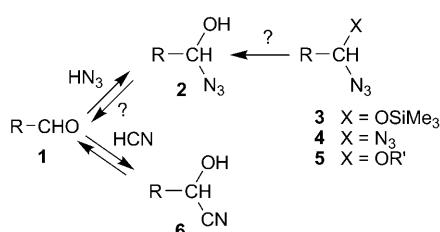


Überaus einfach, doch lange übersehen: die Erzeugung von α -Azidoalkoholen durch Hydroazidierung von Aldehyden**

Klaus Banert,* Christian Berndt, Samia Firdous, Manfred Hagedorn, Young-Hyuk Joo, Tobias Rüffer und Heinrich Lang

Professor Harald Günther zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyanhydrine vom Typ **6** werden einfach aus den Aldehyden **1** und Cyanwasserstoff gebildet und erweisen sich als sehr nützliche Substrate in der Synthese (Schema 1).^[1] Dagegen ist

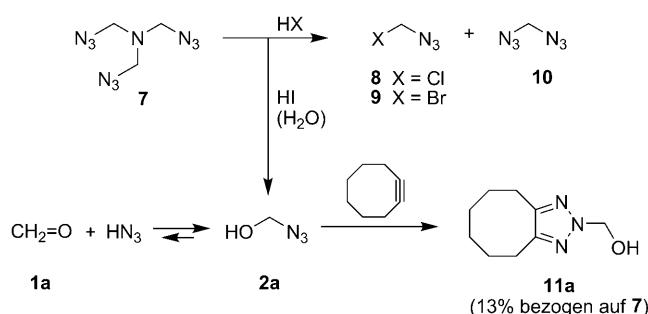


Schema 1. α -Azidoalkohole **2**, postuliert als kurzlebige Intermediate.

die Reaktion von **1** mit Stickstoffwasserstoffsäure zur Herstellung der α -Azidoalkohole **2** gänzlich unbekannt. Versuche, **2** durch Methanolysen der Silylether **3** zu erzeugen, führten nur zu **1**.^[2] α -Azidoalkohole des Typs **2** sind als kurzlebige Zwischenstufen bei den Solvolysen der Diazide **4** diskutiert worden, die ebenfalls die Endprodukte **1** ergaben.^[3] Die Protonierung von **2** an N- α führt zu einem Intermediat, das allgemein akzeptiert ist, um den Mechanismus der Schmidt-Reaktion zu erklären.^[4] Kürzlich wurde die In-situ-Erzeugung von Azidomethanol (**2a**) aus Formaldehyd und Natriumazid in Gegenwart von Essigsäure postuliert. Die Reaktion wurde durch Kupfer(I)-katalysierte Cycloadditionen an terminale Alkine unter Bildung von 1,2,3-Triazolen komplettiert.^[5] In allen diesen Fällen existiert nicht ein einziger spektroskopischer Beleg für die Zwischenstufen **2**. Dagegen

konnten nicht nur Verbindungen vom Typ **3**^[2,6] und **4**,^[7,8] sondern auch die α -Azidoether **5**^[8,9] einfach aus den Vorstufen **1** oder den entsprechenden Acetalen oder Enolethern hergestellt, isoliert und charakterisiert werden. Dies führte zu der Behauptung, dass Stickstoffwasserstoffsäure nicht bereitwillig mit Aldehyden reagiere.^[9a]

Weil wir keine Zweifel an dieser Behauptung oder zumindest an der Kurzlebigkeit der α -Azidoalkohole **2** hatten, entdeckten wir Beweise für diese Verbindungen eher zufällig. Wir synthetisierten Azidochlormethan (**8**) und Azidobrommethan (**9**) neben dem Diazid **10** durch Behandlung des Triazids **7** mit wasserfreiem Halogenwasserstoff (Schema 2).^[10] Die erwünschten Produkte sind auch Zwischenstufen bei der



Schema 2. Synthese von Azidomethanol (**2a**).

nucleophilen Substitution der entsprechenden Dihalogenmethane unter Bildung von **10**; sie konnten aber bei diesen Umwandlungen nicht detektiert werden.^[10,11] Während **8** als explosive, farblose Flüssigkeit isoliert wurde, erwies sich **9** als weniger stabil, sodass die Charakterisierung nur in Lösung erfolgte.^[10] Als wir **7** mit Iodwasserstoff in Chloroform unter offensichtlich nicht vollständigem Wasserausschluss umsetzten, erhielten wir überraschenderweise Azidomethanol (**2a**), das durch NMR- und IR-Spektroskopie analysiert wurde (Tabelle 1). Seine Struktur wurde zusätzlich bestätigt durch die Reaktion mit Cyclooctin^[12] und das Isolieren des stabilen Produkts **11a**, das aus einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit nachfolgender Umlagerung resultierte und durch eine Einheitlängenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (Abbildung 1). Lösungen von **2a** in Chloroform zeigten nur kleine Anteile der Spaltungsprodukte **1a** und Stickstoffwasserstoffsäure. Somit liegt das Gleichgewicht zwischen **1a**/HN₃ und **2a** auf der Seite des α -Azidoalkohols, der auch leicht durch Mischen von **1a** und Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform zugänglich ist.^[13]

[*] Prof. Dr. K. Banert, C. Berndt, S. Firdous, Dr. M. Hagedorn, Dr. Y.-H. Joo

Technische Universität Chemnitz, Organische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49)371-531-21229
E-Mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de
Homepage: <http://www.tu-chemnitz.de/chemie/org>

Dr. T. Rüffer, Prof. Dr. H. Lang
Technische Universität Chemnitz, Anorganische Chemie
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

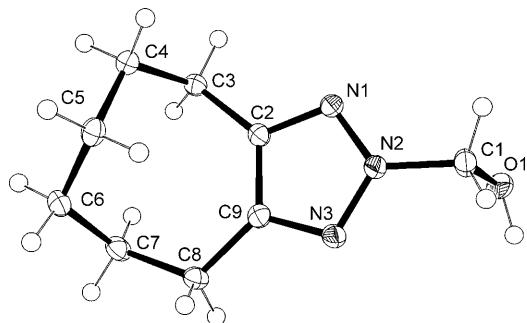
[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert (Ba 903/12-1). S.F. dankt dem DAAD für ein Stipendium. Wir sind Christoph Müller und Dr. Jens Wutke für experimentelle Unterstützung dankbar.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003246> zu finden.

Tabelle 1: Ausgewählte spektroskopische Daten von α -Azidoalkoholen.^[a]

2a	$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.31$ (t, $^3J = 8.0$ Hz, OH), 4.59 ppm (d, $^3J = 8.0$ Hz)
	$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 75.50$ ppm (t, $^1J_{\text{CH}} = 163.1$ Hz)
	IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3453$ cm $^{-1}$ (OH), 2137 (N $_3$)
2b	$^1\text{H-NMR}$ ^[b] : $\delta = 1.44$ (d, $^3J = 5.6$ Hz, 3 H, H2), 3.55 (d, br., $^3J = 6.0$ Hz, 1 H, OH), 5.07 ppm (dq, $^3J = 6.0$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H, H1)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ^[b] : $\delta = 21.89$ (q, C2), 82.65 ppm (d, C1)
2j	$^1\text{H-NMR}$ ^[c] : $\delta = 2.88$ (dd, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H, H2), 2.96 (dd, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H, H2'), 3.38 (d, br., $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, OH), 5.11 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, $^3J = 5.2$ Hz, 1 H, H1), 7.20–7.40 ppm (m, 5 H, Ph)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ^[c] : $\delta = 42.50$ (t, C2), 86.02 (d, C1), 127.17 (s, C $_{ipso}$), 128.55 (d, C $_{ortho}$), 129.72 (d, C $_{meta}$), 134.77 ppm (d, C $_{para}$)

[a] ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 -Lösung bei 21 °C und 400 MHz bzw. 100 MHz gemessen; siehe die Hintergrundinformationen für zusätzliche Daten. [b] Messtemperatur: –50 °C. [c] Messtemperatur: –55 °C.

**Abbildung 1:** Molekülstruktur von 11a, durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt.

Dieser Zugang zu α -Azidoalkoholen **2** konnte nicht nur auf elektronenarme Aldehyde wie **1v,cc,dd,ee**, sondern auch auf einfache aliphatische oder sogar auf aromatische Aldehyde übertragen werden (Tabelle 2). Wenn je 0.6 molare Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure und **1e** in Chloroform in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurden, zeigte die entsprechende Job-Auftragung einen maximalen Anteil an **2e** für den Fall äquimolarer Ausgangsstoffe. Entsprechend wurde ein 1:1-Addukt vom Typ **2** gebildet, was auch durch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zweifelsfrei gestützt wird (siehe die Hintergrundinformationen). Besonders die aus CH- und OH-Gruppen resultierenden vicinalen Kopplungen und die durch das stereogene Zentrum von **2** erzeugten diastereotopen Protonen oder anderen diastereotopen Gruppen (siehe zum Beispiel **2e,g,h,i,k,u**) ermöglichen es, die Diazide **4** und Trimere von **1** (1,3,5-Trioxane) auszuschließen. Anhand der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten konnte ebenfalls zwischen **2**, **4** und 1,3,5-Trioxanen unterschieden werden (Tabelle 1). Die letztgenannten Verbindungen wurden sehr langsam aus einigen der Aldehyde wie **1b,c,d** gebildet, während die Diazide **4** als Nebenprodukte detektiert wurden, wenn **1b** oder **1c** mit Stickstoffwasserstoffsäure in Wasser behandelt wurde oder wenn

Tabelle 2: Definition der Substituenten R bei den Aldehyden **1** und den α -Azidoalkoholen **2**.

1	$\text{R-CHO} + \text{HN}_3 \xrightleftharpoons{K} \text{R}-\text{CH(OH)}-\text{N}_3$
a H	m $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$
b Me	n $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_2$
c Et	o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
d Pr	p $(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$
e iPr	q CH_2Cl
f tBu	r CH_2Br
g cBu	s CH_2N_3
h cPent	t $\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Cl}^-$
i cHex	u $\text{CH}(\text{OMe})_2$
j Bn	v CCl_3
k CHPh_2	w $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$
l $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	x $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3$
2jj	
2kk	
2II	

Stickstoffwasserstoffsäure und *p*-Toluolsulfonsäure auf **11** einwirkten. Stickstoffwasserstoffsäure addierte sich nicht an nichtaktivierte C-C-Doppel- und -Dreifachbindungen (siehe die Fälle **m,n,o,p,dd** und **ee**), und wir beobachteten weder eine Spaltung von Estern noch eine nucleophile Substitution von Halogeniden. Folglich führten **1q** und **1r** zu den Gleichgewichten mit **2q** bzw. **2r**, aber nicht zum Diazid **2s**, das aus **1s** erzeugt wurde. Im Unterschied zu den Aldehyden **1g,h,i** reagierte Cyclopropancarbaldehyd nicht merklich mit Stickstoffwasserstoffsäure. Wir vermuten, dass der Dreiring die positive Partialladung am Carbonyl-Kohlenstoffatom stabilisiert, die Elektrophilie herabgesetzt und die thermodynamische Stabilität des Aldehyds erhöht. Ähnliche Argumente können herangezogen werden, um den geringen Anteil von **2ff** im Gleichgewicht mit **1ff** und Stickstoffwasserstoffsäure zu erklären.

Unter Einsatz gewogener Mengen an **1** sowie titrierter Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure in CDCl_3 und mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten wir die Gleichgewichtskonstante K für einige der in Tabelle 2 gezeigten Reaktionen. Im Fall der aromatischen Substrate **1ff,gg,hh,ii** fanden wir kleine Werte für K , während elektronenarme Aldehyde wie **1q**, **1v** und **1cc** zu höheren Werten für K führten (Tabelle 3). Somit verhalten sich die K -Werte von **2** ähnlich wie die der entsprechenden Aldehyd-Hydrate,^[14] es existiert aber keine strenge Korrelation. Aldehyde mit einer Verzweigung in der α -Position wie **1e** ergaben leicht verminderte Werte, verglichen mit linearen Isomeren wie **1d**. Solch ein sterischer Effekt mag auch dazu führen, dass der K -Wert für **1v** nur geringfügig höher ist als derjenige für **1q**, obwohl die Trichlormethyl-Gruppe einen stärkeren Akzeptor darstellt. Eine intramolekulare H-Brücke in **2gg** kann den größeren K -Wert für **1gg** gegenüber dem des Isomers **1h** erklären. Bei tieferen Temperaturen (–25 °C anstelle von 20 °C) beobachteten wir signifikant höhere K -Werte (siehe **1j**),

Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten K für $\mathbf{1} + \text{HN}_3 \rightleftharpoons \mathbf{2}$.^[a]

1/2	$K [\text{L mol}^{-1}]$	$T [\text{°C}]$	1/2	$K [\text{L mol}^{-1}]$	$T [\text{°C}]$
a	10.1 ± 1.1	20.0	n	0.92 ± 0.06	20.3
b	0.93 ± 0.12	21.2	q	12.5 ± 1.3	20.3
c	0.59 ± 0.03	21.2	t	0.76 ± 0.06	19.5
d	0.42 ± 0.10	20.8	v	13.5 ± 1.1	21.4
e	0.27 ± 0.05	21.0	cc	ca. 620	20.0
g	0.42 ± 0.02	19.8	ff	0.0028 ± 0.0002	22.0
h	0.30 ± 0.01	20.3	gg	0.0205 ± 0.0002	20.2
i	0.33 ± 0.02	21.0	hh	0.0163 ± 0.0009	20.4
j	0.59 ± 0.07	21.1	hh	0.0487 ± 0.0009	-25.0
j ^[b]	1.89 ± 0.02	21.3	ii	0.1176 ± 0.0004	20.2
j	5.87 ± 0.08	-25.0	kk	12.8 ± 1.0	20.5
k	0.40 ± 0.09	21.0	kk	ca. 340	-25.0

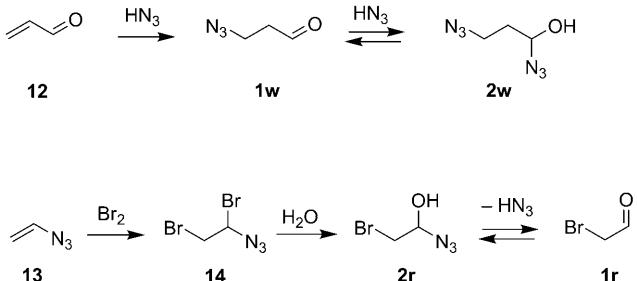
[a] Gemessen durch ^1H -NMR-Spektroskopie in CDCl_3 . Die Substituenten R für $\mathbf{1/2}$ sind in Tabelle 2 definiert. [b] Gemessen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

1hh und **1kk**). Polare Lösungsmittel wie DMSO führten ebenfalls zu größeren Anteilen der α -Azidoalkohole **2**.

Glyoxal (**1jj**) reagierte mit zwei Äquivalenten Stickstoffwasserstoffsäure zu einer Mischung aus *meso*- und *rac*-**2jj** (Verhältnis ca. 1:1). Ein K -Wert von $(85.9 \pm 2.2) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ (CDCl_3 , 19.8 °C) wurde für diese Umwandlung berechnet. Die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit chiralen Kohlenhydraten, die eine Aldehyd-Gruppe tragen, ergab ebenso zwei Anomere. Beispielsweise entstand **2kk** als 2.5:1-Mischung der α -Azidoalkohole, während aus dem Aldehyd **1ll** annähernd gleiche Anteile der Anomere **2ll** resultierten (Verhältnis ca. 4:3). Diese diastereomeren Produkte sollten unter thermodynamischer Kontrolle entstehen, weil sich die Gleichgewichte bei Raumtemperatur rasch einstellten.

Die Äquilibrierungen von **1/HN₃** und **2** waren bei -50 bis -65 °C stark verlangsamt. Entsprechend konnten Stickstoffwasserstoffsäure einschließlich Lösungsmittel und sogar die Aldehyde **1a-f,q,v** im Vakuum entfernt werden, weil die entsprechenden Addukte **2** weniger flüchtig waren. Aufnehmen der Rückstände in vorgekühlten Lösungsmitteln ergab Lösungen der reinen oder hoch angereicherten α -Azidoalkohole. Einige dieser Produkte (**2a-d**) konnten bei tiefer Temperatur als Feststoffe oder viskose Flüssigkeiten beobachtet werden. Die besten Ausbeuten an **2** wurden erzielt, wenn das Gleichgewicht bei abgesenkter Temperatur, zum Beispiel -25 °C im Tiefkühlschrank, eingestellt wurde, bevor bei noch tieferer Temperatur flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt wurden.

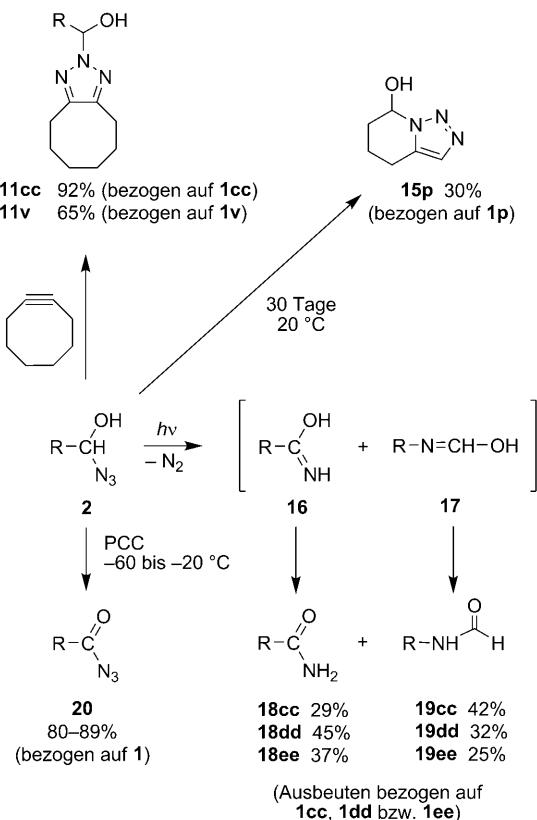
Wenn die α -Azidoalkohole bei Raumtemperatur von der Stickstoffwasserstoffsäure befreit wurden, sorgte die rasche Äquilibrierung für einen kompletten Zerfall von **2**. In einem solchen Fall blieben nur die Aldehyde zurück, und die Bildung von **2** aus **1** und Stickstoffwasserstoffsäure könnte leicht übersehen werden.^[15] Über die Umsetzung von Acrolein (**12**) mit einem Überschuss an Stickstoffwasserstoffsäure, um das Azid **1w** zu synthetisieren, wurde mehrfach berichtet (Schema 3). Die Erzeugung des Diazids **2w** wurde aber nicht erwähnt,^[16,17] obwohl dieses NMR-spektroskopisch ganz einfach registriert werden kann. Im Jahre 1910 wurde Vinylazid (**13**) in Wasser mit Brom zusammengebracht, um das Dibromid **14** herzustellen. Durch den explosionsartigen Ablauf der Reaktion konnte **14** jedoch nicht charakterisiert werden, und



Schema 3. Erzeugung von α -Azidoalkoholen aus **12** und **13**.

1r wurde als einziges Produkt identifiziert.^[18] Erst kürzlich ist gezeigt worden, dass **14** bequem und quantitativ zugänglich ist, wenn **13** bei tiefer Temperatur in einem organischen Lösungsmittel Brom ausgesetzt wird.^[19] Wir behandelten **14** mit wasserhaltigem Dimethylsulfoxid und erhielten den α -Azidoalkohol **2r** im Gleichgewicht mit **1r/HN₃**, das auch durch Mischen von **1r** und Stickstoffwasserstoffsäure eingestellt werden konnte.

Ähnlich wie **2a** lieferte das Azid **2cc** durch die Reaktion mit Cyclooctin ein stabiles *2H*-1,2,3-Triazol vom Typ **11** (Schema 4). Im Unterschied zu **11cc** ist das Produkt **11v** instabil und neigt zum Zerfall zu **1v** und 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-triazol. Eine langsame intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition wandelte **2p** in den Heterocyclus **15p** um. Bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hoch-



Schema 4. Reaktionen der α -Azidoalkohole **2**. Die Substituenten R sind in Tabelle 2 definiert.

drucklampe spalteten die α -Azidoalkohole molekularen Stickstoff ab und ergaben die Amide **18** und **19** (höchstwahrscheinlich über die Zwischenstufen **16** bzw. **17**). Die beiden Produktarten, beispielsweise **18cc,dd,ee** und **19cc,dd,ee**, konnten einfach durch Chromatographie getrennt werden. Die Photolyse von **2** lieferte also andere Resultate als die bekannte^[2] Thermolyse von **3**, die ausschließlich unter Protonenwanderung und Bildung der entsprechenden *N*-(Trimethylsilyl)carboxamide abläuft. Die Oxidation der α -Azidoalkohole **2** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) in Chloroform führte unter sehr milden Bedingungen zu den Acylaziden **20b,c,j,k,q,cc,ff,gg,ii** (80–89 % Ausbeute bezogen auf **1**), ohne die Curtius-Umlagerung zu induzieren. Der Ausgangsstoff **2jj** wurde bei -50°C zu dem bekannten^[20] Oxalsäurediazid umgesetzt (isoliert in 82 % Ausbeute bezogen auf HN_3), und **2d** wurde bei der gleichen Temperatur durch PCC zu Butyrylazid oxidiert (97 % Ausbeute, ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt). Unter den letztgenannten Reaktionsbedingungen zeigten Kontrollversuche, dass aus einer Mischung aus Buttersäure, Stickstoffwasserstoffsäure und PCC kein Butyrylazid gebildet wird. Bei solch tiefen Temperaturen entstand andererseits aus **1d** und PCC allein (ohne HN_3) keine Buttersäure. Daher kann die hier vorgestellte Methode zur Herstellung von Acylaziden aus Aldehyden über die Zwischenstufen **2** eine nützliche Alternative zu bekannten^[21] Verfahren sein.

Obwohl wir bisher nur einige wenige Reaktionen der α -Azidoalkohole untersucht haben, glauben wir, dass diese Verbindungen die vielfältige Chemie organischer Azide^[22] bereichern können.

Eingegangen am 28. Mai 2010,
veränderte Fassung am 30. August 2010
Online veröffentlicht am 25. November 2010

Stichwörter: Aldehyde · Alkohole · Azide ·
Gleichgewichtsreaktionen · Nucleophile Additionen

- [1] a) J.-M. Brunel, I. P. Holmes, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2810–2837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2752–2778; b) M. North, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 147–176; c) R. J. H. Gregory, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3649–3682.
[2] L. Birkofe, W. Kaiser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 266–274.
[3] a) J. P. Richard, T. L. Amyes, V. Jagannadham, Y.-G. Lee, D. J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5198–5205; b) J. P. Richard, T. L. Amyes, Y.-G. Lee, V. Jagannadham, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10833–10834; c) T. L. Amyes, J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1867–1869.

- [4] a) T. Katori, S. Itoh, M. Sato, H. Yamataka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3413–3422; b) S. Grecian, J. Aubé in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**, S. 191–237.
[5] J. Kalisiak, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3171–3174.
[6] a) K. Nishiyama, T. Yamaguchi, *Synthesis* **1988**, 106–108; b) D. A. Evans, L. K. Truesdale, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4929–4932; c) L. Birkofe, F. Müller, W. Kaiser, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2781–2783.
[7] a) H. Suzuki, C. Nakaya, *Synthesis* **1992**, 641–642; b) K. Nishiyama, M. Oba, A. Watanabe, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 693–700.
[8] H. Yanai, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8639–8643.
[9] a) A. Hassner, R. Fibiger, A. S. Amarasekara, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 22–27; b) S. Kirchmeyer, A. Mertens, G. A. Olah, *Synthesis* **1983**, 500–502; c) A. Hassner, R. Fibiger, D. Andisik, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4237–4244; d) E. P. Kyba, A. M. John, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 2737–2740; e) M. Omura, K. Iwanami, T. Oriyama, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 532–533.
[10] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walforth, H. Lang, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2880–2882.
[11] a) A. Hassner, M. Stern, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 479–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 478–479; b) A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2304–2306.
[12] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-Chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 40.
[13] **Vorsicht!** Zu den Risiken im Umgang mit Stickstoffwasserstoffsäure und organischen Aziden siehe: T. Keicher, S. Löbbekke in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**, S. 3–27.
[14] J. P. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5529–5538.
[15] Somit zeigen die Verbindungen **2** andere Eigenschaften als die silylierten Analoga **3**, die unter reduziertem Druck destilliert werden können (siehe Lit. [2]).
[16] a) J. H. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5248–5252; b) A. J. Davies, A. S. R. Donald, R. E. Marks, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2109–2112; c) J. Szmuszkovicz, M. P. Kane, L. G. Laurian, C. G. Chidester, T. A. Seahill, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3562–3564.
[17] Umwandlungen ähnlich zur Reaktion **12**–**1w**: a) C. Gauthier, Y. Ramondenc, G. Plé, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7513–7517; b) S.-G. Kim, T.-H. Park, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1027–1035.
[18] M. O. Forster, S. H. Newman, *J. Chem. Soc.* **1910**, *97*, 2570–2579.
[19] K. Banert in *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**, S. 115–166.
[20] H. Roesky, O. Glemser, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1710–1712.
[21] a) N. D. Arote, K. G. Akamanchi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5661–5664; b) L. Marinescu, J. Thinggaard, I. B. Thomsen, M. Bols, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9453–9455; c) D. S. Bose, A. V. N. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3543–3545; d) D.-J. Chen, Z.-C. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7361–7363; e) J. G. Lee, K. H. Kwak, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3165–3166; f) P. S. Reddy, P. Yadagiri, S. Lumin, D.-S. Shin, J. R. Falck, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 545–551.
[22] *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, **2010**.