nicht beobachtet werden.

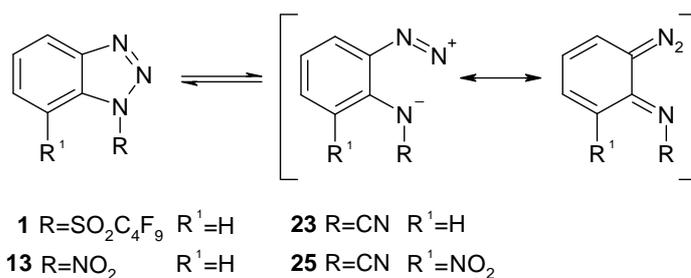


Ausgehend von 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1*H*-benzotriazol (**35**) wurde eine quantitativ und ohne Rückreaktion verlaufende Dimroth-artige Umlagerung in DMSO zu dem 4-Cyanimin-7-methyl-1*H*-benzotriazol (**36**) durchgeführt, welche <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden konnte. Dabei konnte der Übergangszustand über die mesomeren  $\alpha$ -Diazo-Strukturen **35'** und **35''** nicht beobachtet werden.



Bei den Verbindungen **1**, **13**, **23** und **25** kann eine geöffnete  $\alpha$ -Diazo-Struktur mit zwei möglichen Mesomeren formuliert werden. Für Verbindung **1** wurden bereits IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen bei Temperaturen zwischen RT und  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, es wurden jedoch keine analytischen Beweise für ein Vorliegen der offenkettigen Struktur gefunden.

Für die *1H*-Benzotriazolderivate **13**, **23** und **25** wurden im Umfang dieser Dissertation  $^1\text{H-NMR}$ -Experimente bei verschiedenen Temperaturen ( $27\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  und  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) durchgeführt, sowie IR-Spektren als KBr-Presslinge und als  $\text{CHCl}_3$ -Filme aufgenommen. Spektroskopische Nachweise, die ein Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes beweisen, wurden nicht gefunden. Die Existenz eines solchen Gleichgewichtes kann aber grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden.



## 5 Anhang

### 5.1 Kristallstrukturdaten Verbindung 3c

Formel	$C_{22} H_{18} F_9 N_4 O_2 S$
Formelmasse [g/mol]	573,46
Temperatur	173 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P21/c
Einheitszelle	$a = 17,414 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10,909 (13) \text{ \AA}$ $\beta = 111,02 (2)^\circ$ $c = 13,737 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2436,0 (8) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,564 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,230 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1164
Kristallabmessungen	0,39 x 0,36 x 0,02 mm
Messbereich	$5,67^\circ \leq \theta \leq 25,35^\circ$
Bereich der Indizes	$-20 \leq h \leq 20$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	24671
Unabhängige Reflexe	4404 [ $R_{\text{int}} = 0,0824$ ]
Vollständigkeit zu Theta=25,35	98,9 %
Absorptionskorrektur	keine
Methoden der Strukturverfeinerung	kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an $F^2$
Daten/ Restraints/ Parameter	4404 / 189 / 429
Goof	0,865
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0536$ , $wR_2 = 0,1183$
R-Werte (alle Werte)	$R_1 = 0,1201$ , $wR_2 = 0,1420$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0,34 und -0,244 e/Å <sup>3</sup>

**Tabelle 5.1** Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung **3c**

Atom	X	Y	Z	U(eq)
S(1)	-0.17272(6)	0.02100(9)	0.32003(7)	0.0634(3)
F(1)	-0.2976(12)	0.1503(17)	0.2037(16)	0.101(6)
F(2)	-0.2834(10)	0.1419(11)	0.3658(11)	0.096(4)
F(3)	-0.4255(5)	0.0606(9)	0.2406(8)	0.091(3)
F(4)	-0.3462(4)	-0.0820(7)	0.3420(4)	0.070(2)
F(5)	-0.3661(8)	-0.0344(10)	0.0818(8)	0.098(3)
F(6)	-0.3120(5)	-0.1811(9)	0.1935(8)	0.079(3)
F(7)	-0.4510(7)	-0.2597(13)	0.0735(16)	0.140(6)
F(8)	-0.5148(6)	-0.0894(14)	0.0876(11)	0.123(4)
F(9)	-0.4712(9)	-0.2103(13)	0.2071(12)	0.125(5)
F(7A)	-0.4546(14)	-0.2616(18)	0.1847(18)	0.213(10)
F(5A)	-0.3039(8)	-0.1776(12)	0.2317(16)	0.185(7)
F(8A)	-0.4558(10)	-0.189(2)	0.0379(11)	0.212(8)
F(3A)	-0.4351(8)	0.0537(18)	0.1902(18)	0.239(9)
F(4A)	-0.384(2)	-0.0921(14)	0.3176(18)	0.306(11)
F(1A)	-0.2916(11)	0.1710(15)	0.2211(15)	0.112(6)
F(2A)	-0.2950(9)	0.1089(15)	0.3671(9)	0.134(5)
F(6A)	-0.3447(12)	-0.028(2)	0.1057(12)	0.245(11)
F(9A)	-0.5312(11)	-0.127(3)	0.1012(18)	0.241(11)
O(2)	-0.17337(18)	-0.0359(3)	0.2264(2)	0.0857(8)
O(1)	-0.16430(18)	-0.0572(3)	0.4073(2)	0.0882(9)
N(1)	-0.11907(18)	0.1350(3)	0.3560(2)	0.0653(8)
N(2)	0.00382(17)	0.2811(3)	0.4502(2)	0.0599(7)
N(3)	0.06897(16)	0.3448(3)	0.5052(2)	0.0556(7)
N(4)	0.18971(16)	0.3960(2)	0.7717(2)	0.0519(7)
C(1)	-0.0976(2)	0.2152(3)	0.2898(2)	0.0556(8)
C(2)	-0.03204(19)	0.2952(3)	0.3406(2)	0.0535(8)
C(3)	-0.0054(2)	0.3829(3)	0.2872(3)	0.0615(9)
C(4)	-0.0430(2)	0.3927(4)	0.1810(3)	0.0657(10)
C(5)	-0.1077(2)	0.3157(4)	0.1290(3)	0.0688(10)
C(6)	-0.1346(2)	0.2285(4)	0.1819(3)	0.0676(10)
C(7)	-0.2806(3)	0.0758(4)	0.2840(3)	0.0764(11)

Atom	X	Y	Z	U(eq)
C(8)	-0.3537(4)	-0.0133(6)	0.2562(5)	0.130(2)
C(9)	-0.3696(5)	-0.0973(6)	0.1732(5)	0.130(2)
C(10)	-0.4561(4)	-0.1659(8)	0.1293(6)	0.1152(19)
C(11)	0.0936(2)	0.3331(3)	0.6061(3)	0.0576(9)
C(12)	0.1651(2)	0.3949(3)	0.6686(2)	0.0497(8)
C(13)	0.22625(19)	0.4629(3)	0.6329(2)	0.0521(8)
C(14)	0.28987(19)	0.5002(3)	0.7367(2)	0.0560(8)
C(15)	0.2648(2)	0.4608(3)	0.8158(2)	0.0558(8)
C(16)	0.3087(3)	0.4838(4)	0.9198(3)	0.0753(11)
C(17)	0.3806(3)	0.5481(5)	0.9416(3)	0.0948(15)
C(18)	0.4071(3)	0.5876(5)	0.8637(4)	0.0925(14)
C(19)	0.3619(2)	0.5645(4)	0.7598(3)	0.0753(11)
C(20)	0.1482(3)	0.3363(3)	0.8341(3)	0.0689(10)
C(21)	0.1878(2)	0.5762(3)	0.5677(3)	0.0673(10)
C(22)	0.2628(3)	0.3772(4)	0.5719(3)	0.0743(11)

**Tabelle 5.2** Bindungslängen [Å] für Verbindung **3c**

Atom	Länge	Atom	Länge
S(1)-O(2)	1.424(3)	N(3)-C(11)	1.301(4)
S(1)-O(1)	1.435(3)	N(4)-C(12)	1.324(4)
S(1)-N(1)	1.528(3)	N(4)-C(15)	1.417(4)
S(1)-C(7)	1.861(4)	N(4)-C(20)	1.459(5)
F(1)-C(7)	1.316(12)	C(1)-C(6)	1.396(5)
F(2)-C(7)	1.351(10)	C(1)-C(2)	1.407(5)
F(3)-C(8)	1.437(10)	C(2)-C(3)	1.383(5)
F(4)-C(8)	1.363(10)	C(3)-C(4)	1.373(5)
F(5)-C(9)	1.450(12)	C(4)-C(5)	1.381(5)
F(6)-C(9)	1.312(11)	C(5)-C(6)	1.377(5)
F(7)-C(10)	1.300(13)	C(7)-C(8)	1.538(7)
F(8)-C(10)	1.284(15)	C(8)-C(9)	1.410(8)
F(9)-C(10)	1.284(17)	C(9)-C(10)	1.594(9)
F(7A)-C(10)	1.286(16)	C(11)-C(12)	1.405(5)
F(5A)-C(9)	1.436(12)	C(12)-C(13)	1.517(5)

Atom	Länge	Atom	Länge
F(8A)-C(10)	1.282(14)	C(13)-C(14)	1.515(4)
F(3A)-C(8)	1.563(13)	C(13)-C(21)	1.532(5)
F(4A)-C(8)	1.434(13)	C(13)-C(22)	1.537(5)
F(1A)-C(7)	1.320(11)	C(14)-C(19)	1.372(5)
F(2A)-C(7)	1.305(10)	C(14)-C(15)	1.378(5)
F(6A)-C(9)	1.381(15)	C(15)-C(16)	1.379(5)
F(9A)-C(10)	1.296(16)	C(16)-C(17)	1.370(6)
N(1)-C(1)	1.406(5)	C(17)-C(18)	1.378(7)
N(2)-N(3)	1.313(4)	C(18)-C(19)	1.384(6)
N(2)-C(2)	1.416(4)		

**Tabelle 5.3** Bindungswinkel [°] für Verbindung **3c**

Atom	Winkel	Atom	Winkel
O(2)-S(1)-O(1)	117.43(19)	F(6)-C(9)-C(8)	111.6(7)
O(2)-S(1)-N(1)	116.93(18)	F(6A)-C(9)-C(8)	99.8(10)
O(1)-S(1)-N(1)	110.26(16)	F(6)-C(9)-F(5A)	109.3(12)
O(2)-S(1)-C(7)	102.68(19)	C(8)-C(9)-F(5A)	93.3(8)
O(1)-S(1)-C(7)	101.8(2)	F(6)-C(9)-F(5)	104.4(8)
N(1)-S(1)-C(7)	105.44(19)	C(8)-C(9)-F(5)	109.6(7)
C(1)-N(1)-S(1)	124.9(2)	F(6)-C(9)-C(10)	107.4(7)
N(3)-N(2)-C(2)	121.0(3)	F(6A)-C(9)-C(10)	119.0(10)
C(11)-N(3)-N(2)	116.6(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119.7(7)
C(12)-N(4)-C(15)	111.0(3)	F(5A)-C(9)-C(10)	112.3(8)
C(12)-N(4)-C(20)	125.9(3)	F(5)-C(9)-C(10)	102.8(7)
C(15)-N(4)-C(20)	123.1(3)	F(8)-C(10)-F(9)	104.4(11)
C(6)-C(1)-N(1)	128.5(3)	F(8A)-C(10)-F(7A)	114.2(13)
C(6)-C(1)-C(2)	116.5(3)	F(8)-C(10)-F(7A)	129.4(15)
N(1)-C(1)-C(2)	115.0(3)	F(8A)-C(10)-F(9A)	97.6(14)
C(3)-C(2)-C(1)	122.2(3)	F(7A)-C(10)-F(9A)	104.3(16)
C(3)-C(2)-N(2)	122.3(3)	F(8)-C(10)-F(7)	117.4(11)
C(1)-C(2)-N(2)	115.5(3)	F(9)-C(10)-F(7)	105.7(13)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(3)	F(7A)-C(10)-F(7)	73.7(11)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(4)	F(9A)-C(10)-F(7)	111.1(13)

Atom	Winkel	Atom	Winkel
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(3)	F(8A)-C(10)-C(9)	97.5(9)
C(5)-C(6)-C(1)	121.2(3)	F(8)-C(10)-C(9)	110.9(9)
F(2A)-C(7)-F(1A)	109.1(12)	F(9)-C(10)-C(9)	108.1(9)
F(1)-C(7)-F(2)	107.6(13)	F(7A)-C(10)-C(9)	110.0(10)
F(1A)-C(7)-F(2)	94.8(12)	F(9A)-C(10)-C(9)	132.3(14)
F(2A)-C(7)-C(8)	89.4(9)	F(7)-C(10)-C(9)	109.7(8)
F(1)-C(7)-C(8)	105.3(10)	N(3)-C(11)-C(12)	119.1(4)
F(1A)-C(7)-C(8)	114.9(10)	N(4)-C(12)-C(11)	122.3(3)
F(2)-C(7)-C(8)	105.7(7)	N(4)-C(12)-C(13)	110.2(3)
F(2A)-C(7)-S(1)	110.5(7)	C(11)-C(12)-C(13)	127.4(3)
F(1)-C(7)-S(1)	108.9(9)	C(14)-C(13)-C(12)	100.8(3)
F(1A)-C(7)-S(1)	108.8(8)	C(14)-C(13)-C(21)	110.7(3)
F(2)-C(7)-S(1)	106.5(8)	C(12)-C(13)-C(21)	111.9(3)
C(8)-C(7)-S(1)	122.0(4)	C(14)-C(13)-C(22)	111.8(3)
F(4)-C(8)-C(9)	105.8(6)	C(12)-C(13)-C(22)	110.8(3)
C(9)-C(8)-F(4A)	94.6(10)	C(21)-C(13)-C(22)	110.6(3)
F(4)-C(8)-F(3)	104.2(8)	C(19)-C(14)-C(15)	120.0(3)
C(9)-C(8)-F(3)	109.7(6)	C(19)-C(14)-C(13)	130.9(3)
F(4)-C(8)-C(7)	108.6(5)	C(15)-C(14)-C(13)	109.1(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.1(6)	C(14)-C(15)-C(16)	123.0(3)
F(4A)-C(8)-C(7)	133.0(13)	C(14)-C(15)-N(4)	108.8(3)
F(3)-C(8)-C(7)	106.3(6)	C(16)-C(15)-N(4)	128.2(3)
F(4)-C(8)-F(3A)	123.0(10)	C(17)-C(16)-C(15)	116.4(4)
C(9)-C(8)-F(3A)	87.8(9)	C(16)-C(17)-C(18)	121.6(4)
F(4A)-C(8)-F(3A)	99.8(14)	C(17)-C(18)-C(19)	121.3(4)
C(7)-C(8)-F(3A)	110.3(9)	C(14)-C(19)-C(18)	117.8(4)
F(6)-C(9)-F(6A)	97.2(12)		

## 5.2 Kristallstrukturdaten Verbindung 3f

Formel	$C_{22} H_{21} F_9 N_4 O_2 S$
Formelmass [g/mol]	576,49
Temperatur	173 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P-21/c
Einheitszelle	$a = 15,4814(19) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 11,4911(10) \text{ \AA} \quad \beta = 108,459(10)^\circ$ $c = 14,4548(19) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2439,2 (5) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,570 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,230 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1176
Kristallabmessungen	0,2 x 0,1 x 0,02 mm
Messbereich	$5,67^\circ \leq \theta \leq 25,68^\circ$
Bereich der Indizes	$-18 \leq h \leq 18, -13 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	27378
Unabhängige Reflexe	4575 [ $R_{\text{int}} = 0,1331$ ]
Vollständigkeit zu $\Theta = 25,68^\circ$	98,9 %
Absorptionskorrektur	keine
Methoden der Strukturverfeinerung	kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an $F^2$
Daten/ Restraints/ Parameter	4575 / 0 / 345
Goof	1,211
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0944, wR_2 = 0,1311$
R-Werte (alle Werte)	$R_1 = 0,1374, wR_2 = 0,1438$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0,303 und -0,306 e/Å <sup>3</sup>

**Tabelle 5.4** Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung **3f**.

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	0.29463(8)	-0.48463(10)	0.25806(8)	0.0279(3)
F(11)	0.17565(19)	-0.3874(3)	0.3316(2)	0.0451(8)
F(12)	0.15708(18)	-0.3426(2)	0.1800(2)	0.0437(7)
F(21)	0.12842(19)	-0.6222(3)	0.2591(2)	0.0471(8)
F(22)	0.08567(19)	-0.5423(3)	0.11476(19)	0.0459(8)
F(31)	0.0139(2)	-0.5029(4)	0.3169(2)	0.0750(12)
F(32)	-0.0105(2)	-0.3775(3)	0.2008(3)	0.0636(10)
F(41)	-0.0951(2)	-0.5319(4)	0.0698(2)	0.0866(14)
F(42)	-0.0555(3)	-0.6726(4)	0.1697(4)	0.0961(15)
F(43)	-0.1450(2)	-0.5408(4)	0.1893(3)	0.0821(13)
O(11)	0.3216(2)	-0.5357(3)	0.3539(2)	0.0356(8)
O(12)	0.2790(2)	-0.5641(3)	0.1773(2)	0.0353(8)
N(1)	0.7704(3)	-0.1249(4)	0.9073(3)	0.0342(10)
N(2)	0.3516(2)	-0.3756(3)	0.2567(3)	0.0281(9)
N(3)	0.4884(2)	-0.2158(3)	0.2785(3)	0.0254(8)
N(4)	0.4914(3)	-0.0994(3)	0.2976(3)	0.0307(9)
C(1)	0.1772(3)	-0.4306(4)	0.2446(3)	0.0303(11)
C(2)	0.1008(3)	-0.5224(4)	0.2101(3)	0.0314(11)
C(3)	0.0087(3)	-0.4892(5)	0.2234(4)	0.0400(12)
C(4)	-0.0728(4)	-0.5618(6)	0.1617(4)	0.0517(15)
C(5)	0.4314(3)	-0.2468(4)	0.1820(3)	0.0270(10)
C(6)	0.3612(3)	-0.3272(4)	0.1709(3)	0.0279(10)
C(7)	0.3051(3)	-0.3489(4)	0.0747(3)	0.0335(11)
C(8)	0.3203(3)	-0.2907(5)	-0.0033(3)	0.0363(12)
C(9)	0.3900(3)	-0.2115(5)	0.0102(4)	0.0381(12)
C(10)	0.4465(3)	-0.1893(4)	0.1035(3)	0.0331(11)
C(13)	0.5373(3)	-0.0682(4)	0.3857(3)	0.0314(11)
C(14)	0.5830(3)	-0.1433(4)	0.4648(3)	0.0272(10)
C(15)	0.5800(3)	-0.2624(4)	0.4389(3)	0.0264(10)
C(16)	0.5325(3)	-0.2946(4)	0.3457(3)	0.0271(10)
C(17)	0.6230(3)	-0.0933(5)	0.5567(3)	0.0334(11)
C(18)	0.6645(3)	-0.1513(4)	0.6425(3)	0.0312(11)

Atom	X	Y	Z	U(eq)
C(20)	0.7402(3)	-0.1616(4)	0.8157(3)	0.0313(11)
C(21)	0.7572(4)	-0.0037(5)	0.9338(4)	0.0424(13)
C(22)	0.8319(4)	0.0783(5)	0.9299(5)	0.0571(16)
C(23)	0.8227(4)	-0.2048(5)	0.9830(4)	0.0476(14)
C(24)	0.9230(4)	-0.2009(6)	0.9957(5)	0.0638(18)

**Tabelle 5.5** Bindungslängen [Å] für Verbindung **3f**.

Atom	Länge	Atom	Länge
S(1)-O(11)	1.439(3)	N(4)-C(13)	1.298(6)
S(1)-O(12)	1.440(3)	C(1)-C(2)	1.545(7)
S(1)-N(2)	1.536(4)	C(2)-C(3)	1.545(6)
S(1)-C(1)	1.871(5)	C(3)-C(4)	1.540(8)
F(11)-C(1)	1.360(5)	C(5)-C(10)	1.395(6)
F(12)-C(1)	1.343(5)	C(5)-C(6)	1.396(6)
F(21)-C(2)	1.345(5)	C(6)-C(7)	1.409(6)
F(22)-C(2)	1.343(5)	C(7)-C(8)	1.394(7)
F(31)-C(3)	1.338(5)	C(8)-C(9)	1.377(7)
F(32)-C(3)	1.335(6)	C(9)-C(10)	1.380(7)
F(41)-C(4)	1.309(6)	C(13)-C(14)	1.429(6)
F(42)-C(4)	1.299(7)	C(14)-C(17)	1.398(6)
F(43)-C(4)	1.324(6)	C(14)-C(15)	1.416(6)
N(1)-C(20)	1.326(6)	C(15)-C(16)	1.366(6)
N(1)-C(23)	1.460(6)	C(17)-C(18)	1.375(6)
N(1)-C(21)	1.476(6)	C(18)-C(19)	1.392(6)
N(2)-C(6)	1.410(5)	C(19)-C(20)	1.382(7)
N(3)-C(16)	1.346(6)	C(21)-C(22)	1.507(7)
N(3)-N(4)	1.363(5)	C(23)-C(24)	1.505(8)
N(3)-C(5)	1.439(5)		

**Tabelle 5.6** Bindungswinkel [°] für Verbindung **3f**.

Atom	Winkel	Atom	Winkel
O(11)-S(1)-O(12)	116.4(2)	F(31)-C(3)-C(2)	109.5(4)
O(11)-S(1)-N(2)	110.6(2)	C(4)-C(3)-C(2)	114.4(4)
O(12)-S(1)-N(2)	117.2(2)	F(42)-C(4)-F(41)	109.2(6)
O(11)-S(1)-C(1)	102.3(2)	F(42)-C(4)-F(43)	108.8(5)
O(12)-S(1)-C(1)	102.5(2)	F(41)-C(4)-F(43)	106.3(5)
N(2)-S(1)-C(1)	105.7(2)	F(42)-C(4)-C(3)	111.9(5)
C(20)-N(1)-C(23)	119.0(4)	F(41)-C(4)-C(3)	110.5(5)
C(20)-N(1)-C(21)	121.7(4)	F(43)-C(4)-C(3)	110.0(5)
C(23)-N(1)-C(21)	119.3(4)	C(10)-C(5)-C(6)	123.0(4)
C(6)-N(2)-S(1)	123.6(3)	C(10)-C(5)-N(3)	117.5(4)
C(16)-N(3)-N(4)	122.5(4)	C(6)-C(5)-N(3)	119.5(4)
C(16)-N(3)-C(5)	123.3(4)	C(5)-C(6)-C(7)	116.5(4)
N(4)-N(3)-C(5)	114.2(3)	C(5)-C(6)-N(2)	117.0(4)
C(13)-N(4)-N(3)	116.3(4)	C(7)-C(6)-N(2)	126.5(4)
F(12)-C(1)-F(11)	107.4(4)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(5)
F(12)-C(1)-C(2)	107.7(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.9(4)
F(11)-C(1)-C(2)	108.1(4)	C(8)-C(9)-C(10)	119.1(5)
F(12)-C(1)-S(1)	109.1(3)	C(9)-C(10)-C(5)	119.3(5)
F(11)-C(1)-S(1)	109.0(3)	N(4)-C(13)-C(14)	126.7(5)
C(2)-C(1)-S(1)	115.2(3)	C(17)-C(14)-C(15)	128.0(4)
F(22)-C(2)-F(21)	108.5(4)	C(17)-C(14)-C(13)	118.1(4)
F(22)-C(2)-C(3)	107.5(4)	C(15)-C(14)-C(13)	113.9(4)
F(21)-C(2)-C(3)	107.3(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.0(4)
F(22)-C(2)-C(1)	108.3(4)	N(3)-C(16)-C(15)	121.4(4)
F(21)-C(2)-C(1)	109.2(4)	C(18)-C(17)-C(14)	126.7(5)
C(3)-C(2)-C(1)	115.7(4)	C(17)-C(18)-C(19)	124.2(5)
F(32)-C(3)-F(31)	107.3(5)	C(20)-C(19)-C(18)	120.5(5)
F(32)-C(3)-C(4)	107.5(4)	N(1)-C(20)-C(19)	127.8(5)
F(31)-C(3)-C(4)	107.2(4)	N(1)-C(21)-C(22)	114.2(4)
F(32)-C(3)-C(2)	110.5(4)	N(1)-C(23)-C(24)	112.2(5)

### 5.3 Kristallstrukturdaten Verbindung 7

Formel	$C_{17} H_{11} F_9 N_6 O_3 S$
Formelmass [g/mol]	350,38
Temperatur	215 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Einheitszelle	$a = 7,029 (1) \text{ \AA}$ $\alpha = 92,41(2)^\circ$ $b = 9,258(2) \text{ \AA}$ $\beta = 99,06(2)^\circ$ $c = 17,479(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 111,30(2)^\circ$
Zellvolumen	$1040,3(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	$1,757 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$0,272 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	552
Kristallabmessungen	0,34 x 0,30 x 0,20 mm
Messbereich	$2,54^\circ \leq \theta \leq 25,99^\circ$
Bereich der Indizes	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	11667
Unabhängige Reflexe	3817 [ $R_{\text{int}} = 0,0448$ ]
Vollständigkeit zu $\Theta = 25,99^\circ$	93,3 %
Absorptionskorrektur	keine
Methoden der Strukturverfeinerung	kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an $F^2$
Daten/ Restraints/ Parameter	3817 / 0 / 369
Goof	1,041
R-Werte [ $l > 2\sigma(l)$ ]	$R_1 = 0,0508, wR_2 = 0,1459$
R-Werte (alle Werte)	$R_1 = 0,0627, wR_2 = 0,1535$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0,472 und $-0,337 \text{ e/\AA}^3$

**Tabelle 5.7** Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung 7.

Atom	X	Y	Z	U(eq)
S(1)	1665(1)	5130(1)	1981(1)	44(1)
F(1)	2626(3)	7761(2)	1420(2)	92(1)
F(2)	1003(4)	7620(2)	2370(1)	85(1)
F(3)	-775(4)	6024(2)	454(1)	83(1)
F(4)	-2523(3)	5471(2)	1375(1)	74(1)
F(5)	75(3)	9190(2)	923(2)	101(1)
F(6)	-2156(4)	8369(3)	1661(1)	94(1)
F(7)	-2802(6)	7612(4)	-321(1)	129(1)
F(8)	-4980(4)	6591(3)	400(2)	107(1)
F(9)	-3807(4)	9032(2)	348(2)	91(1)
O(1)	3790(3)	5824(2)	2332(1)	56(1)
O(2)	968(3)	4093(2)	1294(1)	57(1)
O(3)	2548(3)	5644(3)	4101(1)	60(1)
N(1)	433(3)	4409(2)	2652(2)	45(1)
N(2)	-1850(3)	5148(2)	3607(1)	39(1)
N(3)	-2905(3)	5368(3)	4068(1)	47(1)
N(4)	-3066(3)	7178(3)	4955(1)	47(1)
N(5)	-2273(3)	8317(3)	5511(1)	49(1)
N(6)	248(3)	7108(2)	4859(1)	38(1)
C(1)	-1736(4)	3516(2)	2533(2)	42(1)
C(2)	-2680(5)	2274(3)	1964(2)	53(1)
C(3)	-4800(5)	1469(3)	1863(2)	60(1)
C(4)	-5971(5)	1839(3)	2329(2)	60(1)
C(5)	-5053(4)	3020(3)	2922(2)	50(1)
C(6)	-2916(3)	3884(2)	3027(2)	40(1)
C(7)	-1772(3)	6626(3)	4652(2)	40(1)
C(8)	-183(4)	8899(3)	5768(2)	43(1)
C(9)	701(5)	10159(3)	6362(2)	54(1)
C(10)	2781(5)	10768(3)	6603(2)	57(1)
C(11)	4066(4)	10162(3)	6268(2)	52(1)
C(12)	3276(4)	8951(3)	5702(2)	44(1)
C(13)	1109(4)	8292(3)	5437(2)	38(1)

Atom	X	Y	Z	U(eq)
C(14)	1017(4)	6854(3)	1718(2)	49(1)
C(15)	-955(4)	6563(3)	1139(2)	44(1)
C(16)	-1580(5)	7977(3)	1016(2)	52(1)
C(17)	-3302(6)	7807(4)	352(2)	65(1)

**Tabelle 5.8** Bindungslängen [Å] für Verbindung 7.

Atom	Länge	Atom	Länge
S(1)-O(2)	1.407(2)	N(5)-C(8)	1.359(3)
S(1)-O(1)	1.414(2)	N(6)-C(7)	1.308(3)
S(1)-N(1)	1.592(2)	N(6)-C(13)	1.350(3)
S(1)-C(14)	1.869(3)	C(1)-C(2)	1.376(4)
F(1)-C(14)	1.337(3)	C(1)-C(6)	1.398(4)
F(2)-C(14)	1.320(3)	C(2)-C(3)	1.380(4)
F(3)-C(15)	1.320(3)	C(3)-C(4)	1.361(5)
F(4)-C(15)	1.332(3)	C(4)-C(5)	1.367(4)
F(5)-C(16)	1.329(3)	C(5)-C(6)	1.399(3)
F(6)-C(16)	1.336(3)	C(8)-C(13)	1.409(3)
F(7)-C(17)	1.302(4)	C(8)-C(9)	1.411(4)
F(8)-C(17)	1.319(4)	C(9)-C(10)	1.349(4)
F(9)-C(17)	1.306(3)	C(10)-C(11)	1.407(4)
N(1)-C(1)	1.422(3)	C(11)-C(12)	1.351(4)
N(2)-N(3)	1.235(3)	C(12)-C(13)	1.408(3)
N(2)-C(6)	1.408(3)	C(14)-C(15)	1.510(4)
N(3)-C(7)	1.416(3)	C(15)-C(16)	1.538(4)
N(4)-N(5)	1.298(3)	C(16)-C(17)	1.497(5)
N(4)-C(7)	1.355(3)		

**Tabelle 5.9** Bindungswinkel [°] für Verbindung **7**.

Atom	Winkel	Atom	Winkel
O(2)-S(1)-O(1)	122.26(12)	C(12)-C(11)-C(10)	121.7(3)
O(2)-S(1)-N(1)	111.59(12)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(2)
O(1)-S(1)-N(1)	106.66(13)	N(6)-C(13)-C(12)	121.2(2)
O(2)-S(1)-C(14)	105.23(13)	N(6)-C(13)-C(8)	119.2(2)
O(1)-S(1)-C(14)	102.51(11)	C(12)-C(13)-C(8)	119.6(2)
N(1)-S(1)-C(14)	107.38(12)	F(2)-C(14)-F(1)	107.4(2)
C(1)-N(1)-S(1)	124.6(2)	F(2)-C(14)-C(15)	110.1(2)
N(3)-N(2)-C(6)	115.00(19)	F(1)-C(14)-C(15)	108.4(2)
N(2)-N(3)-C(7)	113.43(18)	F(2)-C(14)-S(1)	107.7(2)
N(5)-N(4)-C(7)	118.5(2)	F(1)-C(14)-S(1)	104.90(18)
N(4)-N(5)-C(8)	118.7(2)	C(15)-C(14)-S(1)	117.78(16)
C(7)-N(6)-C(13)	115.30(19)	F(3)-C(15)-F(4)	107.9(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.5(2)	F(3)-C(15)-C(14)	109.2(2)
C(2)-C(1)-N(1)	121.7(2)	F(4)-C(15)-C(14)	108.6(2)
C(6)-C(1)-N(1)	118.8(2)	F(3)-C(15)-C(16)	107.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.2(3)	F(4)-C(15)-C(16)	107.2(2)
C(4)-C(3)-C(2)	121.7(3)	C(14)-C(15)-C(16)	116.2(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.1(3)	F(5)-C(16)-F(6)	106.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(3)	F(5)-C(16)-C(17)	107.6(3)
C(1)-C(6)-C(5)	119.8(2)	F(6)-C(16)-C(17)	106.7(3)
C(1)-C(6)-N(2)	116.75(19)	F(5)-C(16)-C(15)	109.0(2)
C(5)-C(6)-N(2)	123.4(2)	F(6)-C(16)-C(15)	108.9(2)
N(6)-C(7)-N(4)	127.2(2)	C(17)-C(16)-C(15)	117.6(2)
N(6)-C(7)-N(3)	121.9(2)	F(7)-C(17)-F(9)	107.0(3)
N(4)-C(7)-N(3)	110.8(2)	F(7)-C(17)-F(8)	107.7(3)
N(5)-C(8)-C(13)	121.0(2)	F(9)-C(17)-F(8)	107.5(3)
N(5)-C(8)-C(9)	119.2(2)	F(7)-C(17)-C(16)	112.1(3)
C(13)-C(8)-C(9)	119.8(2)	F(9)-C(17)-C(16)	111.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.3(3)	F(8)-C(17)-C(16)	110.5(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(3)		

## 5.4 Kristallstrukturdaten Verbindung 24

Formel	$C_{13}H_{12}N_4$
Formelmass [g/mol]	224,27
Temperatur	220 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Einheitszelle	$a = 10,3723(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 97,28(3)^\circ$ $b = 10,534(2) \text{ \AA}$ $\beta = 107,83(2)^\circ$ $c = 10,816(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 103,19(2)^\circ$
Zellvolumen	1070,4(4) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,392 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,088 mm <sup>-1</sup>
F(000)	472
Kristallabmessungen	0,66 x 0,52 x 0,34 mm
Messbereich	$2,39^\circ \leq \theta \leq 25,98^\circ$
Bereich der Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	11619
Unabhängige Reflexe	3820 [ $R_{\text{int}} = 0,0549$ ]
Vollständigkeit zu $\Theta = 25,98^\circ$	91,0 %
Absorptionskorrektur	keine
Methoden der Strukturverfeinerung	kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an $F^2$
Daten/ Restraints/ Parameter	3820 / 0 / 403
Goof	0,929
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0709, wR_2 = 0,1792$
R-Werte (alle Werte)	$R_1 = 0,1107, wR_2 = 0,1947$
Größte und kleinste Restelektronendichte	0,485 und -0,215 e/Å <sup>3</sup>

**Tabelle 5.10** Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung **24**.

Atom	X	Y	Z	U(eq)
N(1)	0.1799(3)	0.4320(2)	0.4733(2)	49(1)
N(2)	0.2665(3)	0.4172(2)	0.4088(2)	46(1)
N(3)	0.3788(3)	0.2827(2)	0.5428(3)	52(1)
N(4)	0.4409(3)	0.3490(3)	0.3597(3)	54(1)
N(5)	-0.0327(3)	0.9258(3)	0.6733(3)	50(1)
N(6)	-0.0935(3)	0.9169(2)	0.7642(2)	46(1)
N(7)	0.0406(3)	0.7862(2)	0.8811(3)	52(1)
N(8)	-0.1398(3)	0.8544(3)	0.9431(3)	53(1)
C(1)	0.1905(4)	0.3692(3)	0.5737(3)	47(1)
C(2)	0.1010(4)	0.3791(3)	0.6483(3)	56(1)
C(3)	0.1071(4)	0.3152(4)	0.7502(3)	61(1)
C(4)	0.2028(4)	0.2370(4)	0.7823(4)	60(1)
C(5)	0.2893(4)	0.2261(3)	0.7142(3)	56(1)
C(6)	0.2893(4)	0.2932(3)	0.6082(3)	47(1)
C(7)	0.3702(4)	0.3455(3)	0.4434(3)	48(1)
C(8)	0.3826(4)	0.4211(3)	0.2726(3)	52(1)
C(9)	0.4223(5)	0.4465(4)	0.1559(4)	56(1)
C(10)	0.3568(5)	0.5522(4)	0.0986(4)	65(1)
C(11)	0.2044(4)	0.5286(4)	0.0893(4)	65(1)
C(12)	0.1889(5)	0.5384(4)	0.2243(4)	58(1)
C(13)	0.2774(4)	0.4630(3)	0.3006(3)	48(1)
C(14)	0.0676(4)	0.8650(3)	0.6866(3)	47(1)
C(15)	0.1372(4)	0.8689(3)	0.5930(4)	58(1)
C(16)	0.2359(4)	0.8030(4)	0.5992(4)	61(1)
C(17)	0.2746(4)	0.7336(3)	0.7034(4)	58(1)
C(18)	0.2100(4)	0.7289(3)	0.7939(4)	55(1)
C(19)	0.1046(4)	0.7928(3)	0.7902(3)	47(1)
C(20)	-0.0581(4)	0.8476(3)	0.8705(3)	47(1)
C(21)	-0.2269(4)	0.9253(3)	0.8836(3)	51(1)
C(22)	-0.3418(5)	0.9539(4)	0.9248(4)	61(1)
C(23)	-0.3917(6)	1.0623(5)	0.8573(4)	73(1)
C(24)	-0.4114(5)	1.0370(5)	0.7114(4)	71(1)

Atom	X	Y	Z	U(eq)
C(25)	-0.2762(4)	1.0386(4)	0.6857(4)	58(1)
C(26)	-0.2002(4)	0.9648(3)	0.7752(3)	49(1)

**Tabelle 5.11** Bindungslängen [Å] für Verbindung **24**.

Atom	Länge	Atom	Länge
N(1)-N(2)	1.319(4)	C(4)-C(5)	1.338(6)
N(1)-C(1)	1.331(4)	C(5)-C(6)	1.422(5)
N(2)-C(13)	1.347(4)	C(8)-C(13)	1.366(5)
N(2)-C(7)	1.436(4)	C(8)-C(9)	1.479(5)
N(3)-C(7)	1.323(4)	C(9)-C(10)	1.533(5)
N(3)-C(6)	1.342(4)	C(10)-C(11)	1.512(6)
N(4)-C(7)	1.326(4)	C(11)-C(12)	1.510(5)
N(4)-C(8)	1.369(4)	C(12)-C(13)	1.479(5)
N(5)-N(6)	1.322(4)	C(14)-C(15)	1.412(5)
N(5)-C(14)	1.323(4)	C(14)-C(19)	1.437(4)
N(6)-C(26)	1.347(4)	C(15)-C(16)	1.352(5)
N(6)-C(20)	1.438(4)	C(16)-C(17)	1.425(5)
N(7)-C(20)	1.315(4)	C(17)-C(18)	1.345(5)
N(7)-C(19)	1.345(4)	C(18)-C(19)	1.402(5)
N(8)-C(20)	1.327(4)	C(21)-C(26)	1.376(5)
N(8)-C(21)	1.364(4)	C(21)-C(22)	1.472(5)
C(1)-C(2)	1.416(5)	C(22)-C(23)	1.534(5)
C(1)-C(6)	1.430(4)	C(23)-C(24)	1.508(6)
C(2)-C(3)	1.355(5)	C(24)-C(25)	1.508(6)
C(3)-C(4)	1.421(5)	C(25)-C(26)	1.472(5)

**Tabelle 5.12** Bindungswinkel [°] für Verbindung **24**.

Atom	Winkel	Atom	Winkel
N(2)-N(1)-C(1)	114.5(3)	C(11)-C(10)-C(9)	112.7(3)
N(1)-N(2)-C(13)	128.8(3)	C(12)-C(11)-C(10)	112.1(4)
N(1)-N(2)-C(7)	124.9(3)	C(13)-C(12)-C(11)	108.0(3)
C(13)-N(2)-C(7)	106.3(3)	N(2)-C(13)-C(8)	106.1(3)
C(7)-N(3)-C(6)	116.6(3)	N(2)-C(13)-C(12)	126.8(3)
C(7)-N(4)-C(8)	104.4(3)	C(8)-C(13)-C(12)	127.1(3)
N(6)-N(5)-C(14)	114.6(3)	N(5)-C(14)-C(15)	118.2(3)
N(5)-N(6)-C(26)	128.6(3)	N(5)-C(14)-C(19)	122.3(3)
N(5)-N(6)-C(20)	124.8(3)	C(15)-C(14)-C(19)	119.5(3)
C(26)-N(6)-C(20)	106.5(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(4)
C(20)-N(7)-C(19)	117.1(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.3(4)
C(20)-N(8)-C(21)	104.6(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.5(4)
N(1)-C(1)-C(2)	118.4(3)	C(17)-C(18)-C(19)	121.5(3)
N(1)-C(1)-C(6)	122.1(3)	N(7)-C(19)-C(18)	120.6(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.5(3)	N(7)-C(19)-C(14)	121.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(3)	C(18)-C(19)-C(14)	118.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(4)	N(7)-C(20)-N(8)	129.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(4)	N(7)-C(20)-N(6)	119.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(4)	N(8)-C(20)-N(6)	110.3(3)
N(3)-C(6)-C(5)	120.1(3)	N(8)-C(21)-C(26)	112.8(3)
N(3)-C(6)-C(1)	122.1(3)	N(8)-C(21)-C(22)	125.0(3)
C(5)-C(6)-C(1)	117.8(3)	C(26)-C(21)-C(22)	122.1(3)
N(3)-C(7)-N(4)	129.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	109.4(3)
N(3)-C(7)-N(2)	119.8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	112.5(3)
N(4)-C(7)-N(2)	110.5(3)	C(23)-C(24)-C(25)	113.0(4)
C(13)-C(8)-N(4)	112.8(3)	C(26)-C(25)-C(24)	108.1(3)
C(13)-C(8)-C(9)	122.5(3)	N(6)-C(26)-C(21)	105.7(3)
N(4)-C(8)-C(9)	124.6(3)	N(6)-C(26)-C(25)	126.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)	109.4(3)	C(21)-C(26)-C(25)	127.5(3)

## 5.5 Kristallstrukturdaten Verbindung 31

Formel	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S
Formelmass [g/mol]	315,35
Temperatur	293 (2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P21/c
Einheitszelle	a = 15,5374(15) Å    α = 90° b = 6,1954(4) Å    β = 114,090(7)° c = 15,6845(15) Å    γ = 90°
Zellvolumen	1378,3(2) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,520 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0,251 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656
Kristallabmessungen	0,5 x 0,3 x 0,25 mm
Messbereich	3,58° ≤ θ ≤ 29,20°
Bereich der Indizes	-21 ≤ h ≤ 21, -8 ≤ k ≤ 8, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	24649
Unabhängige Reflexe	3720 [R <sub>int</sub> = 0,1161]
Vollständigkeit zu Theta=29,20	91,4 %
Absorptionskorrektur	keine
Methoden der Strukturverfeinerung	kleinste Quadrateverfeinerung (Vollmatrix) an F <sup>2</sup>
Daten/ Restraints/ Parameter	3720 / 0 / 251
Goof	1,114
R-Werte [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0423, wR <sub>2</sub> = 0,1076
R-Werte (alle Werte)	R <sub>1</sub> = 0,0482, wR <sub>2</sub> = 0,1113
Größte und kleinste Restelektronendichte	0,459 und -0,506 e/Å <sup>3</sup>

**Tabelle 5.13** Atomkoordinaten und thermische Parameter für Verbindung **31**

Atom	X	Y	Z	U(eq)
C(1)	2059(1)	3227(3)	6455(1)	27(1)
C(2)	2016(1)	1728(3)	7088(1)	33(1)
C(3)	1328(1)	1802(3)	7458(1)	33(1)
C(4)	652(1)	3383(3)	7199(1)	29(1)
C(5)	688(1)	4919(2)	6559(1)	22(1)
C(6)	1377(1)	4851(2)	6203(1)	20(1)
N(7)	104(1)	6668(2)	6177(1)	27(1)
N(8)	390(1)	7664(2)	5621(1)	26(1)
N(9)	1170(1)	6615(2)	5616(1)	21(1)
C(10)	1599(1)	7401(2)	5037(1)	21(1)
N(11)	1215(1)	9176(2)	4574(1)	29(1)
N(12)	2311(1)	6254(2)	5053(1)	22(1)
S(13)	2919(1)	7019(1)	4461(1)	21(1)
O(14)	2359(1)	8372(2)	3678(1)	30(1)
O(15)	3319(1)	5099(2)	4265(1)	27(1)
C(16)	3835(1)	8571(2)	5270(1)	20(1)
C(17)	4736(1)	7703(2)	5702(1)	23(1)
C(18)	5447(1)	8922(3)	6359(1)	25(1)
C(19)	5269(1)	10987(2)	6607(1)	25(1)
C(20)	4361(1)	11833(2)	6148(1)	27(1)
C(21)	3647(1)	10662(2)	5475(1)	25(1)
C(22)	6033(1)	12276(3)	7337(1)	32(1)

**Tabelle 5.14** Bindungslängen [Å] für Verbindung **31**

Atom	Länge	Atom	Länge
C(1)-C(2)	1.381(2)	C(10)-N(11)	1.3191(19)
C(1)-C(6)	1.396(2)	N(12)-S(13)	1.6413(12)
C(2)-C(3)	1.410(2)	S(13)-O(15)	1.4330(11)
C(3)-C(4)	1.370(2)	S(13)-O(14)	1.4470(11)
C(4)-C(5)	1.401(2)	S(13)-C(16)	1.7575(15)
C(5)-N(7)	1.3829(19)	C(16)-C(17)	1.3902(19)
C(5)-C(6)	1.3957(18)	C(16)-C(21)	1.3938(19)

Atom	Länge	Atom	Länge
C(6)-N(9)	1.3793(18)	C(17)-C(18)	1.387(2)
N(7)-N(8)	1.2864(18)	C(18)-C(19)	1.398(2)
N(8)-N(9)	1.3781(16)	C(19)-C(20)	1.398(2)
N(9)-C(10)	1.4151(17)	C(19)-C(22)	1.499(2)
C(10)-N(12)	1.3058(18)	C(20)-C(21)	1.384(2)

**Tabelle 5.15** Bindungswinkel [°] für Verbindung **31**

Atom	Winkel	Atom	Winkel
C(2)-C(1)-C(6)	115.75(14)	C(10)-N(12)-S(13)	120.64(10)
C(1)-C(2)-C(3)	122.79(15)	O(15)-S(13)-O(14)	117.55(7)
C(4)-C(3)-C(2)	121.25(15)	O(15)-S(13)-N(12)	106.38(6)
C(3)-C(4)-C(5)	116.64(14)	O(14)-S(13)-N(12)	111.23(6)
N(7)-C(5)-C(6)	108.99(12)	O(15)-S(13)-C(16)	108.30(7)
N(7)-C(5)-C(4)	129.16(13)	O(14)-S(13)-C(16)	108.96(7)
C(6)-C(5)-C(4)	121.85(13)	N(12)-S(13)-C(16)	103.46(6)
N(9)-C(6)-C(5)	103.57(12)	C(17)-C(16)-C(21)	120.74(14)
N(9)-C(6)-C(1)	134.71(13)	C(17)-C(16)-S(13)	119.86(11)
C(5)-C(6)-C(1)	121.71(13)	C(21)-C(16)-S(13)	119.40(11)
N(8)-N(7)-C(5)	108.79(12)	C(18)-C(17)-C(16)	119.31(13)
N(7)-N(8)-N(9)	109.00(12)	C(17)-C(18)-C(19)	121.10(14)
N(8)-N(9)-C(6)	109.64(11)	C(20)-C(19)-C(18)	118.26(14)
N(8)-N(9)-C(10)	119.18(12)	C(20)-C(19)-C(22)	120.77(14)
C(6)-N(9)-C(10)	131.15(12)	C(18)-C(19)-C(22)	120.97(14)
N(12)-C(10)-N(11)	130.83(13)	C(21)-C(20)-C(19)	121.47(13)
N(12)-C(10)-N(9)	114.69(12)	C(20)-C(21)-C(16)	119.03(14)
N(11)-C(10)-N(9)	114.48(12)		

## 5.6 Bezifferung der Verbindungen

- 1** 1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol  
**2a** 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen  
**2b** 1-(1-Phenylethenyl)-pyrrolidin  
**2c** 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylen-1*H*-indol  
**2d** 2-Methylen-pyrrolidin  
**2e** 3-(1-Pyrrolidinyl)-2-butensäureethylester  
**2f** *N,N*-Diethyl-1,3-butadien-1-amin  
**2g** *N*-Ethinyl-*N*-methyl-benzolamin  
**3a** Nonafluor-*N*-[2-[(1*E*)-2-[2-(1-pyrrolidinyl)-1-cyclohexen-1-yl]diazenyl]phenyl]-1-butansulfonamid  
**3b** Nonafluor-*N*-[2-[(1*E*)-2-[2-phenyl-2-(1-pyridinyl)ethenyl]diazenyl]phenyl]-1-butansulfonamid  
**3c** *N*-[2-[(1*E*)-2-[(*E*)-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2*H*-indol-2-ylidene)methyl]diazenyl]phenyl]-nonafluor-1-butansulfonamid  
**3d** Nonafluor-*N*-[2-[(1*E*)-2-(2-pyrrolidinylidenemethyl)diazenyl]phenyl]-1-butansulfonamid  
**3e** 2-[(1*E*)-2-[2[[[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]phenyl]diazenyl]-3-(1-pyrrolidinyl)-2-butensäure-ethylester  
**3f** *N*-Ethyl-*N*-[4-[1-[2-[[[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]phenyl]-4(1*H*)-pyridazinylidene]-2-buten-1-ylidene]-ethanaminium, inneres Salz  
**4a** 1-[(Trimethylsilyl)oxy]cyclohexen  
**4b** Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]silan  
**4c** 2-[(Trimethylsilyl)oxy]styrol  
**4d** 1,2-Dihydro-4-[(trimethylsilyl)oxy]naphthalen  
**4e** Trimethyl[[[(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl]oxy]silan  
**4f** (1-Buten-1-yloxy)trimethylsilan  
**5a** (*Z*)-Nonafluor-*N*-[2-[2-(2-oxocyclohexyliden)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid  
**5b** (*Z*)-Nonafluor-*N*-[2-[2-(2-oxopropyliden)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid  
**5c** (*Z*)-Nonafluor-*N*-[2-[2-(2-oxo-2phenylethyliden)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid

- 5d** (Z)-Nonafluor[2-[2-(1-oxo-3,4-dihydronaphthalen-2-ylidene)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid
- 5e** (1S,4R)-(E)-Nonafluor-N-[2-[2-(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-ylidene)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid
- 5e'** (1S,4R)-(Z)-Nonafluor-N-[2-[2-(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-ylidene)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid
- 5f** (Z)-Nonafluor-N-[2-[2-[1-oxobutan-2-ylidene)hydrazinyl]phenyl]butan-1-sulfonamid
- 6b** N,N-[2,2'-(1E,1'E)-(2-Hydroxyprop-1-en-1,1-diyl)-bis(diazenyl-2,1-diyl)bis(2,1-phenylen)]bis(nonafluorbutan-1-sulfonamid)
- 6c** N,N-[2,2'-(1E,1'E)-(2-Hydroxy-2-phenylethen-1,1-diyl)bis(diazenyl-2,1-diyl)bis(2,1-phenylen)]bis(nonafluorbutan-1-sulfonamid)
- 7** (E)-3-((2-(Perfluorbutylsulfonyl)phenyl)diazenyl)-benzo[e][1,2,4]triazin
- 8** 4-(Nonafluorbutyl-1-sulfonyl)-3,4-dihydro-benzo[1,2,4]triazin
- 9** Benzo[1,2,4]triazin
- 10** Nonafluorbutyl-1-sulfonsäure(2-azido-phenyl)-amid
- 11** Nonafluorbutan-1-sulfonsäure[2-(4-phenyl-[1,2,3]triazol-1-yl)-phenyl]-amid
- 12a** Dimethylsulfoniummethylid
- 12b** Dimethylsulfoxoniummethylid
- 12c** Benzylmagnesiumbromid
- 12d** Butylmagnesiumbromid
- 12e** Chloramin T (Trihydrat)
- 12f** *tert.*Butylisocyanid
- 12g** Kupfer/Lithium-phenylacetylen
- 12h** Natriumacetylid
- 12i** 1-(Trimethylsilyl)-2-phenylacetylen
- 12j** Trimethylsilylisothiocyanat
- 12k** Trimethylsilylcyanid
- 12l** Trimethylsilylisocyanat
- 12m** 1-Trimethylsilyl-1H-benzotriazol
- 12n** Trimethylsilylacetonitril

<b>12o</b>	<i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)carbodiimid
<b>13</b>	1-Nitro-1 <i>H</i> -benzotriazol
<b>14a</b>	Phenol
<b>14b</b>	2,6-Dimethylphenol
<b>14c</b>	<i>para</i> -Methoxyhydrochinon
<b>14d</b>	3-Chlorphenol
<b>14e</b>	1-Naphthol
<b>14f</b>	2-Naphthol
<b>15a</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((2-Hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>15b</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((4-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>15c</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((2-Hydroxy-5-methoxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>15d</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((4-Chlor-2-hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>15e</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((1-Hydroxynaphthalen-2-yl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>15f</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((2-Hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>16a</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((4-Hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>16d</b>	( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-((2-Chlor-4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenyl)nitramid
<b>17a</b>	Acetylaceton
<b>17b</b>	Methylacetoacetat
<b>17c</b>	Malonsäuredimethylester
<b>17d</b>	1,3-Cyclohexandion
<b>17e</b>	Meldrumsäure
<b>17f</b>	Cyanessigsäureethylester
<b>18a</b>	<i>N</i> -(2-(2-(2,4-Dioxopentan-3-yliden)hydrazinyl)phenyl)nitramid
<b>18b</b>	( <i>E</i> )-Methyl-2-(2(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono-3-oxobutanoat
<b>18b'</b>	( <i>Z</i> )-Methyl-2-(2(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono-3-oxobutanoat
<b>18c</b>	Dimethyl-2-(2-(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono)malonat
<b>18d</b>	<i>N</i> -(2-(2-(2,6-Dioxocyclohexyliden)hydrazinyl)phenyl)nitramid
<b>18e</b>	<i>N</i> -(2-(2-(2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-yliden)hydrazinyl)-phenyl)nitramid
<b>18f</b>	( <i>Z</i> )-Ethyl-2-cyano-2-(2-(2-(nitroamino)phenyl)hydrazono)acetat
<b>19</b>	1-Nitro-(2-azido-phenyl)amid
<b>20</b>	1-Nitro-[2-(4-phenyl-[1,2,3]triazol-1-yl)-phenyl]amid
<b>21</b>	3-Amino-[1,2,4]benzotriazin
<b>22a</b>	1-[(Trimethylsilyl)oxy]-cyclohexen

<b>22b</b>	Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]-silan
<b>22c</b>	9-Vinylcarbazol
<b>22d</b>	1-Pyrrolidino-1-cyclohexen
<b>22e</b>	Dimethylsulfoniummethylid
<b>22f</b>	Dimethylsulfoxoniummethylid
<b>22g</b>	Chloramin T (Trihydrat)
<b>22h</b>	Diazomethan
<b>22i</b>	Lithium-phenylacetylen
<b>22j</b>	Trimethylsilylisothiocyant
<b>22k</b>	Trimethylsilylisocyanat
<b>22l</b>	Trimethylsilylacetonitril
<b>22m</b>	<i>N,N</i> -Bis(trimethylsilyl)carbodiimid
<b>22n</b>	1-Trimethylsilyl-1 <i>H</i> -benzotriazol
<b>23</b>	1-Cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol
<b>24</b>	1,2,3,4-Tetrahydro-dibenzo[4,5:e]imidazo[1,2-b][1,2,4]triazin
<b>25</b>	7-Nitro-1-cyano-1 <i>H</i> -benzotriazol
<b>26</b>	1,2,3,4-Tetrahydro-7-nitro-dibenzo[4,5:e]imidazo- [1,2 b][1,2,4]triazin
<b>27</b>	1,2,3,4,5-Pentahydro-cyclohepta-benzo[4,5:e]imidazo[1,2-b]- [1,2,4]triazin
<b>28</b>	1-(1 <i>H</i> -Tetrazol-5-yl)-1 <i>H</i> -benzotriazol
<b>29</b>	4-(Benzotriazol-1-yl)-1,2,3-triazol
<b>30</b>	1-Methyl-4-(benzotriazol-1-yl)-1,2,3-triazol
<b>31</b>	<i>N</i> -(Amino-benzotriazol-1-yl-methylen)-4-methyl-benzolsulfonamid
<b>32a</b>	Phenol
<b>32b</b>	1-Naphthol
<b>32c</b>	Nitromethan
<b>32d</b>	Malonsäuredimethylester
<b>32e</b>	1-[(Trimethylsilyl)oxy]-cyclohexen
<b>32f</b>	Trimethyl[(1-methylethenyl)oxy]-silan
<b>32g</b>	Trimethylsilylcyanid
<b>32h</b>	1-(Trimethylsilyl)-2-phenylacetylen
<b>32i</b>	Dimethylsulfoniummethylid
<b>32j</b>	Dimethylsulfoxoniummethylid

- 
- 32k** Benzylmagnesiumbromid  
**32l** Butylmagnesiumbromid  
**32m** Trimethylsilylisothiocyanat  
**32n** Diazoessigester  
**33** N-(2-nitrophenyl)-cyanamid  
**34** 1-Cyano-6-methyl-7-amino-1*H*-benzotriazol  
**35** 1-Cyano-4-amino-5-methyl-1*H*-benzotriazol  
**36** 4-Cyanimin-7-methy-1*H*-benzotriazol  
**37** 1-Amino-1*H*-benzotriazol  
**38** 1-Diazonium-1*H*-benzotriazol-chlorid  
**39** 1-Acetyl-1*H*-benzotriazol

## 5.7 Abkürzungen

<b>*</b>	quaternäre Kohlenstoffe	<b>m</b>	Multiplett
<b>Å</b>	Angström	<b>m (IR)</b>	mittel
<b>Abb.</b>	Abbildung	<b>m/z</b>	Masse pro Ladung
<b>abs.</b>	absolut	<b>Me</b>	Methyl
<b>arom</b>	aromatisch	<b>MeOH</b>	Methanol
<b>Bt</b>	Benzotriazol	<b>mg</b>	Milligramm
<b>bzw.</b>	beziehungsweise	<b>MHz</b>	Megahertz
<b>cm</b>	Zentimeter	<b>min.</b>	Minuten
<b>COSY</b>	Correlated Spectroscopy	<b>ml</b>	Milliliter
<b>d</b>	Dublett	<b>mm</b>	Millimeter
<b>DC</b>	Dünnschichtchromatographie	<b>mmol</b>	Millimol
<b>dd</b>	Dublett von Dublett	<b>MS</b>	Massen Spektrometrie
<b>DIPEA</b>	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin	<b>MW</b>	Mikrowelle
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	<b><i>n</i>-BuLi</b>	<i>n</i> -Butyllithium
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid	<b>Nf</b>	<i>n</i> -perfluorbutansulfonyl
<b>EE</b>	Ethylacetat	<b>nm</b>	Nanometer
<b>EI</b>	Elektronen-Ionisation	<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>Et</b>	Ethyl	<b>Np</b>	Naphthalen
<b>EtOH</b>	Ethanol	<b>olef</b>	olefinisch
<b>EWG</b>	electronwithdrawing group	<b>PE</b>	Petrolether 60-95 °C
<b>FAB</b>	Fast Atom Bombardement	<b>Ph</b>	Phenylen
<b>FVP</b>	Flash-Vacuum Pyrolyse	<b>pm</b>	Pikometer
<b>g</b>	Gramm	<b>Pn</b>	Phenol
<b>gef.</b>	gefunden	<b>ppm</b>	parts per million
<b>ger.</b>	gerechnet	<b>quant.</b>	quantitativ
<b>Goof</b>	Goodness-on-fit on F2	<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>h</b>	Stunde	<b>s</b>	Singulett
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single Quantum Coherence	<b>s (IR)</b>	stark
<b>IR</b>	Infrarot	<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>K</b>	Kelvin	<b>TBAF</b>	Tetrabutylammonium-fluorid
<b>Kap.</b>	Kapitel	<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>konz.</b>	konzentriert	<b>Tos</b>	Tosyl
<b>l</b>	Liter	<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>Lsg.</b>	Lösung	<b>ε</b>	molarer Extinktionskoeffizient
<b>M</b>	Molar	<b>μ</b>	Micro

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. R. Katritzky, Xiangfu Lan, J. Z. Yang, O. V. Denisko, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 409-548.
- [2] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4586-4593.
- [3] A. R. Katritzky, K. Manju, S. K. Singh, N. K. Meher, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2555-2581.
- [4] A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, *Aldrichim. Acta* **1998**, *31*, 35-45.
- [5] A. R. Katritzky, K. Suzuki, S. K. Singh, *ARKIVOC* **2004**, *1*, 12-35.
- [6] S. Weiss, J. Jakobs, T. Reemtsma, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7193-7199.
- [7] S. Nolte, Dissertation Universität Bielefeld **2002**.
- [8] A. R. Katritzky, Z. Wang, M. Tsikolia, C. D. Hall, M. Carman, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7653-7654.
- [9] C. Graebe, F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *291*, 16-17.
- [10] P. A. Wender, S. M. Touami, C. Alayrac, U. C. Philipp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6522-6523.
- [11] S. Haruo, H. Hiroshi, J. Mamoru, H. Hiroyuki, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1793-1797.
- [12] H. Murai, M. Torres, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1421-1422.
- [13] A. R. Katritzky, S. Rachwal, R. J. Offerman, Z. Najzarek, A. K. Yagoub, Y. Zhang, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1545-1552.
- [14] A. R. Katritzky, S. Rachwal, B. Rachwal, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6022-6029.
- [15] A. R. Katritzky, S. Rachwal, B. Rachwal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1990**, 1717-1725.
- [16] A. R. Katritzky, B. Rachwal, S. Rachwal, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2588-2596.
- [17] A. R. Katritzky, G. Yao, S. Rachwal, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 757-763.
- [18] A. R. Katritzky, C. V. Hughes, S. Rachwal, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 1579-1588.
- [19] A. R. Katritzky, Xiangfu Lan, J. N. Lam, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1431-1434.

- [20] A. R. Katritzky, M. F. Gordeev, J. V. Greenhill, P. J. Steel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1111-1117.
- [21] A. R. Katritzky, G. Zhang, J. Jiang, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7625-7630.
- [22] A. R. Katritzky, B. Rachwal, S. Rachwal, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7631-7640.
- [23] A. R. Katritzky, B. Rachwal, S. Rachwal, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3117-3126.
- [24] A. R. Katritzky, B. Yang, J. Jiang, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 246-249.
- [25] A. R. Katritzky, B. Yang, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 607-610.
- [26] X. A. Mico, T. Ziegler, L. R. Subramanian, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1424-1427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1400-1403.
- [27] X. A. Mico, R. G. Bombarelli, L. R. Subramanian, T. Ziegler, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7845-7848.
- [28] X. A. Mico, S. I. Vagin, L. R. Subramanian, T. Ziegler, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4328-4337.
- [29] A. R. Katritzky, F. B. Ji, W. Q. Fan, J. K. Gallos, J. V. Greenhill, R. W. King, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 190-195.
- [30] A. R. Katritzky, L. Khelashvili, K. N. B. Le, P. P. Mohapatra, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5805-5808.
- [31] C. L. Habraken, C. Erkelens, J. R. Melemma, P. Cohen-Fernandes, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2197-2200.
- [32] A. R. Katritzky, W. Q. Fan, J. V. Greenhill, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1299-1301.
- [33] M. S. Chan, W. E. Hunter, *Vol. United States Patent 4,299,965*, Calgon Corporation, Pittsburgh, Pa., **1981**.
- [34] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2005**, *52*, 226-232.
- [35] W. Geiger, C. Schaffner, H.-P. E. Kohler, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7186-7192.
- [36] A. R. Katritzky, A. A. A. Abdel-Fattah, K. R. Idzik, B. El-Dien M. El-Gendy, J. Soloducho, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6477-6484.
- [37] A. R. Katritzky, K. Widyan, K. Gyanda, *Synthesis* **2008**, *8*, 1201-1204.

- [38] A. R. Katritzky, L. Khelashvili, M. Ali Munawar, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9171-9173.
- [39] C. L. Harper-Wynne, N. P. M. Sacks, K. Shanton, *J. Clin. Oncol.* **2002**, *20*, 1026-1035.
- [40] K.-L. Yu, Y. Zhang, R. L. Civiello, K. F. Kadow, C. Cianci, M. Krystal, N. A. Meanwell, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 2141-2144.
- [41] J. F. Rabek, *Photostabilization of Polymers*, Elsevier, London, **1990**.
- [42] A. R. Katritzky, C. Ramsden, E. Scriven, R. Taylor, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, **2008**.
- [43] McNab Hamish, *Aldrichim. Acta* **2004**, *37*, 19-26.
- [44] M. Märky, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2129-2153.
- [45] F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *332*, 82-104.
- [46] A. Maquestiau, M. Flammang-Barbieux, R. Flammang, L. Z. Chen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 245-254.
- [47] L. K. Mehta, J. Parrick, F. Payne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1993**, 1261-1267.
- [48] J. J. Kulagowski, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1985**, 2725-2732.
- [49] A. Maquestiau, D. Beugnies, R. Flammang, A. R. Katritzky, M. Soleiman, T. Davis, J. N. Lam, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* **1988**, 1071-1075.
- [50] J. J. Kulagowski, G. Mitchell, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 650-651.
- [51] J. J. Kulagowski, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1985**, 2733-2739.
- [52] G. Mitchell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1987**, 403-412.
- [53] S. J. Barker, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1990**, 485-488.
- [54] D. A. Androsov, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1148-1152.
- [55] A. R. Katritzky, I. V. Shcherbakova, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 2031-2036.
- [56] E. D. Edstrom, W. Yuan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 323-326.
- [57] A. R. Katritzky, B. Yang, R. Abonia, B. Insuasty, *J. Chem. Res.* **1996**, 540-541.

- [58] S. J. Barker, G. B. Jones, K. R. Randles, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 953-954.
- [59] A. Molina, J. J. Vaquero, J. L. Garcia-Navio, J. Alvarez-Builla, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2673-2676.
- [60] C. Wentrup, W. D. Crow, *Tetrahedron* **1970**, 26, 3965-3981.
- [61] A. R. Katritzky, Z. Wang, H. Lang, P. J. Steel, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, 775-.
- [62] A. R. Katritzky, T. -B. Huang, O. V. Denisko, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3118-3119.
- [63] A. R. Katritzky, H. -Y. He, K. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8210-8213.
- [64] A. R. Katritzky, J. -L. Moutou, Z. Yang, *Synlett* **1995**, 99-100.
- [65] A. R. Katritzky, V. Rodriguez-Garcia, S. K. Nair, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1849-1852.
- [66] N. S. Kamal, A. Kaur, *Synth. Commun.* **2005**, 35, 2935-2937.
- [67] A. R. Katritzky, A. A. A. Abdel-Fattah, A. V. Vakulenko, H. Tao, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9191-9197.
- [68] A. R. Katritzky, G. Zhang, J. Wu, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 205-216.
- [69] A. R. Katritzky, D. A. Monteux, D. O. Tymoshenko, *Org. Lett.* **1999**, 1, 577-578.
- [70] O. Dimroth, W. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 459, 39-46.
- [71] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 15, Pergamon Press, Oxford, **1984**.
- [72] D. J. Brown, J. S. Harper, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1276-1284.
- [73] X. A. Mico, Dissertation Universität Tübingen **2006**.
- [74] M. U. Anwar, S. Tragl, T. Ziegler, L. R. Subramanian, *Synlett* **2006**, 627-629.
- [75] M. Colonna, M. Poloni, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, 118, 673-674.
- [76] R. E. Orth, S. Soedigdo, *J. Heterocycl. Chem.* **1965**, 2, 486-487.
- [77] C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 742-747.
- [78] M. A. Birkett, D. W. Knight, M. B. Mitchell, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6939-6940.
- [79] G. Himbert, M. Reglitz, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2963-2974.
- [80] G. Himbert, M. Reglitz, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2975-2984.
- [81] G. Himbert, M. Reglitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1505-1529.

- [82] P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1975-2050.
- [83] G. Stork, R. Terrell, J. Szmuszkovicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2029-2030.
- [84] G. Stork, H. Landesman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5129-5130.
- [85] G. Stork, *Pure Appl. Chem.* **1968**, 17, 383-402.
- [86] G. Stork, I. J. Borowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 313-313.
- [87] G. Stork, J. E. Dolfini, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2872-2873.
- [88] M. Uhde, M. U. Anwar, T. Ziegler, *Synth. Commun.* **2008**, 38, 881-888.
- [89] P. Simunek, V. Bertolasi, M. Peskova, V. Machacek, A. Lycka, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1217-1226.
- [90] J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 10, 2787-2793.
- [91] S. Hünig, H. Kahane, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 238-245.
- [92] T. Ziegler, M. Uhde, M. Kirchmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 31-32.
- [93] Z. Seferogul, N. Ertan, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 1035-1041.
- [94] E. Fassold, G. Häusler, P. Hohenblum, S. Scharf, Umweltbundesamt, Wien, **1999**.
- [95] H. Zollinger, *Diazo Chemistry, Vol. 1*, VCH, Weinheim, **2004**.
- [96] H. Zollinger, *Diazo Chemistry, Vol. 2*, VCH, Weinheim, **2004**.
- [97] H. Hertel, *Ullman`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [98] K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A3*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [99] F. Balszuweit, Dissertation Universität Halle/ Saale **2005**.
- [100] M. Stüber, Dissertation TU Berlin **2005**.
- [101] T. W. Biedermann, G. Schwarzenbach, *Chimia* **1948**, 2, 56-59.
- [102] B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz, *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A14*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [103] A. Natansoh, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139-4176.
- [104] A. R. Katritzky, Q.-Y. Chen, S. Rao Tala, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 2400-2404.
- [105] C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem* **2006**, 7, 868-878.
- [106] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 347-356.
- [107] J. Juodaiyte, N. Sewald, *J. Biotechnol.* **2004**, 112, 127-138.

- [108] O. Pieroni, A. Fissi, N. Angelini, F. Lenci, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 9-17.
- [109] Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft; Richtlinie 2002/61/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, Brüssel, **2002**.
- [110] *Science of Synthesis, Vol. 4*, Thieme, **2002**.
- [111] P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 1-28.
- [112] T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503-7509.
- [113] M. Uhde, T. Ziegler, *Synthesis* **2009**, *7*, 1190-1194.
- [114] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990-1010; (*Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 938-955).
- [115] T. B. Phan, M. Breugst, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3869-3874; (*Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3954-3959).
- [116] H. Mayr, A. R. Ofial, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 871-877.
- [117] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 57-66.
- [118] E. Nakamura, M. Shimizu, I. Kuwajima, J. Sakata, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 932-945.
- [119] R. J. P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 999-1009.
- [120] H. C. Yao, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2959-2963.
- [121] H. Lachance, M. St-Onge, D. G. Hall, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4180-4183.
- [122] G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259-261.
- [123] R. Benassi, F. Taddei, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1629-1632.
- [124] R. Benassi, A. Benedetti, F. Taddei, R. Cappelletti, D. Nardi, A. Tajana, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *20*, 26-30.
- [125] G. Palla, G. Predieri, P. Domiano, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3649-3654.
- [126] L.-M. Wu, H.-B. Teng, X.-B. Ke, W.-J. Xu, J.-T. Su, S.-C. Liang, X.-M. Hu, *Chem. & Biodiversity* **2007**, *4*, 2198-2209.
- [127] R. Knorr, F. Ruf, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4486-4495.
- [128] M. Dumic, D. Kuruncev, K. Kovacevic, L. Polak, D. Kolbah, *Houben-Weyl, Vol. X/1*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1971**.
- [129] J. W. Wiench, W. Schilf, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **1999**, *510*, 1-5.

- [130] J. Buckingham, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1969**, *23*, 37-56.
- [131] F. R. Japp, F. Klingmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, *247*, 190-225.
- [132] L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 86-108.
- [133] H. Milon, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2487-2488.
- [134] D. J. Cram, M. R. V. Sahyun, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1734-1735.
- [135] T. Ulven, P. H. T. Carlsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3971-3972.
- [136] W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735-4740.
- [137] R. H. Shapiro, *Organic Reactions.* **1976**, *23*, 405-507.
- [138] A. Job, C. F. Janeck, W. Bettray, R. Peters, D. Enders, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2253-2329.
- [139] J. L. Vicario, A. Job, M. Wolberg, M. Müller, D. Enders, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1023-1026.
- [140] E. Fischer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1878**, *190*, 67-183.
- [141] E. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* **1884**, *17*, 572-578.
- [142] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2001**.
- [143] B. Robinson, *The Fischer Indole Synthesis* Wiley, New York, **1982**.
- [144] S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10251-10263.
- [145] M. Kocevar, D. Kolman, H. Krajnc, S. Polanc, B. Porovne, B. Stanovnik, M. Tisler, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 725-729.
- [146] N. P. Dubash, N. K. Mangu, A. Satyam, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 1791-1799.
- [147] J. E. Ancel, L. El Kaim, A. Gadras, L. Grimaud, N. K. Jana, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8319-8321.
- [148] S. Rollas, S. G. Kücükgül, *Molecules* **2007**, *12*, 1910-1939.
- [149] D. B. Lovejoy, D. R. Richardson, *Blood* **2002**, *100*, 666-676.
- [150] A. Walcourt, M. Loyevsky, D. B. Lovejoy, V. R. Gordeuk, D. R. Richardson, *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2004**, *36*, 401-407.
- [151] N. Ergenc, N. S. Günay, R. Demirdamar, *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, *33*, 143-148.

- [152] A. R. Todeschini, A. L. P. de Miranda, K. C. M. da Silva, S. C. Parrini, E. J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, *33*, 189-199.
- [153] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76; (*Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80).
- [154] A. S. Özen, P. Doruker, V. Aviyente, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13506-13514.
- [155] L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3513-3560.
- [156] J. A. McLeverty, T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 9, Elsevier Science, **2003**.
- [157] H. Jaggi, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 580-592.
- [158] T. Shioiri, T. Aoyama, S. Mori, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 1-7.
- [159] *Science of Synthesis*, Vol. 11, Thieme, **2004**.
- [160] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, *Comprehensive Heterocycle Chemistry II*, Vol. 6, Pergamon, Oxford, **1996**.
- [161] T. Nagamatsu, J. Ma, S. Akiba, *Nucleic Acids Symp. Ser.* **2008**, *52*, 561-562.
- [162] *Science of Synthesis*, Vol. 13, Thieme, **2004**.
- [163] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, *Comprehensive Heterocycle Chemistry II*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, **1996**.
- [164] J. D. Roberts, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 273-278.
- [165] R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914-2927.
- [166] R. N. Butler, S. Collier, A. F. M. Fleming, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 801-803.
- [167] I. Ugi, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 1801-1803.
- [168] R. N. Butler, A. Fox, S. Collier, L. A. Burke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 2243-2248.
- [169] I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531-537.
- [170] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 242-244; (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 230-232).
- [171] J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *16*, 910-911.
- [172] K. F. Ferris, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8302-8303.

- [173] S. A. Perera, A. Gregusova, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 3197-3201.
- [174] R. N. Butler, J. C. Stephens, L. A. Burke, *Chem. Commun.* **2003**, 1016-1017.
- [175] R. N. Butler, J. M. Hanniffy, J. C. Stephens, L. A. Burke, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1354-1364.
- [176] P. J. Mackert, K. Hafner, N. Nimmerfroeh, K. Banert, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1479-1488.
- [177] D. L. Lipilin, P. A. Belyakov, Y. A. Strelenko, A. M. Churakov, O. Y. Smirnov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3821-3826.
- [178] N. Pietrzik, C. Schips, T. Ziegler, *Synthesis* **2008**, 519-526.
- [179] C. W. Tornoe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064.
- [180] R. Kreher, H. Wißmann, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3097-3099.
- [181] T. Kaihoh, T. Itoh, K. Yamaguchi, A. Ohsawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1608-1609.
- [182] A. Y. Tyurin, A. M. Churakov, Y. A. Strelenko, M. O. Ratnikov, V. A. Tartakovsky, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, 55, 1648-1653.
- [183] A. Y. Tyurin, A. M. Churakov, Y. A. Strelenko, V. A. Tartakovsky, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, 57, 193-196.
- [184] M. Mandado, N. Otero, R. A. Mosquera, *Tetrahedron* **2006**, 62, 12204-12210.
- [185] A. M. Churakov, V. A. Tartakovsky, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2601-216.
- [186] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, *Comprehensive Heterocycle Chemistry II, Vol. 6*, Pergamon, Oxford, **1996**.
- [187] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353-1364.
- [188] *Science of Synthesis, Vol. 7*, Thieme, **2004**.
- [189] T. Ando, S. Minakata, I. Ryu, M. Komatsu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 309-312.
- [190] M. R. Fructos, S. Trofimenko, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11784-11791.
- [191] L. Hoesch, *Chem. Unserer Zeit* **1976**, 10, 54-61.

- [192] V. V. Tumanov, A. A. Tishkov, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3563-3566; (*Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3633-3636).
- [193] R. Ketari, A. Foucaud, *Synthesis* **1982**, 844-846.
- [194] T. Kaiya, K. Nakamaru, M. Tanaka, N. Miyata, K. Kohda, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *5*, 570-576.
- [195] C. L. Habraken, P. Cohen-Fernandes, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3084-3086.
- [196] L. A. Aslanov, K. A. Paseshnichenko, A. V. Yatsenko, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, o497.
- [197] J. V. Jollimore, M. Vacheresse, K. Vaughan, D. L. Hooper, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 254-262.
- [198] G. O. Dudek, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2691-2696.
- [199] N. M. D. Brown, D. C. Nonhebel, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5655-5664.
- [200] D. C. Nonhebel, A. Mitchell, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2013-2019.
- [201] D. S. Brown, J. V. Jollimore, M. P. Merrin, K. Vaughan, D. L. Hooper, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 169-175.
- [202] T. El-Shihi, R. Herrmann, *Z. Naturforsch., B* **1986**, *41B*, 132-133.
- [203] *Science of Synthesis, Vol. 19*, Thieme, **2004**.
- [204] A. A. Korkin, J. Leszczynski, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19840-19846.
- [205] M. Boyd, M. P. Hay, P. D. W. Boyd, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 948-954.
- [206] J. Gauthier, J. S. Duceppe, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 1081-1086.
- [207] A. F. Pozharskii, I. M. Nanavyan, V. V. Kuz'menko, *Mendeleev Commun.* **1992**, *2*, 33-35.
- [208] T. Fuchs, G. Chowdhury, C. L. Barnes, K. S. Gates, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 107-114.
- [209] V. Junnotula, U. Sarkar, S. Sinha, K. S. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1015-1024.
- [210] T. V. Hughes, S. D. Hammond, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 401-402.
- [211] A. R. Katritzky, R. Akue-Gedu, A. V. Vakulenko, *ARKIVOC* **2007**, *iii*, 5-12.

- [212] A. R. Katritzky, J. Z. Brzezinski, J. N. Lam, *Rev. Roum. Chim.* **1991**, *36*, 573-580.
- [213] T. V. Hughes, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 313-315.
- [214] F. Dehmel, M. Abarbri, P. Knochel, *Synlett* **2000**, *3*, 345-346.
- [215] U. Drechsler, D. J. Sandman, B. M. Foxman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* **2001**, 581-584.
- [216] M. E. Hermes, F. D. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4760-4764.
- [217] A. Hetzheim, H. Pusch, H. Beyer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3533-3542.
- [218] M. Bettati *et al.*, , *Vol. US 2004/0023964 A1*, United States, **2004**.
- [219] B. T. Keen, D. K. Krass, W. W. Paudler, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 807-811.
- [220] A. Rykowski, H. C. van der Plas, C. H. Stam, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 274-276.
- [221] I. W. Sinclair, G. R. Proctor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **1975**, *23*, 2485-2488.
- [222] Z. P. Demko, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945-7950.
- [223] F. Himo, Z. P. Demko, L. Noodleman, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9983-9987.
- [224] V. V. Vishyakov, P. P. Purygin, I. A. Potapova, S. V. Pankov, *Vestnik Samarskogo Gosudarstvennogo Universiteta, Estestvennonauchnaya Seriya* **2004**, *4*, 132-137.
- [225] H. Singh, A. S. Chawla, V. K. Kapoor, D. Paul, R. K. Malhotra, *Prog. Med. Chem.* **1980**, *17*, 151-183.
- [226] T. M. Klapötke, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 645-648.
- [227] H. Zhao, Z.-R. Qu, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 84-100.
- [228] P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 507-539.
- [229] S. Danoun, G. Baziard-Mouysset, J.-L. Stigliani, G. Commenges, A. Carpy, M. Payard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 943-951.
- [230] R. Huisgen, A. Mitra, J. R. Moran, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 159-169.
- [231] G. Mouysset, G. Grassy, M. Payard, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 1167-1171.

- [232] F. M. Dean, R. S. Johnsen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 224-230.
- [233] K. T. Finley, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, **1980**.
- [234] G. Biagi, I. Giorgi, O. Livi, V. Scartoni, S. Velo, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1847-1853.
- [235] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51-68.
- [236] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1249-1262.
- [237] M. V. Gil, M. J. Arevalo, O. Lopez, *Synthesis* **2007**, 11, 1589-1620.
- [238] *Science of Synthesis, Vol. 13*, Thieme, **2004**.
- [239] D. P. Albone, S. Challenger, A. M. Derrick, S. M. Fillery, J. L. Irwin, C. M. Parsons, H. Takada, P. C. Taylor, D. J. Wilson, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 107-111.
- [240] B. M. Chanda, R. Vyas, a. V. Bedekar, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 30-34.
- [241] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [242] W.A. Skinner, *J. Med. & Pharmaceut. Chem.* **1960**, 2, 299-333.
- [243] C. Dell'Erba, M. Novi, G. Petrillo, C. Tavani, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2125-2136.
- [244] D. W. Knight, P. B. Little, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2343-2355.
- [245] A. R. Katritzky, C. Cai, S. K. Singh, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3375-3380.
- [246] A. R. Katritzky, Z. Wang, S. Slavov, M. Tsikolia, D. Dobchev, N. G. Akhmedov, C. D. Hall, U. R. Bernier, G. G. Clark, K. J. Linthicum, *PNAS* **2008**, 105, 7359-7364.
- [247] A. R. Katritzky, O. V. Denisko, Y. Fang, L. Zhang, Z. Wang, *ARKIVOC* **2001**, xi, 41-48.
- [248] A. R. Katritzky, A. Pastor, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3679-3682.
- [249] M. Reboud-Ravaux, C. Ghelis, *Eur. J. Biochem.* **1976**, 65, 25-33.
- [250] A. R. Katritzky, T.-B. Huang, M. V. Voronkov, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8069-8073.
- [251] G. M. Sheldrick, *SHELXS 97, Programm zur Kristallstrukturanalyse*, Göttingen, Deutschland, **1997**.

- [252] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [253] A. L. Spek, *PLATON, Program for the Molecular Graphics of the Crystal Structures*, University of Utrecht, Netherlands, **1992**.
- [254] C. L. Barnes, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 568.
- [255] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [256] K. Brandenburg, *Diamond, Version 2.1 c Program for the Molecular Graphics of the Crystal Structures*, Crystal Impact GbR., **1999**.

**Kurzfassung:**

Neben einer ausgedehnten industriellen Anwendung und einer Verwendung als synthetisches Auxiliär in der Organischen Synthese wird 1*H*-Benzotriazol und dessen Derivate für den Aufbau komplexer Strukturen oder Heterocyclen unter Öffnung des [1,2,3]Triazolrestes verwendet. Dabei besitzt die 2004 von Ziegler *et al.* entdeckte nukleophile Ringöffnung an *N*-substituierten 1*H*-Benzotriazolen durch verschiedene Nucleophile einen besonders hohen Stellenwert, da diese als einzige ohne Abgabe von Stickstoff verläuft. Ziel dieser Arbeit war die umfassende Untersuchung dieser neuartigen Ringöffnung.

1-[(Nonafluorbutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazol liefert mit Enaminen als Nucleophil die entsprechenden Azoverbindungen, bzw. mit 2 Äquivalenten *N,N*-Diethyl-1,3-butadien-1-amin entsteht ein Pyridazin-Zwitterion. Werden Silylenolether unter TBAF-Katalyse als Nucleophile verwendet, resultieren Hydrazone, bzw. mit sterisch weniger anspruchsvollen Silylenolethern und 2 Äquivalenten 1-[(Nonafluorbutyl)-sulfonyl]-1*H*-benzotriazol bis-Azoverbindungen. Weiterhin gelang durch die Wahl geeigneter Nucleophile der Aufbau stickstoffreicher Heterocyclen, dabei wurden drei neue Benzo[1,2,4]triazine und ein aromatisches Azid hergestellt. Die Azidsynthese verläuft über ein reaktives Pentazen- bzw. Pentazol-Intermediat.

1-Nitro-1*H*-benzotriazol reagiert mit Phenolen und Naphtholen unter NaH-Katalyse zu *ortho*- und *para*-Azoverbindungen, mit C,H-aciden Verbindungen und NaH als Base zu Hydrazonen. Auch hier gelang der Aufbau eines Benzo[1,2,4]triazins, sowie die Darstellung eines aromatischen Azids, wiederum über eine reaktive Pentazen- bzw. Pentazol-Zwischenstufe.

1-Cyano-1*H*-benzotriazole reagieren mit bestimmten Enaminen zu Imidazo[1,2-*b*]-[1,2,4]triazin-Derivaten. Darüberhinaus konnte bei dem 1-Cyano-6-methyl-7-amino-1*H*-benzotriazol eine Dimroth-artige Umlagerung beobachtet werden und mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Mit anderen Nucleophilen reagiert das 1-Cyano-1*H*-benzotriazol unter nukleophiler Addition, 1,3-dipolarer Cycloaddition oder Substitution an der Cyanofunktion, ohne dass eine Ringöffnung beobachtet wurde.

Das in der Literatur oft postulierte Gleichgewicht der untersuchten 1*H*-Benzotriazole mit der geöffneten  $\alpha$ -Diazo-Struktur konnte in keinem Fall über IR- und NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

Diese und die vorangegangenen Arbeiten zeigen, dass die nukleophile Ringöffnung von 1*H*-Benzotriazolen ohne Abgabe von Stickstoff schon jetzt eine breite Applikation in der Organischen Chemie bietet und über ein noch nicht ausgeschöpftes Potential verfügt.

**Abstract:**

Among an extensive industrial usage and a wide-ranging application as synthetic auxiliary in organic chemistry, 1*H*-Benzotriazole and its derivatives are used for the preparation of complex molecular structures or heterocycles by the ring-opening of the [1,2,3]triazole moiety. The ring-opening reaction of the triazole moiety from different *N*-substituted 1*H*-benzotriazoles upon reaction of nucleophiles discovered by Ziegler *et al.* 2004 is one of the most important ones, because it is the only one proceeding without loss of nitrogen. The aim of this work was the comprehensive study of this new ring-opening reaction.

The treatment of 1-[(nonafluorobutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazole with enamines as nucleophiles gave the corresponding azo compounds, with *N,N*-diethyl-1,3-butadien-1-amine it reacts twice, affording a pyridazine zwitterion. If trimethylsilyl enol ethers are used as nucleophiles under TBAF-catalysis, hydrazones are resulting, respectively, 1-[(nonafluorobutyl)sulfonyl]-1*H*-benzotriazole reacts twice with less sterically demanding silyl enol ethers lead to bis azo compounds. Furthermore, by choosing the appropriate nucleophiles which the molecular structure of nitrogen-rich heterocycles requiring, three new benzo[1,2,4]triazines and an aromatic azide were synthesized, the latter is likely to proceed via a pentazene or pentazole.

1-nitro-1*H*-benzotriazole reacts with phenolates and naphtholates under NaH-catalysis to give the *ortho*- and *para*-azo compounds, with C,H-acidic compounds under basic conditions hydrazones are afforded. With 1-nitro-1*H*-benzotriazole, too, the molecular structure of a benzo[1,2,4]triazine and an aromatic azide via a pentazene or pentazole intermediate stage was achieved.

1-Cyano-1*H*-benzotriazoles react with certain enamines to give imidazo[1,2-*b*]-[1,2,4]triazine-derivatives. Furthermore, with 1-cyano-6-methyl-7-amino-1*H*-benzotriazole a Dimroth rearrangement was observed and confirmed by <sup>1</sup>H-NMR-studies. With other nucleophiles 1-cyano-1*H*-benzotriazole reacts under nucleophilic addition, 1,3-dipolar cycloaddition or substitution at the cyano-group, without observation of a ring-opening reaction.

The oft-cited equilibrium between the evaluated 1*H*-benzotriazoles and the diazo intermediates could not be confirmed by IR- and NMR-studies in any case.

The current and preceding studies illustrate, that the nucleophilic ring-opening reaction of 1*H*-benzotriazoles without loss of nitrogen offers a wide application in organic chemistry and that the full potential is not yet exploited.

**Erklärung:**

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit -einschließlich Tabellen und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von **Prof. Dr. Thomas Ziegler** betreut worden.

## Teilpublikationen:

M. Uhde, M. U. Anwar, T. Ziegler, *Synth. Commun.* **2008**, 38, 881-888.

T. Ziegler, M. Uhde, M. Kirchmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 31-32.

T. Ziegler, M. Uhde, M. U. Anwar, M. Kirchmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, eingereicht

T. Ziegler, M. Uhde, S. Tragl, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, eingereicht

M. Uhde, T. Ziegler, *Synthesis* **2009**, 7, 1190-1194.

M. Uhde, T. Ziegler, *Synth. Commun.* **2009**, eingereicht

Meine akademischen Lehrer waren:

Universität Tübingen:

G. Gauglitz, G. Häfelinger, M. Hanack, D. Hoffmann, G. Jung, D. Krug, E. Lindner, M. E. Maier, H. –J. Meyer, U. Nagel, H. Oberhammer, C. Ochsenfeld, H. Pommer, V. Schurig, B. Speiser, J. Strähle, K. –P. Zeller, T. Ziegler

Universität Köln:

A. Berkessel, H. H. Coenen, U. Deiters, B. Goldfuß, A. G. Griesbeck, A. Hahn, U. Herpers, K. Meerholz, G. Meyer, D. Naumann, S. M. Qaim, U. Ruschewitz, H. –G. Schmalz, K. Thiel, B. Tieke, W. Tyrra,

**Lebenslauf** Moritz Uhde**Allgemeines**

Geburtsdatum:	03.08.1979
Geburtsort:	Burgwedel
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig
Fremdsprachen:	Englisch, Französisch und Latein

**Akademische Ausbildung**

WS 2000/01-SS 2002	Studium der Chemie (Diplom) an der Eberhardt-Karls-Universität Tübingen mit erfolgreicher Diplomvorprüfung im September 2002
WS 2002/03-WS 2005/06	Hauptstudium an der Universität Köln mit erfolgreicher Diplomprüfung im Januar 2006 mit vorausgegangener Diplomarbeit am Institut für Nuklearchemie im Forschungszentrum Jülich
SS 2006	Ab April 2006 Beginn der Dissertationsarbeit bei Prof. Dr. T. Ziegler am Institut für Organische Chemie II, Tübingen

**Schulbildung/Wehrdienst**

1986-1992	Besuch der Grundschule und Orientierungsstufe in Burgdorf
1992-1999	Besuch des Gymnasiums in Burgdorf mit erfolgreicher Abiturprüfung im Juli 1999
Juli 1999-April 2000	Wehrdienst im 5./ST/FMBTL 1 Rotenburg/Wümme