

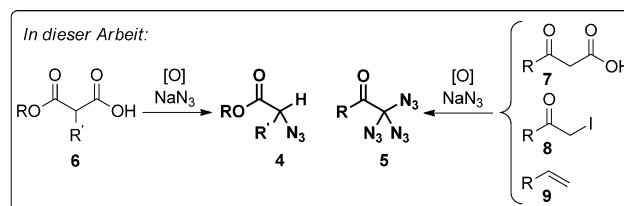
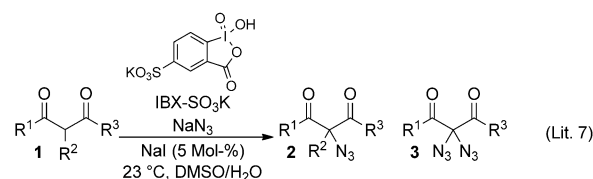
Über die Synthese von α -Azidoestern und geminalen Triaziden**

Philipp Klahn, Hellmuth Erhardt, Andreas Kotthaus und Stefan F. Kirsch*

Abstract: Drei einfache Methoden zur Synthese geminaler Triazide werden beschrieben: Ausgehend von 1) 3-Oxocarbonsäuren, 2) Iodmethylketonen oder 3) terminalen Olefinen gelingt der Aufbau einer Reihe von Triazidomethylketonen unter milden, oxidativen Reaktionsbedingungen mit IBX-SO₃K, einem sulfonierten Derivat der 2-Iodoxybenzoesäure (IBX), und NaN₃ als Azidquelle. Von dieser neuen Verbindungsklasse sind bislang keine Mitglieder beschrieben. Die geminalen Triazide erweisen sich trotz ihres hohen Stickstoffgehalts auch in präparativen Mengen als unerwartet leicht handhabbar (Vorsicht: Explosionsgefahr besteht trotzdem!) und stehen nun erstmals in voller Breite für weitere Untersuchungen zu Reaktivität und Eigenschaften zur Verfügung. Darüber hinaus zeigen wir, wie mit dieser Methode α -Azidoester, die als Bausteine für Aminosäuren fungieren können, gebildet werden.

Das Gebiet der organischen Azide hat im letzten Jahrzehnt einen bemerkenswerten Aufschwung erfahren,^[1] der insbesondere mit dem gesteigerten Nutzen dieser Verbindungsklasse für die Funktionalisierung von Biomolekülen durch Klick-Chemie,^[2] aber auch mit neuen Anwendungen in den Materialwissenschaften^[3] einhergeht. So rückte auch die Frage nach dem Aufbau von organischen Aziden in den Fokus zahlreicher Untersuchungen.^[1a,4–6] Wir haben uns in diesem Zusammenhang mit Methoden für die direkte Azidierung von enolisierbaren Carbonylverbindungen beschäftigt und zeigten erst kürzlich, dass sich 1,3-Dicarbonylverbindungen unter oxidativen Bedingungen hochgradig chemoselektiv mit Natriumazid funktionalisieren lassen (Schema 1).^[7] Diese In-situ-Umpolung toleriert eine beispielhafte Zahl an funktionellen Gruppen, wobei je nach Substitutionsgrad monoazidierte Produkte **2** oder diazidierte Produkte **3** leicht zugänglich sind. Als Oxidationsmittel wirkt das von uns entwickelte IBX-SO₃K, ein sulfoniertes Derivat von 2-Iodoxybenzoesäure (IBX),^[8] das durch seine perfekt abgestimmte Oxidationskraft die breite Anwendbarkeit der Azidierung erst ermöglicht.

Bislang war es uns nicht gelungen, diese Methode, die ja auf der guten Enolisierbarkeit der 1,3-Dicarbonyleinheit beruht, zu nutzen, um die azidierten Moleküle **4** und **5** aufzubauen, die neben der α -Azidocarbonyleinheit keine wei-



Schema 1. Grenzen der Methode zur Azidierung nach Lit. [7] und Zielsetzung dieser Arbeit.

tere Carbonylgruppe enthalten. Hier zeigen wir nun die Azidierung organischer Carbonylverbindungen mit Natriumazid unter milden, oxidativen Bedingungen, wobei außer α -Azidoestern **4**, die unter anderem als kompetente Vorstufen zu α -Aminosäuren fungieren können,^[9,10] auch erstmals α -Triazidocarbonylverbindungen **5** sicher und in präparativen Mengen hergestellt werden können. Die hier beschriebenen Vertreter der neuen Verbindungsklasse der geminalen Triazide **5** sind ausgehend von drei unterschiedlichen Substratklassen – 1) 3-Oxocarbonsäuren **7**, 2) Iodmethylketonen **8** oder 3) terminalen Olefinen **9** – leicht zugänglich; ihr gezielter Einsatz in kontrollierbaren Nachfolgetransformationen ist nun möglich.

Die Entwicklung einer breit einsetzbaren Methode zur Herstellung der geminalen Triazide **5** ist wegen ihres hohen Stickstoffgehalts eine anspruchsvolle präparative Aufgabe. Außer den hier vorgestellten Verbindungen sind nur vereinzelt polyazidierte Moleküle beschrieben, die Kohlenstoffatome mit ähnlich hohem Grad an Azidsubstituenten aufweisen.^[11] Banert et al. stellten 2007 das hochexplosive Tetraazidomethan, C(N₃)₄, her,^[12] Hassner et al. beschrieben Triazidomethan, HC(N₃)₃, dessen Handhabung ebenfalls nicht leicht ist.^[13,14] Darüber hinaus ist von den höheren Homologen der Gruppe 14 eine Reihe teils hochexplosiver Polyazide bekannt, die sich durch einen sehr variablen Azidierungsgrad von Diaziden bis hin zu Hexaaziden auszeichnen.^[15] So sind beispielsweise von Filippou et al. Lewis-Base-Addukte des Siliciumtetraazids, Si(N₃)₄, sowie die Hexaazidoionen [Si(N₃)₆]²⁻ und [Ge(N₃)₆]²⁻ isoliert und charakterisiert worden.^[16]

Zunächst planen wir eine decarboxylierende Strategie zum Aufbau der gewünschten α -Azidoester **4**: Wir erwarteten in Anlehnung an unsere früheren Arbeiten, dass die Umsetzung von Malonsäuremonoestern **6** mit NaN₃ in Gegenwart

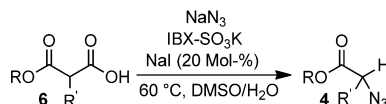
[*] Dr. P. Klahn, H. Erhardt, Dr. A. Kotthaus, Prof. Dr. S. F. Kirsch
Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)
E-Mail: sfkirsch@uni-wuppertal.de

[**] Dieses Projekt wurde von der DFG gefördert (KI 1289/2-2). Wir bedanken uns bei RockwoodLithium für Chemikalienspenden. Wir danken A. Helfer für die TGA/DSC-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402433> zu finden.

von IBX-SO₃K und substöchiometrischen Mengen an NaI in wässrigem DMSO nach Decarboxylierung sofort die gewünschten α -Azidoester **4** liefern würde.^[17] In der Tat gelang die Azidierung der freien Säuren **6** unter diesen Bedingungen bei 60 °C in exzellenten Ausbeuten, wobei in allen Versuchen ausschließlich die decarboxylierten Produkte **4** und nicht die azidierten Malonsäuremonoester isoliert werden konnten. In Tabelle 1 ist zusammengefasst, wie eine Reihe von unter-

Tabelle 1: Synthese von α -Azidoestern durch decarboxylierende oxidative Azidierung von Malonsäuremonoestern.^[a]



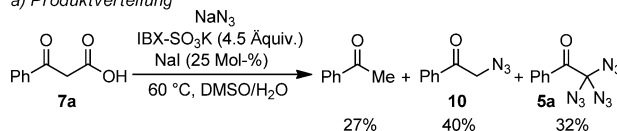
Nr.	Substrat	OR	R'	Ausb. [%] ^[b]
1	6a	OEt	CH ₂ Ph	93
2	6b	OEt	Me	98
3	6c	OMe	<i>i</i> Pr	83
4	6d	OMe	<i>s</i> Bu	83 ^[c]
5	6e	OMe	<i>n</i> -Octyl	68
6	6f	OMe	CH ₂ CH=CH ₂	84
7	6g	OMe	CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	78
8	6h	OMe	CH ₂ C≡CH	83
9	6i	OMe	CH ₂ Ph	73

[a] Bedingungen: Substrat **6** (1 Äquiv.), IBX-SO₃K (1.5 Äquiv.), NaI (20 mol %), NaN₃, 60 °C, DMSO/H₂O (2:1). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung. [c] d.r. = 1:1.

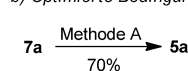
schiedlich substituierten α -Azidoestern **4** aufgebaut wurde: Die experimentelle Durchführung ist sehr einfach, die Ausbeuten sind durchgängig sehr hoch und zahlreiche funktionelle Gruppen werden toleriert. Genauere Untersuchungen zum Mechanismus offenbarten am Beispiel der Umsetzung von **6a**, dass der Malonsäuremonoester zunächst durch oxidative Iodierung der enolisierbaren Position funktionalisiert wurde. Spontane Decarboxylierung und nucleophile Substitution des Iodids durch das Azid führten dann zur Produktbildung (siehe Hintergrundinformationen (SI)). Im Unterschied zu den Malonsäuremonoestern, die selektiv zum monoazidierten Produkt **4** umgesetzt werden, reagieren einfache Carbonylsysteme wie Ester und Ketone, die keine zusätzlich aktivierende Carbonylgruppe in 3-Position aufweisen, unter den Reaktionsbedingungen gar nicht.

Als wir im Anschluss die decarboxylierende Monoazidierung von 3-Oxocarbonsäuren **7** am Beispiel von **7a** untersuchten (Schema 2), stellten wir fest, dass außer Acetophenon und dem erwarteten Monoazidierungsprodukt **10** auch das unerwartete geminale Triazid **5a** in signifikanter Menge gebildet wird. Nach genauer Optimierungsarbeit konnte die Ausbeute für das Triazid **5a** auf 70 % erhöht werden, wobei insbesondere die Temperatur und die Menge an NaI bei einem Überschuss an NaN₃ von Bedeutung waren (Methode A: IBX-SO₃K (4.5 Äquiv.), NaI (50 Mol-%), NaN₃, 23 °C, DMSO/H₂O). Die Verwendung des milden Oxidationspaares IBX-SO₃K-NaI war für die Bildung des Triazids von besonderer Relevanz: Sämtliche Oxidations- und Iodierungsmittel, die wir alternativ testeten, waren nicht

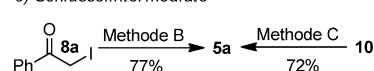
a) Produktverteilung



b) Optimierte Bedingungen



c) Schlüsselintermediate



Methode A: IBX-SO₃K (4.5 Äquiv.), NaI (50 Mol-%), NaN₃, 23 °C, DMSO/H₂O

Methode B: IBX-SO₃K (3.0 Äquiv.), NaN₃, 23 °C, DMSO/H₂O

Methode C: IBX-SO₃K (3.0 Äquiv.), NaI (50 Mol-%), NaN₃, 23 °C, DMSO/H₂O

Schema 2. Bildung geminaler Triazide durch decarboxylierende Polyazidierung.

in der Lage, die dreifache Azidierung zu ermöglichen. Stattdessen erhielten wir in manchen Fällen (z. B. bei Verwendung von Iod) das Produkt der Monoazidierung (**10**), wenn auch nur in sehr niedrigen Ausbeuten. Erste Untersuchungen zum Mechanismus deuten an, dass auch in diesem Fall zunächst die Iodierung der enolisierbaren Oxocarbonsäure **7a** erfolgt. Nach Decarboxylierung und nucleophiler Substitution mit NaN₃ entsteht Monoazid **10** als Schlüsselintermediat. Unter den Bedingungen erfolgt die weitere Azideinführung dann wahrscheinlich noch zweimal über Iodierung und Substitution. In der Tat konnten wir zeigen, dass sowohl Iodacetophenon **8a** als auch Monoazid **10** in Gegenwart von IBX-SO₃K, NaI und NaN₃ zu Triazid **5a** reagieren.

Die direkte Charakterisierung der Triazidomethyl-Einheit in **5a** war schwierig, da es für die geminalen Triazide keine analytischen Referenzdaten gab und die Bestimmung der exakten Masse des Moleküls nicht gelang. Die NMR- und IR-spektroskopischen Daten zeigten das auf Acetophenon zurückzuführende Grundgerüst mit einem quartären Kohlenstoffatom, an das Azide gebunden sind [ausgewählte Daten für **5a**: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 93.0 ppm, C(N₃)₃; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2110 cm⁻¹, N₃; ¹⁵N-NMR (CDCl₃): δ = -140.0 (N_β), -147.5 (N_γ), -281.9 ppm (N_α)]. Allerdings ließ sich mit diesen Daten die Identität des Triazids PhC(O)C(N₃)₃ gegenüber weniger azidierten Spezies wie PhC(O)C(I)(N₃)₂ nicht eindeutig nachweisen. Zu diesem Zweck bauten wir mit einfach ¹⁵N-markiertem Na¹⁵N₃ die Verbindungen ¹⁵N-**5a** und ¹⁵N-**10** auf. Wie in Abbildung 1 gezeigt, analysierten wir nun mittels ¹H- und ¹⁵N-NMR-Spektroskopie (D1 = 60 s) eine beliebige Mischung von ¹⁵N-**5a** und ¹⁵N-**10**: Während die Integration im ¹H-NMR-Spektrum ein Verhältnis von 0.36:1 zwischen den Gerüsten von ¹⁵N-**5a** und ¹⁵N-**10** offenbart, zeigt die Integration der Stickstoffresonanzen nach Dekonvolution und Mittelung über die beiden Stickstoffatome N_γ und N_α ein Azidverhältnis von 1.07:1.^[18] Diese Verhältnisse zeigen, dass es sich bei **5a** um die dreifach azidierte Verbindung PhC(O)C(N₃)₃ handelt, die einen dreimal höheren Stickstoffgehalt aufweist als das Monoazid **10**. Nichtsdestotrotz wurden Triazid **5a** und alle anderen Triazide **5** standardmäßig mit Cyclooctin zu den entsprechenden Tristriazolen umgesetzt, die anschließend sowohl anhand von NMR- und IR-spektroskopischen Daten als auch massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden konnten (siehe SI).^[19]

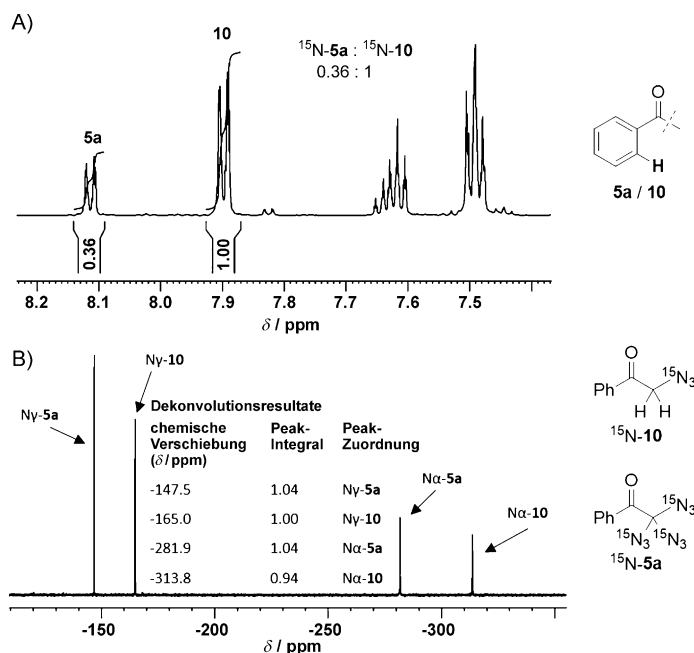
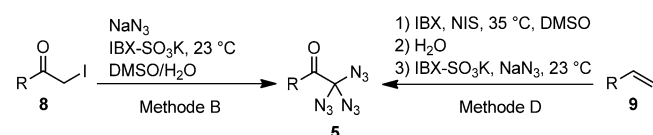


Abbildung 1. NMR-spektroskopische Bestimmung des Azidierungsgrades von **5a**. A) ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von ^{15}N -**5a** und ^{15}N -**10** mit einfach ^{15}N -markierten Azidgruppen. B) ^{15}N -NMR-Spektrum derselben Mischung.

Die 3-Oxocarbonsäuren **7** waren allerdings recht aufwendig in ihrer Herstellung und wenig stabil gegenüber spontaner Decarboxylierung zum nicht weiter reaktiven Methylketon. Stattdessen diente uns die in Schema 2 gezeigte Umsetzung **8a** \rightarrow **5a** als Anstoß, und die leicht zugänglichen α -Iodmethylketone **8** wurden die idealen Ausgangsmaterialien für die Synthese von geminalen Triaziden **5**. Tabelle 2 zeigt einige α -Iodmethylketone, die in Gegenwart von IBX-

Tabelle 2: Synthese von geminalen Triaziden.



Nr.	Produkt	R	Ausb. [%] ^[a] (B/D) ^[b,c]
1	5a	Ph	77 (B)/43 (D)
2	5b	2,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	30 (B)
3	5c	4-MeC ₆ H ₄	61 (B)
4	5d	4-PhC ₆ H ₄	59 (B)
5	5e	4-ClC ₆ H ₄	58 (B)
6	5f	2-MeOC ₆ H ₄	37 (D)
7	5g	3-MeOC ₆ H ₄	37 (D)
8	5h	2-ClC ₆ H ₄	47 (D)
9	5i	4-FC ₆ H ₄	47 (D)
10	5j	2-Naphthyl	48 (D)
11	5k	5-Methyl-2-furyl	48 (D)
12	5l	2-Pentyl	32 (D)

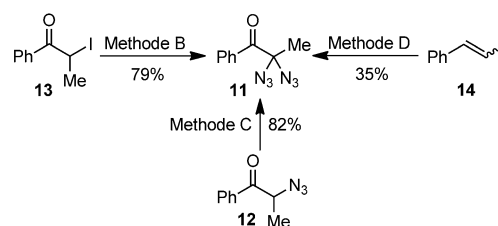
[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung. [b] Methode B: IBX-SO₃K (3 Äquiv.), NaN₃, 23 °C, DMSO/H₂O (2:1). [c] Methode D: 1) IBX (2 Äquiv.), NIS (1.1 Äquiv.), 35 °C, DMSO, 2) H₂O, 3) IBX-SO₃K (3 Äquiv.), NaN₃, 23 °C.

SO₃K und NaN₃ in wässrigem DMSO bei Raumtemperatur polyazidiert wurden (Methode B). Ein Zusatz von NaI war in keinem Fall erforderlich, da die Substrate selber als Iodidquelle fungierten. Während iodhaltige Alkylketone unter den Reaktionsbedingungen wenig reaktiv waren, wurden die iodierten Arylketone **5b–e** problemlos und in zufriedenstellenden Ausbeuten umgesetzt.

Wir entwickelten darüber hinaus ein alternatives Eintopfverfahren, das die Triazide **5** direkt aus terminalen Olefinen **9** aufbaut (Tabelle 2, Methode D). Zu diesem Zweck wurden die Olefine nach einer Vorschrift von Moorthy et al. unter Verwendung von IBX und *N*-Iodsuccinimid (NIS) zunächst in die Iodmethylketone überführt.^[20] Nach Zugabe von Wasser und Filtration wurden NaN₃ und IBX-SO₃K beigegeben, um schließlich die gewünschten Triazide **5 f–i** zu isolieren. Es ist anzumerken, dass IBX-SO₃K nicht die Oxidationskraft hat, um IBX im ersten Teilschritt, der Bildung des α -Iodmethylketons, zu ersetzen. Nutzt man dagegen IBX anstelle von IBX-SO₃K als Oxidationsmittel für die Polyazidierung des α -Iodmethylketons mit Natriumazid, kommt es zu einer stark exothermen, unkontrollierbaren Reaktion, die unter Gasentwicklung zur vollständigen Zersetzung des Ausgangsmaterials führt. Diese Beobachtung unterstreicht erneut die Bedeutung, die der Verwendung von IBX-SO₃K zukommt.

Die ganze Klasse der geminalen Triazide **5** weist einen ungewöhnlich hohen Stickstoffgehalt am α -Carbonylkohlenstoffatom auf, wodurch Anwendungen als hoch energetische Materialien möglich werden können.^[21] Zu unserer Überraschung war Triazid **5a** in Lösung bis 60 °C durchaus stabil und handhabbar; eine signifikante oder gar explosionsartige Zersetzung wurde nicht festgestellt.^[22] Auch die Konzentration von verdünnten Lösungen am Rotationsverdampfer bei 30–35 °C Wasserbadtemperatur war in unseren Händen nie ein Problem, sodass die Triazide **5** als Reinsubstanzen erhalten und bei –20 °C in kleinen Mengen aufbewahrt werden konnten. Dennoch ist bei allen Arbeiten mit geminalen Triaziden äußerste Vorsicht geboten: Wegen der inhärenten Explosionsgefahr wurden alle Versuche mit Schutzausrüstung hinter Sicherheitsschild durchgeführt; die Temperaturen wurden bei jedem Arbeitsschritt unter 35 °C gehalten; die Ansatzgrößen wurden klein gehalten (0.2–0.6 mmol).^[23]

Außer den Triaziden **5** können auch Diazide über Methode C aus den entsprechenden α -Azidoketonen, über Methode B aus α -Iodketonen oder über Methode D aus Olefinen gebildet werden.^[24] In Schema 3 werden diese Umset-



Schema 3. Bildung geminaler Diazide durch oxidative Polyazidierung.

zungen am Beispiel von Diazid **11** verdeutlicht. Diese Verfahren zur Synthese von Diaziden mit nur einer benachbarten Carbonylgruppe ergänzen unsere frühere Methode zur Diazidierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen, die zuverlässig Diazide mit zwei benachbarten Carbonylgruppen liefert.^[7]

Wir haben hier neue oxidative Verfahren zur Einführung von Azidgruppen in organische Moleküle vorgestellt. In allen Fällen fungierte Natriumazid als günstige und gut verfügbare Azidquelle, während IBX-SO₃K in Verbindung mit Iodiden als ideal abgestimmtes Oxidationsmittel eingesetzt wurde. So gelang zum einen der Aufbau von α -Azidoestern ausgehend von Malonsäuremonoestern. Zum anderen haben wir einen breit anwendbaren Zugang zu geminalen Triaziden beschrieben, einer Verbindungsklasse, die bislang noch nicht in Erscheinung getreten ist. Ausgehend von 3-Oxocarbonsäuren, α -Iodmethylketonen oder terminalen Olefinen ist nun erstmals der schnelle Aufbau von diesen stickstoffreichen Molekülen möglich, deren Reaktivität und Eigenschaften wir in zukünftigen Studien näher beschreiben werden.

Eingegangen am 14. Februar 2014

Online veröffentlicht am 4. Juni 2014

Stichwörter: Azide · Energiereiche Verbindungen · Hypervalente Iodverbindungen · Oxidationen · Stickstoff

- [1] a) S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188; b) *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; c) D. K. Kölmel, N. Jung, S. Bräse, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 328.
- [2] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004; b) H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128; c) C. P. R. Hackenberger, D. Schwarzer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10030; d) C. Spiteri, J. E. Moses, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 33; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 31.
- [3] a) J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1052; b) D. Q. McNerny, D. G. Mullen, I. J. Majoros, M. M. B. Holl, J. R. Baker, Jr., *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science* (Hrsg.: J. Lahann), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 177; c) R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nyström, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620; d) G. Franc, A. K. Kakkar, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1536.
- [4] Ausgewählte Methoden zur Azidierung: a) J. Waser, H. Nambu, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8294; b) K. Banert, C. Berndt, S. Firdous, M. Hagedorn, Y.-H. Joo, T. Rüffer, H. Lang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10206; c) J. Barluenga, M. Tomás-Gamasa, C. Valdés, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5950; d) F. Xie, Z. Qi, X. Li, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11862; e) W. Song, S. I. Kozhushkov, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6576, zit. Lit.
- [5] Beispiele zur elektrophilen Azidierung: a) F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2077; b) G. L'Abbé, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 258; c) H. H. Wasserman, D. J. Hlasta, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6780; d) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, Y. T. Ravikumar, B. K. Vaid, T. E. Hopkins, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1603; e) P. Magnus, C. Hulme, W. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4501; f) P. Magnus, J. Lacour, P. A. Evans, M. B. Roe, C. Hulme, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3406; g) H. Tohma, M. Egi, M. Ohtsubo, H. Watanabe, S. Takizawa, Y. Kita, *Chem. Commun.* **1998**, 173; h) L. Benati, D. Nanni, P. Spagnolo, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5132; i) J. C. Lee, S. Kim, W. C. Shin, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 4271; j) C. Viuf, M. Bols, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 623; k) K. A. Lyssenko, D. A. Lenev, R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8525; l) C. M. Pedersen, L. G. Marinescu, M. Bols, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 816; m) D. Kumar, S. Sundaree, V. S. Rao, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1893; n) V. N. Telvekar, H. V. Patile, *Synth. Commun.* **2010**, *41*, 131.
- [6] Beispiele zur Azidierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen: a) Q. H. Deng, T. Bleith, H. Wadepohl, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5356; b) M. V. Vita, J. Waser, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3246; c) M. J. Galligan, R. Akula, H. Ibrahim, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 600.
- [7] T. Harschneck, S. Hummel, S. F. Kirsch, P. Klahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1187.
- [8] Übersichten zu IBX und seinen Derivaten: a) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2812; b) V. Satam, A. Harad, R. Rajule, H. Pati, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7659; c) V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1185; d) A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1524.
- [9] T. Patonay, K. Kónya, E. Juhász-Tóth, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2797.
- [10] P. Selig, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7080.
- [11] Zur Gefährlichkeit von Polyazidomethanen: a) D. G. Churchill, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1798; b) R. E. Conrow, W. D. Dean, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 1285.
- [12] Tetraazidomethan: a) K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walford, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1168; b) Tetraedrale Analoga: C. I. Schilling, S. Bräse, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3586.
- [13] Triazidomethan: A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2304.
- [14] Ferner sind einige Salze des Triazidomethylcarbeniumions mit schwach koordinierenden Anionen bekannt: a) W. Müller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 841; b) U. Müller, I. Lorenz, F. Schmock, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 735; c) U. Müller, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *B26*, 1671; d) M. A. Petrie, J. A. Sheehy, J. A. Boat, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8802.
- [15] a) W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1293; b) W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 402; c) C. S. Choi, E. Prince, W. L. Garrett, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3536; d) D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1983**, *B38*, 1301; e) A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **1998**, 2327; f) A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, V. Albrecht, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1759.
- [16] a) R. Herges, F. Starck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12752; b) A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333; c) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396; d) P. Portius, A. C. Filippou, G. Schnakenburg, M. Davis, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8013.
- [17] Während der Arbeiten zu diesem Manuskript wurde von einer verwandten decarboxylierenden Aminierung zum Aufbau von Glycinvorstufen berichtet: J. Zhang, J. Jiang, Y. Li, Y. Zhao, X. Wan, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3222.
- [18] a) D. A. L. Otte, D. E. Borchmann, C. Lin, M. Weck, K. A. Woerpel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1566; b) G. C. Levy, T. Pehk, P. R. Srinivasan, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 129; c) W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 383.

- [19] Die direkte massenspektrometrische Analyse der Triazide **5** gelang in keinem Fall.
- [20] J. N. Moorthy, K. Senapati, N. Singhal, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2493.
- [21] a) E. Keßenich, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, A. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2013; b) M.-H. V. Huynh, M. A. Hiskey, E. L. Hartline, D. P. Montoya, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4924; c) M.-H. V. Huynh, M. A. Hiskey, J. G. Archuleta, E. L. Roemer, R. Gilardi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5658; d) H. Gao, J. M. Shreeve, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7377; e) K. Banert, S. Richter, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3499.
- [22] In einführenden Untersuchungen wurde mithilfe von TGA- und DSC-Messungen (Heizgeschwindigkeit: 5 °C min⁻¹) für **5a** ein thermischer Zersetzungsprozess gefunden, der bei $T_{\text{on}} = 114^\circ\text{C}$ beginnt ($T_{\text{p}} = 140^\circ\text{C}$) und eine Zersetzungswärme von $\Delta H_{\text{D}} = -1.4 \text{ kJ g}^{-1}$ freisetzt. Gibt man **5a** in Mengen unter 0.5 mg tropfenweise auf eine auf mehr als 80 °C temperierte Heizplatte, kommt es zur sofortigen Detonation unter gleißendem Feuer-schein und lautem Knall.
- [23] Triazid **5a** konnte einmalig auch in einem größeren Ansatz (9 mmol) hergestellt werden; wegen Sicherheitsbedenken erfolgte die Konzentrierung der verdünnten Lösung aber in kleinen Portionen (ca. 10 × 0.9 mmol).
- [24] Alternative Zugänge zu geminalen Diaziden: a) G. Schroeter, *Chem. Ber.* **1909**, 42, 2336; b) M. O. Forster, R. Müller, *J. Chem. Soc. Trans.* **1910**, 97, 1360; c) S. Götzky, *Chem. Ber.* **1931**, 64, 1555; d) H. Bretschneider, N. Karpitschka, *Monatsh. Chem.* **1953**, 84, 1091; e) L. Barash, E. Wasserman, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3931; f) R. H. McGirk, C. R. Cyr, W. D. Ellis, E. H. White, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3851; g) S. I. Al-Khalil, W. R. Bowman, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 555; h) W. Ogilvie, W. Rank, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 166; i) K. Nishiyama, M. Oba, A. Watanabe, *Tetrahedron* **1987**, 43, 693; j) J. P. Richard, T. L. Amyes, V. Jagannadham, Y.-G. Lee, D. J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5198; k) H. Suzuki, Y. S. Hwang, C. Nakaya, Y. Matano, *Synthesis* **1993**, 1218; l) D. A. Kamble, P. U. Karabal, P. V. Chouthaiwale, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4195.