

Experimentelles

4a: Zu einer Lösung von 270 mg (2.5 mmol) **2a** in 5 mL einer 5 M Lösung von LiClO_4 in wasserfreiem Diethylether werden 1.2 mL (7.5 mmol) **3** zugesetzt, und die Mischung 15 h bei 40°C gerührt; anschließend wird mit Pentan verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die GC-Analyse des Rohprodukts zeigt an, daß bei nahezu quantitativem Umsatz 73% **4a** und 12% **5a** vorliegen. Durch fraktionierende Sublimation oder Gaschromatographie wurden **4a** und **5a** analysenrein isoliert.

Eingegangen am 15. Oktober 1991 [Z 4970]

CAS-Registry-Nummern:

1, 138786-62-4; **2a**, 106-51-4; **2b**, 553-97-9; **2c**, 1005-94-7; **2d**, 130-15-4; **2f**, 2460-77-7; **3**, 762-72-1; **4a**, 138786-03-5; **4b**, 138786-04-6; **4c**, 138786-05-7; **4d**, 138786-06-8; **4e**, 138786-07-9; **5a**, 2117-24-0; **5b**, 78618-53-8; **5c**, 138786-08-0; **5d**, 30432-51-0; **6**, 138786-09-1; 7, 81790-10-5; **8**, 138786-10-4; 9, 7622-93-7; LiClO_4 , 7791-03-9; Furan, 110-00-9; Diethylether, 60-29-7.

- [1] a) P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4595; b) Kurze Übersicht: H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1306.
- [2] Die LPDE-Lösung ist bereits anderweitig zur Erhöhung der Reaktionsschwindigkeit von polaren Reaktionen verwendet worden. Vergleiche: a) S. Winstein, S. Smith, D. Darwisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5511; b) R. Herter, B. Föhlisch, *Synthesis* **1982**, 976; c) R. Braun, J. Sauer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1269; d) Y. Pocker, J. C. Ciula, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4728.
- [3] M. A. Forman, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2761.
- [4] P. A. Grieco, J. D. Clark, C. T. Jagoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5488.
- [5] J. Ipaktschi, A. Heydari, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Alle Verbindungen ergaben korrekte spektroskopische und analytische Daten.
- [7] S. Inoue, K. Saito, K. Kato, S. Nozaki, K. Sato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 2097.
- [8] K. Sato, S. Inoue, K. Saito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1973**, 2289.
- [9] S. Inoue, R. Yamaguchi, K. Saito, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *47*, 3098.
- [10] *Naturally Occuring Quinones* (Hrsg.: R. H. Thomson) 3. Aufl., Academic, New York, 1987.
- [11] S. Araki, N. Katsumura, Y. Butsugan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 7.
- [12] Im UV-Spektrum zeigt Benzochinon mit Allyltrimethylsilan eine Charge-Transfer-Bande bei 280 nm.
- [13] H.-J. Knölker, P. G. Jones, J.-B. Pannet, *Synlett.* **1990**, 429.

Elektrochemische Oxidation von 1-(*p*-Dimethylaminophenyl)-3,3-dimethyltriazen – cyclovoltammetrischer Nachweis eines Triazen-Radikalkations und -Dikations**

Von Bernhard Gollas und Bernd Speiser*

Professor Anton Rieker zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Oxidation von Aminen^[11] und Hydrazinen^[22] wurden stabile und persistente Radikalkationen als Primärprodukte gefunden. Für Triazene, also Verbindungen mit drei linear verknüpften Stickstoffatomen, gibt es bislang offenbar keine Beispiele, in denen das Einelektronenoxidationsprodukt eine ausreichende Lebensdauer für den experimentellen Nachweis hat. Die Kenntnis der hypothetischen Triazen-Radikalkationen ist jedoch von Interesse, denn einerseits handelt es sich dabei möglicherweise um die erste Zwischenstufe, die auch beim oxidativen Abbau der cancerogenen Triazene in biochemischen Systemen auftritt, und andererseits werden 1-Aryl-3,3-dimethyltriazene gegen bösartige Melanome eingesetzt^[31]. Umsetzungen an einer Elektrode können oft als Modellreaktion für biochemische Prozesse angesehen werden^[41]. Dennoch ist die anodische Oxidation von Triazenen nur wenig untersucht^[5, 6], wobei ein Triazen-Radikalka-

tion als instabile Zwischenstufe formuliert, aber nicht nachgewiesen wurde^[5].

Zur Erzeugung und zur mechanistischen Untersuchung der Reaktivität von Triazen-Radikalkationen haben wir 1-Aryl-3,3-dimethyltriazen **1** an einer Pt-Anode in wasserfreiem Acetonitril mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz oxidiert^[7]. Wir berichten hier über die Einelektronenoxidation der Verbindung **1a** zum Radikalkation **1a**^{•+}, dessen Weiteroxidation zum Dikation **1a**²⁺ und über die Zerfallsreaktionen von **1a**^{•+} und **1a**²⁺. Der Reaktionsmechanismus der Triazene **1b**–**1h** ist komplizierter.

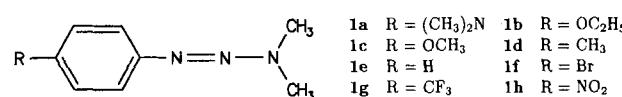


Abbildung 1 zeigt Cyclovoltammogramme von **1a** bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ in den Potentialbereichen -0.9 bis $+1.7 \text{ V}$ und -0.4 bis $+0.8 \text{ V}$. Die Peaks I und II erfüllen alle Kriterien, die für das Peakpaar eines reversiblen Einelektronentransfers gefordert werden: Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ ist bei ausreichend schnellen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v \geq 0.2 \text{ Vs}^{-1}$) und einem Umschaltpotential $E_\lambda = +0.4 \text{ V}$ annähernd 1, i_p^{I} ist proportional zu \sqrt{v} , die Peakpotentiale E_p^{I} und E_p^{II} sind unabhängig von v (Formalpotential $E^0 = +0.091 \pm 0.001 \text{ V}$).

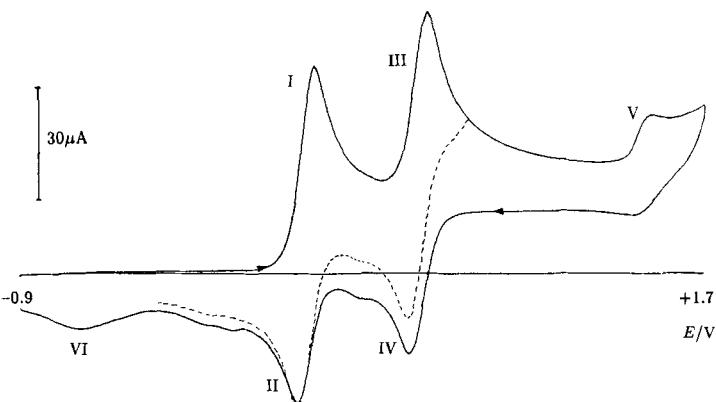


Abb. 1. Cyclovoltammogramm des Triazens **1a** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Elektrode ($v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 2.16 \times 10^{-3} \text{ M}$) in den Potentialbereichen -0.9 bis $+1.7 \text{ V}$ (—) und -0.4 bis $+0.8 \text{ V}$ (---).

Die Differenz der Peakpotentiale, ΔE_p , ist mit 0.067 V nur wenig gegenüber dem Wert für einen reversiblen Einelektronenübergang erhöht. Coulometrisch findet man hiermit im Einklang $n = 1.0$. Die Potentiale variieren nicht mit der Konzentration des Triazens. Aus dem Peakstrom i_p^{I} berechnet man einen Diffusionskoeffizienten für **1a** in Acetonitril von $D = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Für langsamere Vorschubgeschwindigkeiten wird das Verhältnis der Peakströme i_p^{II} und i_p^{I} kleiner ($E_\lambda = +0.4 \text{ V}$; $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$; $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}} = 0.96$; $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$; $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}} = 0.82$). Das primär gebildete Triazen-Radikalkation **1a**^{•+} reagiert auf chemischem Wege weiter.

Voltammogramme im Bereich des ersten Elektronentransfers von **1a** wurden unter Verwendung des Computerprogrammsystems EASIEST (electroanalytical simulation and parameter estimation)^[8] als Funktion von v analysiert. Aus den Peakpotentialen und Peakstromverhältnissen wurde auf Grundlage des EC-Modells (reversibler Elektronenübergang mit anschließender irreversibler Reaktion) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Radikalkations zu

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Speiser, Dipl.-Chem. B. Gollas
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1

[**] Elektrochemie von Triazenen, 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

$k = 0.01 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Simulation der Voltammogramme mit den so erhaltenen Reaktionsparametern für verschiedene v bestätigte die Analyse. Abbildung 2 zeigt die Übereinstimmung experimenteller und simulierter Voltammogramme für die schnellste und die langsamste verwendete Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Die Abweichungen im oberen Potentialbereich insbesondere bei $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$ sind teilweise dadurch erklärbar, daß in der Simulation der Grundstrom nicht berücksichtigt wird. Auch der zweite Elektronentransfer zum Dikation sowie die Elektrodenreaktion zu Folgeprodukten tragen hier schon deutlich zum experimentellen Gesamtstrom bei.

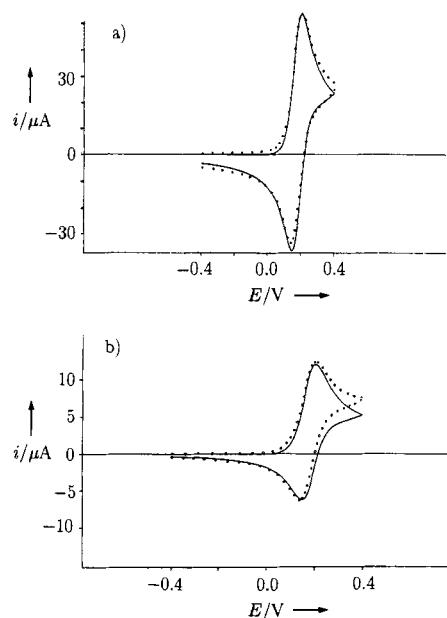


Abb. 2. Experimentelle (gepunktete) und simulierte (durchgezogene Kurve; Simulationsparameter siehe Text) Cyclovoltammogramme des Triazens **1a** im Bereich der ersten Oxidation; a) $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$, b) $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$.

Die Elektrolyse von **1a** im ESR-Spektrometer ergab bei Raumtemperatur eine Lösung, die das Spektrum des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamin-Radikalkations (Wursters Blau, $\mathbf{2}^{\cdot+}$) zeigte (Abb. 3 a). Auch die chemische Oxidation mit $\text{I}_2/\text{AgClO}_4$ führte zum Spektrum von $\mathbf{2}^{\cdot+}$ (blaue Lösung). In den Cyclovoltammogrammen von **1a** zeigten sich mehreren aufeinanderfolgenden Cyclen kleine Peaks, die durch Vergleichsmessungen der zweistufigen Oxidation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamin **2** zum Dikation^[9] zugeordnet werden konnten. Produkte der prä-

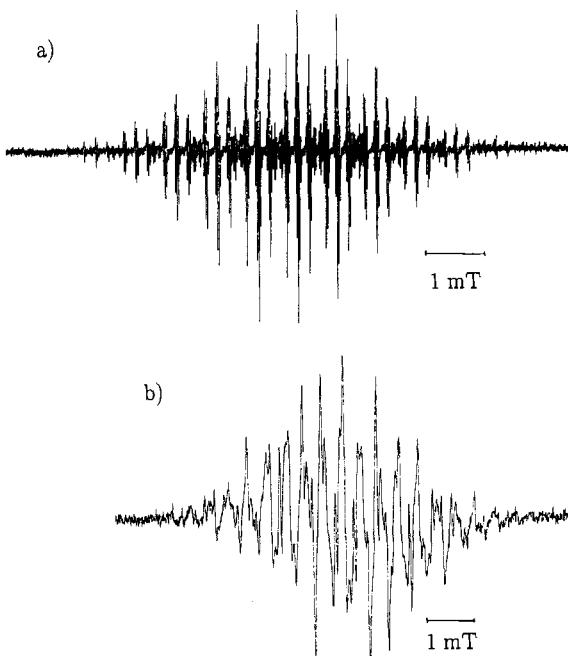
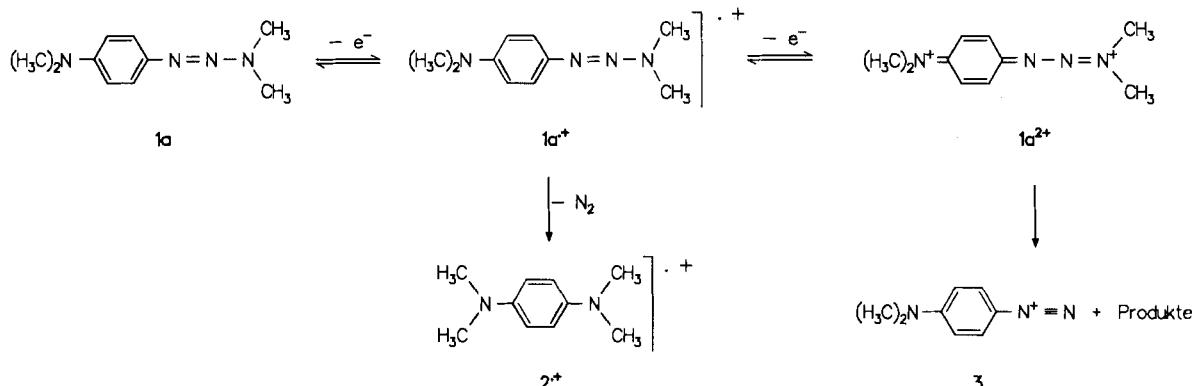


Abb. 3. ESR-Spektren nach der Oxidation von **1a** mit $\text{I}_2/\text{AgClO}_4$ in Acetonitril; a) bei Raumtemperatur, b) bei -40°C .

parativen Elektrolyse von **1a** wurden mit der Stoß-induzierten Massenspektrometrie untersucht. Auch hierbei wurde die Bildung von **2** aus **1a** beobachtet. Die Reaktion von **1a** $^{\cdot+}$ ist in der Zeitskala dieser Experimente also so schnell, daß nur das Zerfallsprodukt nachgewiesen wird.

Wurde die chemische Oxidation von **1a** und die ESR-Untersuchung bei -40°C durchgeführt, ergab sich in der nun blaugrünen Lösung ein Spektrum, das sich von dem des Radikalkations $\mathbf{2}^{\cdot+}$ unterscheidet (Abb. 3 b). Die vergrößerte Linienbreite kommt möglicherweise durch Austauschphänomene zwischen Radikalkationen und nicht oxidierten Molekülen zustande. Auch aus der Elektrolyse von **1a** bei -40°C und $+0.25 \text{ V}$ resultierte dieses zweite Spektrum, allerdings in schlechterer Auflösung. In beiden Fällen kann eine Überlagerung mit dem Spektrum von $\mathbf{2}^{\cdot+}$ nicht ausgeschlossen werden. Nach beiden Tieftemperaturexperimenten wurde beim Erwärmen der Lösungen auf Raumtemperatur das Spektrum von Wursters Blau erhalten, welches sich dann – auch bei erneutem Abkühlen – nicht mehr veränderte. Bei -40°C wird somit das ESR-Spektrum einer neuen Spezies registriert, die sich zu $\mathbf{2}^{\cdot+}$ umsetzt; die Veränderungen im Spektrum stellen keinen Temperatureffekt dar.

Der Reaktionsmechanismus für die Einelektronenoxidation von **1a** ist in Schema 1 (linker Teil) angegeben. Eine



Schema 1. Ablauf der elektrochemischen Oxidation von **1a**.

ähnliche Eliminierung von N_2 wurde bei der *Thermolyse* eines 1-Vinylazopyrazols bereits früher beobachtet^[10]. Die Reaktion könnte durch Spaltung von $1a^{\cdot+}$ in das entsprechende Diazenylradikal und das Dimethylnitrenium-Ion eingeleitet werden. Das Diazenylradikal würde dann in N_2 und das dimethylaminosubstituierte Phenylradikal zerfallen und dieses dann durch Rekombination mit dem Nitrenium-Ion zu $2^{\cdot+}$ abreagieren. Aufgrund der Meßergebnisse können parallele Reaktionen von $1a^{\cdot+}$ zu nicht-elektroaktiven und nicht-paramagnetischen Produkten nicht ausgeschlossen werden. Für den zweiten Elektronentransfer (Peaks III/IV; $E^0 = +0.516 \pm 0.004$ V) wurde coulometrisch $n = 0.9$ gefunden. Demnach handelt es sich auch hier um eine Ein-elektronenoxidation, was mit der Differenz der Peakpotentiale ($\Delta E_p = 0.069$ V) in Einklang steht.

Das resultierende Triazen-Dikation $1a^{2+}$ zerfällt schneller als $1a^{\cdot+}$. Während Reduktionspeak IV mit kleiner werdenden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten stark abnimmt, wächst Peak V ($E_p^{\text{ox}} = 1.417 \pm 0.008$ V) deutlich an. Letzterer ist also einem Produkt der Folgereaktion des Dikations zuzuordnen. Peak VI ($E_p^{\text{red}} = -0.751 \pm 0.009$ V) ist im reduktiven Teil des Voltammogramms nur dann zu beobachten, wenn vorher bis mindestens zur Dikationstufe oxidiert wurde, nicht jedoch, wenn man $1a$ nur zum Radikalkation oxidiert. Hier wird demnach ein Zerfallsprodukt von $1a^{2+}$ reduziert. Sowohl aufgrund einer Vergleichsmessung am *p*-Dimethylaminobenzoldiazoniumtetrafluoroborat 3 als auch aus Experimenten unter Zusatz von 3 zur Lösung des Triazens schließen wir, daß die Peaks V und VI der Oxidation bzw. Reduktion von 3 entsprechen. In beiden Fällen treten schnelle irreversible Folgereaktionen auf.

Für die Zerfallsreaktion des bereits früher^[5] mit einer Chinoniminstruktur formulierten $1a^{2+}$ wäre einerseits die Spaltung in 3 und das Dimethylnitrenium-Ion denkbar, wobei letzteres zu Folgeprodukten abreagiert. Andererseits könnte 3 nach Deprotonierung von $1a^{2+}$ aus einem Monokation gebildet werden. Die Spaltung der N–N-Bindung und das Auftreten des Diazonium-Ions 3 sind jedoch nicht auf die von Matřka et al.^[5] postulierte Freisetzung von Protonen zurückzuführen: Auch noch bei einem zehnfachen Überschuß der Base 2,6-Lutidin wurde die Oxidation von 3 in Peak V beobachtet. Die Oxidation zum Dikation $1a^{2+}$ wird in Schema 1 (rechter Teil) formuliert.

Im Gegensatz zur elektrochemischen Oxidation von Aminen^[11] zerfallen die Primärprodukte der Ein- und Zweielektronenoxidation des Triazens $1a$ zunächst nicht unter Solvolyse einer N-Alkylgruppe sondern unter Spaltung einer N–N-Bindung. Verglichen mit den Verhältnissen in den Radikalkationen von Tetraalkylhydrazinen^[12] erscheint diese Bindung in den Triazen-Kationen labil. Bezüglich der Bindungen und der Reaktivität ähneln die offensichalige Spezies $1a^{\cdot+}$ und das Dikation $1a^{2+}$ offensichtlich eher am N3 protonierten Triazenen^[12].

Eingegangen am 1. August,
veränderte Fassung am 25. September 1991 [Z 4847]

[1] Für tertiäre Amine siehe als neues Beispiel: H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193–196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187–190; für sekundäre Amine vgl. H. Kainer, K. H. Haussler, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1563–1570; für primäre Arylamine vgl. P. Hertl, A. Rieker, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *200*, 147–158.

[2] S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 131–138.

[3] M. Julliard, G. Vernin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 287–296.

[4] G. Dryhurst, *Electrochemistry of Biological Molecules*, Academic, New York, 1977, S. 2; T. Shono, T. Toda, N. Oshino, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2639–2641.

[5] V. Zvěřina, M. Remeš, J. Kroupa, Z. Ságner, M. Matřka, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 839–845.

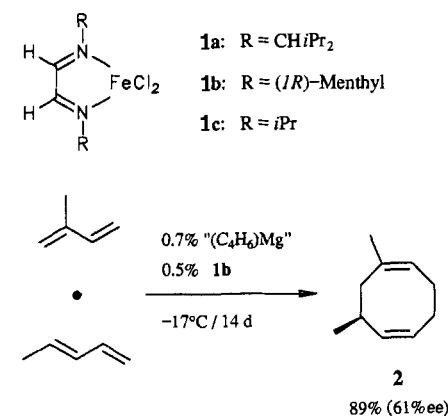
- [6] J. Huguet, M. Libert, C. Caullet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4860–4864.
- [7] Alle Potentiale in dieser Arbeit sind auf einen externen Ferrocenstandard bezogen; Konzentration von $1a$: ca. 10^{-3} M; Bruker Polarograph E310 mit Wenking Voltage Scan Generator VSG 72.
- [8] B. Speiser, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1390–1397.
- [9] T. Yao, S. Musha, M. Munemori, *Chem. Lett.* **1974**, 939–944.
- [10] M. Schulz, L. Mögel, N.-X. Dung, R. Radeglia, *Z. Chem.* **1982**, *22*, 56.
- [11] K. K. Barnes, C. K. Mann, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1474–1479; P. J. Smith, C. K. Mann, *ibid.* **1969**, *34*, 1821–1826; L. C. Portis, V. V. Bhat, C. K. Mann, *ibid.* **1970**, *35*, 2175–2178.
- [12] A. Schmiedekamp, R. H. Smith, Jr., C. J. Michejda, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3433–3436.

Enantioselektive Synthesen cyclopentanoider Verbindungen aus Isopren und Piperylen**

Von Kai-U. Baldenius, Heindirk tom Dieck*, Wilfried A. König, Detlef Icheln und Torsten Runge

Professor Carl Heinrich Krauch zum 60. Geburtstag gewidmet

Eisenkomplexe mit 1,4-Diaza-1,3-dien(DAD)-Liganden katalysieren die Cyclodimerisierung einfacher Diene^[11]. So wird ein 1:1-Piperylen/Isopren-Gemisch von $1a$ nach Aktivierung mit Organomagnesiumverbindungen^[21] in 88% Ausbeute zu racemischem 1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien 2 dimerisiert (Schema 1). Wir fanden nun, daß der mit



Schema 1. Enantioselektive Codimerisierung von Isopren und Piperylen.

C_2 -symmetrischem (1*R*)-Menthyl-DAD^[3] erhaltene Präkatalysator $1b$ optisch aktives (–)-1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien (–)- 2 in 89% Ausbeute mit bis zu 61% ee liefert.

Das Dimethylcyclooctadien (DMCOD) 2 wird durch Säuren leicht zu Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten isomerisiert (Schema 2). Dabei wird das intermediär gebildete Kation durch Nucleophile stereoselektiv zu *endo*-Produkten ($3\text{--}5$) abgefangen, oder es tritt Eliminierung oder Umlagerung/Eliminierung zu Olefinen wie $7\text{--}9$ ein. Die Eliminierung ist stets Nebenreaktion und Ursache für Ausbeuteverluste bei den Additionsprodukten. Molekülmodelle legen die Annahme

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck [+], Dipl.-Chem. K.-U. Baldenius
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. D. Icheln, Dipl.-Chem. T. Runge
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

[+] Neue Adresse:
Gesellschaft Deutscher Chemiker
Postfach 90044, W-6000 Frankfurt am Main 90

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Wir danken der Hoechst AG für Chemikalien.