

Triazen-Gruppenübertragung mit aktivierten 2-Tetrazenen^[1]

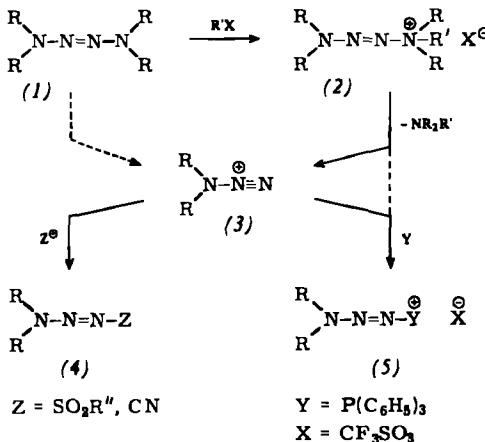
Von Ernst Stöldt und Richard Kreher^[*]

Die thermisch relativ stabilen Tetraalkyl-2-tetrazenes (**1**)^[2] fragmentieren unter dem Einfluß von Elektrophilen [Protonen- und Lewis-Säuren, Triethyloxonium- und Nitrosyl-tetrafluoroborat^[3a], Alkylierungs- und Acylierungsreagentien, Ketenen und Isocyanaten^[3b]]. Der elektrophile Angriff an der terminalen Dialkylamino-Gruppe führt zu einer aktivierten Onium-Zwischenstufe (**2**), aus der im allgemeinen die positionierte Austrittsgruppe und das präformierte N₂-Molekül eliminiert werden. Die intermediäre Bildung von *N*-Diazonium-Ionen (**3**) sollte durch Abfangreaktionen mit nucleophilen Konkurrenzpartnern nachweisbar sein^[4]. Die präparative Konsequenz dieser Reaktionsfolge wäre eine Triazen-Gruppenübertragung mit aktivierten 2-Tetrazenen (**2**).

Die elektrophile Alkylierung des Tetramethyl-2-tetrazenes (**1**), R=CH₃, ergibt isolierbare Pentaalkyltetrazenium-Salze (**2**) mit R'=CH₃, C₂H₅. Mit Methyliodid erhält man das kristallisierbare (**2a**)^[5], dessen Struktur analytisch und spektroskopisch gesichert wurde. Austausch des Halogen-Anions gegen das komplexe Tetraphenylborat liefert ein stabileres Tetrazenium-Salz (**2b**), während mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat das explosive Salz (**2c**) gebildet wird. Als besonders vorteilhaft erweist sich die Methylierung des Tetrazenes (**1**) mit Trifluormethansulfonsäure-methylester zum spektroskopisch charakterisierten Trifluormethansulfonat (**2d**), das unmittelbar zur Triazen-Gruppenübertragung verwendet werden kann.

Die Pentaalkyltetrazenium-Salze (**2**) reagieren mit anionischen Nucleophilen [Z[⊖]=Arensulfinat] ausnahmslos unter Austausch der Trialkylammonium-Gruppe. Auf diesem Weg sind die Sulfonyltriazene (**4**) im präparativen Maßstab zugänglich^[6]; analog wird bei der Umsetzung mit Cyanid das 1-Cyan-3,3-dimethyltriazen (**4**), Z=CN, gebildet. Diese Umwandlungsprodukte sind formal das Ergebnis einer Kupplungsreaktion des *N*-Diazonium-Ions (**3**) mit dem anionischen Nucleophil. Zwischen den mechanistischen Alternativen – zweistufige S_N-Reaktion des aktivierten Tetrazenium-Ions (**2**) nach einem Assoziationsmechanismus oder nach einem Dissoziationsmechanismus über die elektrophile Zwischenstufe (**3**) – kann anhand vorliegender Befunde nicht eindeutig entschieden werden.

Bei Umsetzungen von (**2**) mit neutralen Nucleophilen [Triphenylphosphoran] entstehen durch Austausch der Trialkylammonium-Gruppe die bemerkenswert stabilen Onium-Salze (**5**); dabei bleibt gleichfalls die Triazenstruktur erhalten. Eine



[*] Prof. Dr. R. Kreher, Dipl.-Ing. E. Stöldt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

2-Tetrazenium-Salze (**2**), R=CH₃ [8]

(**2a**), R'=CH₃ und X=I, Ausb. 60 %, Fp=64–65°C (Zers.) (gefällt aus n-Pentan); ¹H-NMR (CDCl₃, -30°C): τ=6.35 (s, CH₃), 6.40 (s, 3CH₃), 6.77 (s, CH₃). – (**2b**), R'=CH₃ und X=(C₆H₅)₄B, Ausb. 62 %, Fp=89–91°C (Zers.) (Ethanol, Ether); ¹H-NMR (CD₃NO₂, -5°C): τ=2.63 (mc, 8CH-aromat.), 3.02 (mc, 12CH-aromat.), 6.57 (s, CH₃), 6.83 (s, 3CH₃), 6.90 (s, CH₃). – (**2c**), R'=C₂H₅ und X=BF₄, Ausb. 57 %, Fp=34–35°C (Zers.) (Dichlormethan); ¹H-NMR (CDCl₃, -30°C): τ=6.27 (q, J=7.5 Hz, 2CH₃), 6.41 (s, CH₃), 6.69 (s, 2CH₃), 6.78 (s, CH₃), 8.61 (t, J=7.5 Hz, CCH₃). – (**2d**), R'=CH₃ und X=CF₃SO₃, explos. Zers. bei ca. 0°C; ¹H-NMR (CDCl₃, -40°C): τ=6.45 (s, CH₃), 6.63 (s, 3CH₃), 6.83 (s, CH₃).

1-Arenulsfonyl-3,3-dimethyltriazen (**4**), R=CH₃ und Z=SO₂R"

(**4a**), R=C₆H₅, Ausb. 78 %, Fp=89°C (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): τ=2.08 (mc, 2CH-aromat.), 2.47 (mc, 3CH-aromat.), 6.44 (s, CH₃), 6.78 (s, CH₃). – (**4b**), R'=p-CH₃C₆H₄, Ausb. 92 %, Fp=145–146°C (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): τ=2.19 (d, J=8.5 Hz, 2CH-aromat.), 2.72 (d, J=8.5 Hz, 2CH-aromat.), 6.47 (s, CH₃), 6.82 (s, CH₃), 7.61 (s, CH₃). – (**4c**), R'=p-NO₂C₆H₄, Ausb. 89 %, Fp=189–190°C (Zers.) (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): τ=1.70 (mc, 4CH-aromat.), 6.36 (s, CH₃), 6.70 (s, CH₃). – (**4d**), R'=p-CH₃OC₆H₄, Ausb. 50 %, Fp=121°C (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): τ=2.15 (d, J=9.0 Hz, 2CH-aromat.), 3.03 (d, J=9.0 Hz, 2CH-aromat.), 6.13 (s, CH₃), 6.45 (s, CH₃), 6.79 (s, CH₃). – (**4e**), R'=p-CH₃CO—NH—C₆H₄, Ausb. 78 %, Fp=181°C (Zers.) (Methanol); ¹H-NMR (D₆-DMSO): τ=-0.25 (s, br, NH), 2.22 (s, 4CH-aromat.), 6.45 (s, CH₃), 6.82 (s, CH₃), 7.89 (s, CH₃).

1-Cyan-3,3-dimethyltriazen

(**4**), R=CH₃ und Z=CN, Ausb. 73 %, Fp=33°C (Diethylether/n-Pentan); ¹H-NMR (CDCl₃): τ=6.33 (s, CH₃), 6.72 (s, CH₃); IR (Film): ν=2195 cm⁻¹ (CN); UV (Dichlormethan): λ_{max}=268 nm (logε=4.14).

1-Triphenylphosphonio-3,3-dimethyltriazen-trifluormethansulfonat

(**5**), R=CH₃, Ausb. 58 %, Fp=179–180°C (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): τ=2.27 (mc, 15CH-aromat.), 6.15 (s, CH₃), 6.33 (s, CH₃).

analoge Übertragungsreaktion gelingt mit dem Tetrazen (**1**) nach der Aktivierung mit Acetylchlorid.

Die Triazen-Gruppenübertragung ist unmittelbar mit dem Tetramethyl-2-tetrazen (**1**) realisierbar, wenn man mit p-Toluolsulfinsäure im zweiphasigen Medium umsetzt. Ein unabhangiger Zugang zum 3,3-Dimethyl-1-tosyltriazen (**4b**) wird durch die Umsetzung von Phosphorsäurediethylester-*N,N*'-dimethylhydrazid mit *N,N*-Ditosylhydroxylamin^[7] eröffnet, das in Gegenwart von Triethylamin als Nitrosierungsmitel und als Vorläufer für Arensulfinat-Ionen wirkt. Bei dieser Reaktionsfolge dürften ähnliche Zwischenstufen wie bei der Umwandlung der aktivierten Tetrazenium-Ionen (**2**) durchlaufen werden.

Die experimentellen Resultate bestätigen einerseits das Konzept zum Nachweis von *N*-Diazonium-Ionen (**3**) durch Konkurrenzreaktionen mit Nucleophilen, bedürfen aber andererseits der Ergänzung durch kinetische Messungen.

Eingegangen am 23. Januar 1978 [Z 905]

[1] Modellverbindungen zum Studium von N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: R. Kreher, R. Halpaap, Z. Naturforsch. B 32, 1325 (1977).

[2] H. Zollinger: *Azo and Diazo Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1961, S. 177, 179; H. Goldwhite in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: Aliphatic Compounds*, 2. Aufl. Elsevier, Amsterdam 1965, Bd. IB, S. 163ff.

[3] a) R. Kreher, Angew. Chem. 85, 1061 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1022 (1973); R. Kreher, H. Hennige, M. Schmidt, ibid. 83, 915 (1971) bzw. 10, 841 (1971); b) R. C. Kerber, T. J. Ryan, J. Org. Chem. 36, 1566 (1971); vgl. auch Lit. [1, 2].

[4] Nachweis von C-Diazonium-Ionen durch Azokupplung mit primären und sekundären aliphatischen Aminen: W. Kirmse, U. Seipp, Chem. Ber. 107, 745 (1974); Stickstoff als Abgangsgruppe: W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 251 (1976).

- [5] D. Mackay, W. A. Waters, J. Chem. Soc. C 1966, 813; W. H. Bruning, C. J. Michejda, D. Romans, Chem. Commun. 1967, 11.
[6] G. Koga, J. P. Anselme, Chem. Commun. 1969, 894; J. Org. Chem. 35, 960 (1970); vgl. die Bildung von 3,3-Dialkyl-1-tosyltriazenen aus 1,1-Dialkylhydrazin-Anionen und Tosylazid.
[7] E. von Meyer, J. Prakt. Chem. 63, 173 (1901).
[8] Die dargestellten Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

Regioselektive Synthese isomerer bicyclischer Peroxide^{**}

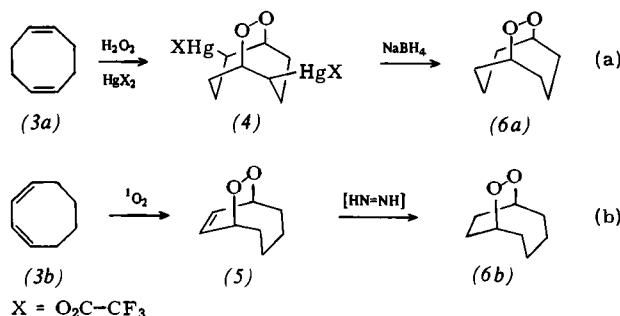
Von Waldemar Adam, A. John Bloodworth, Henny J. Egglete und Mark E. Loveitt^{*}

Monocyclische Peroxide (1) sind nützliche Vorstufen für ungewöhnliche organische Moleküle^[1] und für Diradikale^[2]. Bei bicyclischen Peroxiden (2) sollten die geometrischen Verhältnisse andersartige synthetische und mechanistische Eigenschaften erzwingen, doch unglücklicherweise sind noch keine allgemeinen und bequemen Methoden zur Synthese gesättigter bicyclischer Peroxide verfügbar.



Wir beschreiben hier den Zugang zu isomeren bicyclischen Peroxiden durch a) Umsetzung nicht-konjugierter cyclischer Diene mit Wasserstoffperoxid und Hg-Bis(trifluoracetat) („Peroxymercurierung“) und anschließende Reduktion mit NaBH₄^[3] sowie b) Photooxygenierung konjugierter cyclischer Diene und anschließende Reduktion mit Azodicarboxylat^[4].

Diese komplementären und regioselektiven Peroxybicyclisierungen werden hier am Beispiel der gesättigten Verbindungen 9,10-Dioxabicyclo[3.3.2]decan (1,5-Epidioxycyclooctan) (6a) und 7,8-Dioxabicyclo[4.2.2]decan (1,4-Epidioxycyclooctan) (6b) besprochen.



Bei Zugabe des Dien (3a) bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus Wasserstoffperoxid (85–95 %) und Hg-Bis(trifluoracetat) in CH₂Cl₂ entstanden gleiche Mengen des bicyclischen Peroxids (4) und des entsprechenden Ethers [Hg(NO₃)₂ · H₂O]^[3] liefert in diesem Fall ausschließlich den Ether]. Die Produkte wurden durch Lösen der Mischung in Benzol ge-

[*] Prof. Dr. W. Adam [+], Dr. H. J. Egglete
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

Prof. Dr. A. J. Bloodworth, Dr. M. E. Loveitt
Christopher Ingold Laboratories
University College, London WC1H OAJ (England)

[**] Cycliche Peroxide, 63. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch Stipendien der National Institutes of Health (an W. A.) und des Science Research Council (an M. E. L.) sowie durch ein Fulbright-Hays-Reisestipendium (an A. J. B.) unterstützt.

[+] Korrespondenzautor.

trennt, wobei Kristalle des reinen (solvatisierten) Peroxids ausfielen^[5]. Die Reduktion von (4), in CH₂Cl₂ gelöst, mit NaBH₄ in wässriger NaOH ergab das bisher unbekannte cyclische Peroxid (6a)^[6] neben etwa gleichen Mengen 4-Cycloocten-1-ol. Bei katalytischer Hydrierung (Pd/C) ging (6a) quantitativ in das bekannte *cis*-1,5-Cyclooctandiol^[7] über, Fp = 73–75 °C.

Die Photooxygenierung des Dien (3b) in CH₂Cl₂ mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator ergab das bekannte^[8] ungesättigte Peroxid (5), das mit Azodicarboxylat^[4] in Methanol zum bisher unbekannten Peroxid (6b)^[9] reduziert wurde. Durch katalytische Hydrierung (Pd/C) ließ sich (6a) quantitativ in das bekannte *cis*-1,4-Cyclooctandiol^[10] überführen, Fp = 81–83 °C.

Auf diesen Wegen sind gesättigte bicyclische Peroxide mit mittelgroßen Ringen erstmals gut zugänglich geworden. (6a) ist das erste bicyclische Peroxid, das keinen 1,2-Dioxanring enthält.

Eingegangen am 27. Dezember 1977 [Z 911]

- [1] W. Adam, Angew. Chem. 86, 683 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 619 (1974).
[2] W. Adam, J. Sanabria, Angew. Chem. 85, 914 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 843 (1973); L. Salem, C. Rowland, ibid. 84, 86 (1972) bzw. 11, 92 (1972).
[3] A. J. Bloodworth, M. E. Loveitt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 94; J. Chem. Soc. Perkin I 1978, im Druck.
[4] W. Adam, H. J. Egglete, Angew. Chem. 89, 762 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 713 (1977).
[5] Solvatisiertes (4), Fp = 118–119 °C (Zers.), 42 % Ausb., enthält laut Elementaranalyse 0.81 Äquivalente Benzol. ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 128.6 (C₆H₆), 85.3, 48.4, 34.1, 29.1.
[6] (6a), Fp = 116–118 °C, wurde in 25 % Ausb. durch Chromatographie an SiO₂/CH₂Cl₂ isoliert und durch fraktionierende Sublimation (45 °C/15 Torr) gereinigt; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.50–2.30 (m, 12 H), 4.35–4.65 (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 83.96, 31.38, 23.82; MS: m/e = 142 (7 %), 55 (100).
[7] Fp = 73.8–74.8 °C: A. C. Cope, A. H. Keough, P. E. Peterson, H. E. Simmons, G. W. Wood, J. Am. Chem. Soc. 79, 3900 (1957).
[8] Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, Chem. Lett. 1974, 345.
[9] (6b), Fp = 96–98 °C, wurde in 20 % Ausb. durch Chromatographie an SiO₂/CHCl₃ isoliert und durch fraktionierende Sublimation (45 °C/10 Torr) gereinigt; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.25–2.45 (m, 12 H), 4.20–4.60 (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 76.02, 34.60, 24.46, 20.68; MS: m/e = 142 (9 %), 55 (100); das Multiplett der 12 Methylenprotonen ist weniger symmetrisch als bei (6a).
[10] Fp = 83.2–84 °C: A. C. Cope, J. M. Grisar, P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 81, 1640 (1959).

Die Berson-Wilcott-Umlagerung des 11,11-Dimethyltricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraens und seines Radikal-Anions^{**}

Von Fabian Gerson, Walter Huber und Klaus Müllen^{*}

Die Art der Frontorbitale eines Moleküls ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Beschreibung seiner Valenzisomerisierungen^[1]. Es liegt daher nahe zu prüfen, wie sich die Bildung des entsprechenden Radikal-Anions auf eine solche Umlwandlung auswirkt. Während mechanistische Untersuchungen bisher auf pericyclische Reaktionen des Typs $n\pi + \sigma \rightarrow (n+1)\pi$ beschränkt geblieben sind^[2], stellen wir am

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dipl.-Chem. W. Huber
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. K. Müllen
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.523.76) unterstützt.