

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>Theoretischer Teil</b>	<b>1</b>
1. Einleitung	1
1.1. Allgemeines	1
1.2. Monocyclische 1 <i>H</i> - Azepine	3
1.3. N - Sulfonyl - 1 <i>H</i> - Azepine	3
1.3.1. Aus Sulfonylsäureaziden	3
1.3.2. Die [3σ - 3π] Route	4
1.3.3. Nucleophil - Angriff auf konjugierte N - Sulfonylimino - cyclohexadienylester	5
2. Problemstellung und Zielsetzung	8
3. Synthese von unterschiedlich kernsubstituierten Cyclohexadienimininen	11
3.1. Syntheschema	11
3.2. Synthese der Anilide <b>3</b>	13
3.3. Synthese der Anilide <b>5</b>	16
3.4. Oxidation der Anilide <b>3</b>	17
3.4.1. Oxidation mit Bleitetraacetat	17
3.4.2. Oxidation mit Dibenzoylperoxid	19
3.5. Oxidationsversuche der Anilide <b>5</b>	20
3.6. Charakterisierung der Cyclohexadienimine	21
4. Reaktionen der Cyclohexadienimine <b>6</b> mit Nucleophilen	25
4.1. Allgemeines	25
4.2. Umsetzungen mit Cyanid	26
4.2.1. Struktur des 1,2 - Additionsproduktes <b>7A</b>	27
4.2.1.1. Vergleichbare Substanzen	27
4.2.1.2. Strukturell wichtige NMR - Daten von <b>B</b> und <b>A</b>	28
4.2.2. Charakterisierung der 1 <i>H</i> - Azepine <b>7</b>	30
4.3. Reaktionen der Cyclohexadienimine <b>6</b> mit metallorganischen Verbindungen	34
4.3.1. Allgemeines	34
4.3.2. Eigene Ergebnisse	35
4.3.2.1. Umsetzung des Imines <b>6a</b> mit Grignard - Verbindungen	35

4.3.2.2.	Charakterisierung der Produkte	36
4.4.	Umsetzung mit Ammoniak	44
4.4.1.	Allgemeines	44
4.4.2.	Darstellung des N - unsubstituierten Imins aus <b>6a</b>	45
4.4.3.	Folgereaktionen N - unsubstituierter Imine	47
4.4.4.	Acylierungen des N - unsubstituierten Imins <b>10</b>	48
5.	Reaktionen an <b>7</b> unter Erhaltung der Azepin - Struktur	53
5.1.	Metallierung der Azepine <b>7</b>	53
5.2.	Umsetzungen lithiiertes Azepine mit Elektrophilen	56
5.2.1.	Mit Kohlendioxid	56
5.2.2.	Umsetzung des lithiierten Azepins aus <b>7a</b> mit weiteren Elektrophilen	60
5.3.	Derivatisierung von <b>13a</b> an der Carbonsäure - Gruppe	61
5.3.1.	Darstellung von Carbonsäureestern <b>14</b> aus <b>13a</b>	61
5.3.2.	Darstellung und Reaktionen des Carbonsäurechlorids <b>15</b>	65
5.3.2.1.	Reaktion des Carbonsäurechlorids <b>15</b> mit monofunktionellen Alkoholen	66
5.3.2.2.	Reaktion des Carbonsäurechlorids <b>15</b> mit monofunktionellen Aminen	67
5.3.2.3.	Reaktion von <b>15</b> mit bifunktionellen Nucleophilen	70
5.3.2.4.	Reaktion mit Grignardverbindungen	74
5.3.3.	Reduktionsversuche der Carbonylgruppe	76
6.	Darstellung von Donorsubstituierten <b>1H</b> - Azepinen	78
6.1.	Übersicht	78
6.1.1.	<b>3H</b> - Azepin - Derivate	78
6.1.2.	<b>1H</b> - Azepin - Derivate	81
6.2.	Synthese von <b>5</b> - Alkoxy - <b>1H</b> - azepinen	82
6.2.1.	Syntheseplan	82
6.2.1.1.	Synthesemöglichkeiten für Chinoniminoacetale	84
6.2.1.2.	Reaktionen von Chinoniminoacetalen mit Nucleophilen	85
6.2.2.	Eigene Ergebnisse	87
7.	Thermolysen von <b>1H</b> - Azepinen	93
7.1.	Bisherige Befunde	93
7.2.	Eigene Ergebnisse	97
7.2.1.	Thermolyse von <b>24c</b> in Gegenwart von Toluolsulfonat	97

7.2.2.	Zum Bildungsweg der 3H - Azepine <u>27</u>	100
7.2.3.	Einfluß der Azepinsubstituenten auf den Thermolyse - Verlauf	103
7.2.3.1.	Reaktionsergebnisse	104
7.2.3.2.	Diskussion der Ergebnisse	109
8.	Anhang	111
9.	Zusammenfassung	112

<b>Experimenteller Teil</b>		<b>118</b>
1.	Allgemeine Vorbemerkungen	118
1.1.	Physikalische Daten	118
1.2.	Analytische Daten	119
1.3.	Chromatographische Trennung von Substanzgemischen	119
2.	Synthese der Vorstufen	120
2.1.	Bromierung der Aniline <u>1</u>	120
2.2.	Synthese der Aminobenzonitrile <u>4a, b</u>	120
2.3.	Darstellung der Anilide <u>3a, b, d - g</u>	121
2.4.	Darstellung der Anilide <u>3c</u> und <u>5a, b</u>	126
2.5.	Synthese von 4 - Alkoxy - aniliden <u>21a, b</u>	129
3.	Oxidationen der Sulfonsäureamide <u>3</u> und <u>5</u>	132
3.1.	Mit Bleitetraacetat	132
3.2.	Oxidation mit Dibenzoylperoxid	136
3.3.	Thermische Isomerisierung von <u>3A</u>	138
4.	Reaktion der Imine <u>6</u> mit Nucleophilen	139
4.1.	Mit Cyanid - Ionen	139
4.2.	Mit Grignardverbindungen	145
4.3.	Darstellung und Acylierung des NH - Imins <u>10</u>	148
5.	Derivatisierung von <u>7a</u> und <u>7d</u> über Lithiumazepinyle	150
5.1.	Ermittlung allgemeiner Reaktionsbedingungen	150
5.2.	Darstellung der Azepincarbonsäuren <u>13</u>	151
5.3.	Reaktionen mit weiteren Elektrophilen	154
5.4.	Derivatisierung der 1H - Azepincarbonsäure <u>13a</u>	154
5.4.1.	Säurekatalysierte Veresterung	154
5.4.2.	Reaktionen über das Carbonsäurechlorid <u>15</u>	159
5.4.2.1.	Darstellung des Säurechlorids <u>15</u>	159
5.4.2.2.	Umsetzung von <u>15</u> mit monofunktionellen Alkoholen	159

5.4.2.3.	Umsetzung von <b>15</b> mit monofunktionellen Aminen	159
5.4.2.4.	Umsetzung von <b>15</b> mit bifunktionellen Nukleophilen	163
5.4.2.5.	Umsetzung von <b>15</b> mit Grignardverbindungen	167
5.5.	Reduktionsversuche der Carbonylgruppe	169
6.	Synthese der donorststituierten <i>1H</i> - Azepine <b>23a, b</b>	169
6.1.	Darstellung von Iminoacetalen aus den Aniliden <b>21a, b</b>	169
6.2.	Reaktion der Iminoacetale mit Cyanid	170
6.3.	Oxidationsversuche der Anilide <b>21a</b> und <b>21b</b>	172
6.3.1.	Mit Bleitetraacetat	172
6.3.2.	Mit Dibenzoylperoxid	172
7.	Thermolysen von <i>1H</i> - Azepinen	173
7.1.	Thermolyse von <b>24c</b> in Gegenwart von Toluolsulfinat	173
7.2.	Thermolysen neuer <i>1H</i> - Azepine	176
8.	Anhang	179
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>