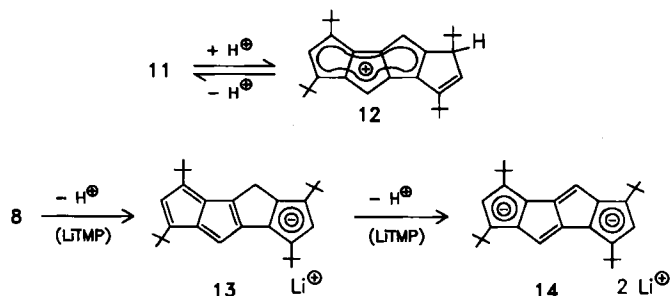


Kohlenwasserstoff **9** (aus *n*-Hexan rotbraune feine Kristalle vom  $F_p = 182^\circ\text{C}$ ; Ausb. 75%). Dehydrierung mit DDQ im Molverhältnis 1:1 liefert die Dihydroverbindung **10** (grünbraunes Pulver,  $F_p = 131^\circ\text{C}$ ; Ausb. 72%). Durch weitere Dehydrierung von **10** oder durch Umsetzung von **9** mit DDQ im Molverhältnis 1:2 gewinnt man 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyldicyclopenta[*a,e*]pentalen **11** als thermisch beständige braunviolette Kristalle (Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  BII–III mit Pentan) vom  $F_p = 136^\circ\text{C}$  (Zers.) in 70% Ausbeute.

In Einklang mit den aus quantenchemischen Berechnungen resultierenden Erwartungen sind die Ringprotonensignale bei  $\delta = 6.58$  und  $6.72$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** gegenüber denen von verbrückten [14]Annulenen wie *trans*-10b, 10c-Dimethyl-10b, 10c-dihydropyren<sup>[8]</sup> ( $\delta = 7.98$ – $8.67$ ) oder *syn*-1,6:8,13-Bismethano-[14]annulen<sup>[9]</sup> ( $\delta = 7.1$ – $7.9$ ) deutlich nach höherem Feld verschoben. Im Vergleich zu den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen des 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalens<sup>[10]</sup> ( $\delta = 4.72$ – $5.07$ ) befinden sich die von **11** dagegen bei tieferem Feld. Die große Ähnlichkeit der Ringprotonensignale von **10** und **11** (Tabelle 1) weist auf einen Cyclopolyolefin-Charakter (weitgehende Doppelbindungsfixierung) des neuen Kohlenwasserstoffs **11** hin. Die Absorptionen im Elektronenspektrum von **11** (Tabelle 1) entsprechen vorzüglich den von Lindner<sup>[11a, 11]</sup> sowie von Toyota und Nakajima<sup>[11b]</sup> berechneten Singulett-Elektronenübergängen für **1A** mit lokalisierten Doppelbindungen.

**11** läßt sich durch Protonierung mit Trifluoressigsäure in  $\text{CHCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  reversibel in das beständige grüne Kation **12**<sup>[12]</sup> überführen, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten mit einem delokalisierten  $10\pi$ -Elektronensystem in Einklang sind.



Die Deprotonierung von **8** mit äquimolaren Mengen LiTMP in THF bei  $25^\circ\text{C}$  liefert das tiefgrüne Anion **13**, das mit weiterem LiTMP zum braungelben 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyldicyclopenta[*a,e*]pentalen-Dianion **14** deprotoniert werden kann. Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Ringprotonen von **11** und **14** zeigt, daß der Übergang vom  $14\pi$ -Perimeter zum  $16\pi$ -Elektronensystem – bei Berücksichtigung der negativen Ladungen in **14** – nicht zur Bildung eines deutlich paratropen Systems führt (Hochfeldverschiebung:  $\Delta\delta = 1.5$ – $2$ )<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 20. Januar 1986 [Z 1630]

- [1] a) H. J. Lindner, unveröffentlichte Ergebnisse; b) A. Toyota, T. Nakajima, *Tetrahedron* 37 (1981) 2575; c) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; d) M. Randic, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444; e) R. Zahradnik, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1039.  
 [2] C. Jutz, H. G. Peuker, W. Kosbahn, *Synthesis* 1976, 673; Z. Yoshida, M. Shibata, E. Ogino, T. Sugimoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3343; T. Toda, N. Shimazaki, T. Mukai, C. Kabuto, *ibid.* 21 (1980) 4001.  
 [3] Nichtbenzoide linear anellierte tricyclische Ionen siehe: a) Cyclopent[*a*]azulenid: R. Fleischer, K. Hafner, J. Wildgruber, P. Hochmann, R. Zahradnik, *Tetrahedron* 24 (1968) 5943; b) 1,6- und 2,6-Di-*tert*-butylcyclopent[*f*]azulenid: K. Hafner, G. F. Thiele, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2567; c) Cyclopent[*e*]azulenid: Z. Yoshida, M. Shibata, A. Sakai, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6383; d) 2,5-Di-*tert*-butyl-

cyclopent[*a*]pentalenid: K. Hafner, G. F. Thiele, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1445.

- [4] P. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo, E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2147; E. Hedaya, M. E. Kent, *ibid.* 92 (1970) 2149; C. Wenstrup, *Top. Curr. Chem.* 62 (1976) 173; *Chimia* 31 (1977) 258.  
 [5] H.-P. Krimmer, B. Stowasser, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5135; K. Hafner, H.-P. Krimmer, B. Stowasser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 490.  
 [6] Von allen isolierten Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.  
 [7] Elektronenspektrum und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8** entsprechen denen von Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyliden)ethan: R. Brand, H.-P. Krimmer, H. J. Lindner, V. Sturm, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5131.  
 [8] V. Boekelheide, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 807.  
 [9] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015.  
 [10] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575.  
 [11] H. J. Lindner: Nach der  $\pi$ -SCF-CI-Methode berechnete Singulett-Elektronen-Übergänge von **1A**:  $\lambda_{\text{max}}$  (F): 224 (0.210), 226 (0.151), 251 (0.031), 289 (0.040), 313 (0.009), 331 (1.045), 334 (0.479), 409 (0.199), 518 (0.003), 888 nm (0.003) (F = Oszillatorstärke).  
 [12] Neben **12** werden geringere Anteile des 3H-Tautomers gebildet.  
 [13] Im Gegensatz zu **14** weist Lithium-2,5-di-*tert*-butylcyclopenta[*a*]pentalenid [**3d**] einen ausgeprägten paratropen Ringstrom auf.

## Synthese von Alkylaziden mit einem polymeren Reagens\*\*

Von Alfred Hassner\* und Meir Stern

Die nucleophile Substitution mit Azid-Ionen ist ein wohlbekannter Syntheseweg zu Alkylaziden<sup>[2]</sup>. Einige der Schwierigkeiten bei der Anwendung dieser präparativen Methode, z. B. die geringe Löslichkeit anorganischer Azide in organischen Lösungsmitteln, sind durch Gebrauch der besser löslichen Tetraalkylammonium-<sup>[3a]</sup> oder Guanidiniumazide<sup>[3]</sup> oder durch Arbeiten unter Phasentransfer-Bedingungen<sup>[4]</sup> umgangen worden, ferner durch Katalyse mit Lewis-Säuren, vor allem bei Reaktionen mit tertiären oder aktivierten Alkylhalogeniden oder -alkoholen<sup>[5]</sup>.

Da Azide thermisch und photochemisch labil sind und häufig auch explodieren<sup>[6]</sup>, ist es empfehlenswert, bei ihrer Umsetzung oder Reinigung auf Wärmeanwendung zu verzichten. Gerade dies ist aber bei den aufgeführten Methoden erforderlich.

Wir berichten nun über das polymere quartäre Ammoniumazid **1** als Reagens für die Herstellung von Aziden. Das Polymer ermöglicht nucleophile Substitutionen an aktivierten und nicht aktivierten Alkylhalogeniden **2** bei Raumtemperatur. Da das unlösliche polymere Reagens in hohem Überschuß angewendet werden kann, läßt sich praktisch quantitativer Umsatz erzielen. Der Fortschritt der Reaktion kann durch GC, DC etc. verfolgt werden. Nach Abfiltrieren des Polymers verbleibt eine Lösung des Alkylazids **3** in einem organischen Lösungsmittel, die entweder direkt oder nach Entfernung des Solvens verwendet werden kann. Das Polymer **1** kann leicht mit  $\text{NaN}_3$ -Lösung regeneriert werden.

Auf diese Weise haben wir nicht nur Benzylhalogenide, sondern auch *n*-Hexylbromid **2b**, Cyclohexylbromid **2c**,  $\alpha$ -Halogenester und -ketone sowie Dihalogenide zu den entsprechenden Aziden umgesetzt (Tabelle 1). Die Lösungsmittel der Wahl sind Chloroform, Ether, Dichlormethan (Vorsicht! siehe unten) und Acetonitril. Wie erwartet verläuft die Reaktion in stärker polaren Solventien schneller,

\* Prof. Dr. A. Hassner, Dr. M. Stern  
 Department of Chemistry, Bar-Ilan University  
 Ramat-Gan 52100 (Israel)

\*\* Synthetische Methoden, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: [1].

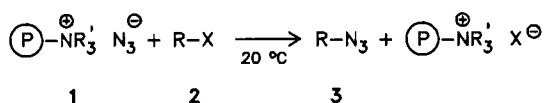
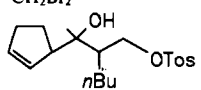


Tabelle 1. Synthese der Azide 3 aus den Edukten 2 und dem Polymer 1 bei 20°C.

	R-X 2	Lösungs- mittel	t [a]	Umsatz (Ausbeute) [%] [b]
a	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Br	CH <sub>3</sub> CN	3 h	100
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -I	CH <sub>3</sub> CN	1 h	100
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -OTos	CH <sub>3</sub> CN	24 h	100
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Cl	CH <sub>3</sub> CN	>7 d	100
b	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Br	Ether	4 d	100 (71)
c	Cyclohexyl-Br	Ether	11 d	94
d	PhCH <sub>2</sub> -Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 h	98 (91)
	PhCH <sub>2</sub> -Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h	100
e	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 h	100 (93) [c]
f	Ph-CO-CH <sub>2</sub> -Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 h	100
g	EtO-CO-CH <sub>2</sub> -Cl	CH <sub>3</sub> CN	2 h	100
h	PhCH <sub>2</sub> O-CO-Cl	Ether	24 h	95
i	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> -Br) <sub>2</sub> -(o)	CH <sub>3</sub> CN	16 h	100 [d]
j	Br-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Br	CH <sub>3</sub> CN	24 h	100
k	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Tetrahydrofuran	16 d	60
l		CH <sub>3</sub> CN	3 d	100

[a] Reaktionszeit. [b] Alle Azide wurden durch IR- und NMR-Spektren und in vielen Fällen auch durch Massenspektren identifiziert. 100% Umsatz wurde durch Abwesenheit des Edukts 2 und ausschließliche Anwesenheit des Produkts 3 (GC, DC) angezeigt. Es wird angenommen, daß ein Teil davon am Polymer 1 adsorbiert bleibt; dies erklärt, daß die Ausbeuten zum Teil geringer als der Umsatz sind. [c] Umgesetzt wird nur das benzyliche Br-Atom. [d] Die Ausbeute eines Dimethylacetylendicarboxylat-Addukts von 3i betrug 90%.

z. B. in Acetonitril und Dimethylformamid (Tabelle 2); sie sind besonders zu empfehlen, wenn das Lösungsmittel nicht entfernt werden muß.

Tabelle 2. Relative Umwandlungsgeschwindigkeit von *n*-Hexylbromid 2b mit dem Polymer 1 in *n*-Hexylazid 3b (nach 4 h in verschiedenen Lösungsmitteln; bestimmt durch GC).

Lösungsmittel	Umwandl. [%]	Lösungsmittel	Umwandl. [%]
Toluol	23	Diethylether	54
Chloroform	26	Aceton	82
Methanol	32	Acetonitril	>95
Tetrahydrofuran	38	Dimethyl-	
Pentan	52	formamid	>95

Zum Vergleich mit anderen Methoden: Butylbromid 2a mußte zur Umwandlung in Butylazid 3a (das durch Destillation gereinigt wurde) in Gegenwart von Methyltriocetylammmoniumchlorid/NaN<sub>3</sub> unter Phasentransfer-Bedingungen<sup>[4]</sup> 3 h auf 100°C erhitzt werden. Mit 1 wird Butylbromid 2a oder sogar das langsamer reagierende Hexylbromid 2b dagegen bei 20°C in 3 h (Lösungsmittel Acetonitril) oder in 24 h (Lösungsmittel Dichlormethan) zum Azid 3a bzw. 3b umgesetzt.

Bemerkenswerterweise ließ sich mit dieser Methode Dibrommethan 2k oder - langsamer - Dichlormethan in Diazidomethan 3k, eine explosive Substanz, umwandeln<sup>[7]</sup>. Dichlormethan ist zwar ein bequemes, niedrigsiedendes Lösungsmittel für Umsetzungen von 1 mit Alkylhalogeniden (üblicherweise in 4–24 h vollständiger Umsatz), doch legen diese Resultate Vorsicht bei der Anwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel nahe. Die Bildung von 3k erfordert über zwei Wochen. Die Reaktivität der Edukte bei der Umsetzung mit dem Polymer 1 ist wie folgt abgestuft: R-I > R-Br > R-OTos > R-Cl, das heißt wie bei anderen nucleophilen Substitutionen.

### Arbeitsvorschrift

Polymer 1: Amberlite IR-400 wurde mit 20proz. NaN<sub>3</sub>-Lösung und danach mit Wasser, Methanol und Chloroform oder Ether gewaschen. Das Polymer wurde anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet; es enthielt 2.55 mmol Azid pro Gramm. Der Reibungsparameter von 1 wurde mit einer Julius-Peter-Apparatur zu 14.4 kg bestimmt, was für hohe mechanische Stabilität spricht.

Umsetzung von 1 mit 2e: 4.9 g (12.5 mmol Azid) 1 wurden mit 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.265 g (1.06 mmol) *p*-Brombenzylbromid 2e versetzt. Nach 2 h Rühren wurde das Polymer abfiltriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Eindampfen der vereinigten Filtrate ergab reines *p*-Brombenzylazid 3e als Öl in 93% Ausbeute; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.5 und 7.2 (AA'BB', 4H); 4.29 (s, 2H); MS: *m/z* 212.74, 210.84.

Eingegangen am 24. Januar 1986 [Z 1637]

- [1] A. Hassner, J. Keogh, *J. Org. Chem.* 51 (1986), im Druck.
- [2] M. E. C. Biffin, J. Miller, D. B. Paul in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Interscience, London 1971, S. 57.
- [3] a) A. Brandstrom, B. Lamb, I. Palmertz, *Acta Chem. Scand. B* 28 (1974) 699; b) A. J. Papa, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1426; c) K. Sakai, J. P. Anselme, *ibid.* 36 (1971) 2387.
- [4] W. Reeves, L. Bahr, *Synthesis* 1976, 823.
- [5] A. Hassner, R. Fibiger, D. Andisik, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4237.
- [6] a) *Nachr. Chem. Tech.* 18 (1970) 26; b) M. J. Lelen, *Cah. Notes Doc.* 91 (1978) 319.
- [7] Einzelheiten über diese Verbindung: A. Hassner, M. Stern, noch unveröffentlicht.

## NEUE BÜCHER

**Methods of Enzymatic Analysis. Vol. 7. Metabolites 2: Tri- and Dicarboxylic Acids, Purines, Pyrimidines and Derivatives, Coenzymes, Inorganic Compounds.** Herausgegeben von H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer und M. Grassl. 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. XXVIII, 641 S., geb. DM 325.00. - ISBN 3-527-26047-1

In den fünf Kapiteln dieses Bandes<sup>[\*]</sup> werden quantitative Analysen für Di- und Tricarbonsäuren; Purine, Pyri-

midine und Nucleoside; Nucleotide, Coenzyme und verwandte Verbindungen; Nucleosiddiphosphate sowie anorganische Verbindungen beschrieben.

Diese Neuauflage unterscheidet sich von der zehn Jahre alten zweiten Auflage hauptsächlich durch die Fülle der neu hinzugekommenen Informationen über die einzelnen Assaymethoden. Jedes Assay wurde um ausführliche Hinweise auf Geschichte, physikalische und biologische Eigenschaften, Biogenese und Vorkommen der jeweiligen Verbindung, speziell für die Analyse wichtige Eigenschaften

[\*] Vgl. *Angew. Chem.* 97 (1985) 890.