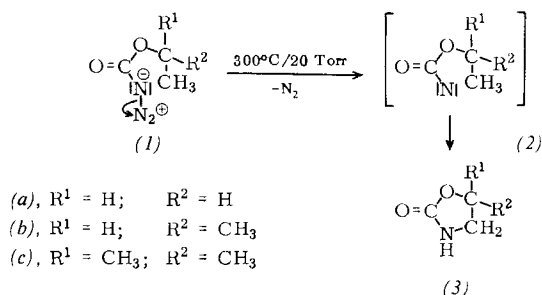


Pyrolyse von Azidoameisensäurealkylestern in der Gasphase [1]

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. D. Kühling

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Die bei der photolytischen oder thermischen Zersetzung von Azidoameisensäurealkylestern (1) unter Stickstoffabspaltung entstehenden Alkoxy-carbonylazene (2) schieben sich in CH-Bindungen ein oder gehen unter Dehydrierung der Lösungsmittel in die entsprechenden Carbamidsäurealkylester über [2]. Um diese Reaktionen zu vermeiden, untersuchten wir die Pyrolyse der Azidoameisensäurealkylester (1) in der Gasphase mit Stickstoff als Inertgas. Bei 300 °C/20 Torr gehen der Äthyl-, Isopropyl- und t-Butylester, (1a)–(1c), unter Stickstoffabspaltung in die Oxazolidone (3) über, die in Ausbeuten von 45–75 % entstehen.



Bei der thermischen Zersetzung in Lösung (Tetrachlorkohlenstoff oder 1.1.2-Trichlor-1.2.2-trifluoräthan) [2a] bildet der Äthylester (1a) nicht das Oxazolidon (3a), sondern zwei Moleküle des Azidocarbonyl-äthylester [2a, 3], dessen Bildung wir bei der Gasphasenpyrolyse bisher nicht nachweisen konnten. Wir nehmen an, daß in der Gasphase die Konzentration an (1) und (2) infolge der Verdünnung durch das Inertgas so gering ist, daß die in Lösung beobachtete Dimerisierung nicht eintritt [4].

Der t-Butylester (1c) reagiert hingegen auch in Lösung ausschließlich intramolekular zu (3c). Offenbar schirmt die t-Butylgruppe den Azen-Stickstoff ab, und die räumliche Nachbarschaft der Methylgruppen begünstigt die Cyclisierung [2a, b].

Eingegangen am 30. Oktober 1964 [Z 851]

[1] Pyrolyse organischer Azide in der Gasphase, II. Mitteilung. I. Mitteilung: R. Kreher u. D. Kühling, Angew. Chem. 76, 272 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 309 (1964).

[2a] R. Puttnr u. K. Hafner, Tetrahedron Letters 1964, 3119.

[2b] R. Kreher u. G. H. Bockhorn, Angew. Chem. 76, 681 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 589 (1964).

[2c] D. S. Breslow et al., Tetrahedron Letters 1964, 2945, 2483.

[2d] J. Hora, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 1079 (1964).

[3] Vgl. die Untersuchungen von W. Lwowski, T. W. Mattingly jr. u. T. J. Maricich, Tetrahedron Letters 1964, 1591, zur Bildung von Azidocarbonyl-äthylester aus (1a) und (2a).

[4] Offen bleibt die Frage, wie weit das unterschiedliche Verhalten von (1) in der Gasphase und in Lösung durch Reaktions-temperatur und Solvatisierung bedingt ist.

1-Vinylcyclohexa-1.3-dien aus 5.6-Diacetoxycycloocten

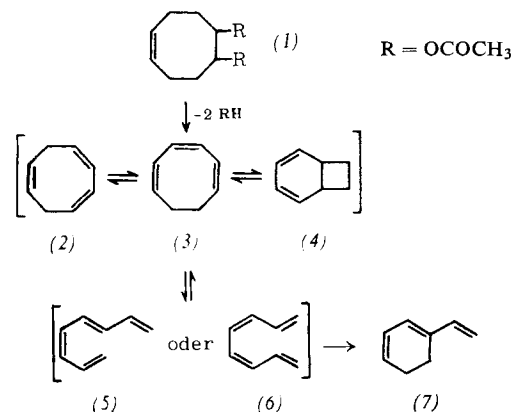
Von Dr. W. Ziegenbein [*]

Wissenschaftliche Abteilung
der Chemische Werke Hüls A.-G., Marl/Kreis Recklinghausen

Nach der Pyrolyse von 5.6-Diacetoxycycloocten (1) (K_p = 103–105 °C/1,5 Torr, n_D²⁰ = 1,4731) bei 500 °C/20 Torr unter Stickstoff läßt sich durch Feindestillation eine Kohlenwasserstoff-Fraktion (ca. 50 % Ausbeute, K_p = 47 °C/20

Torr, n_D²⁰ = 1,540) gewinnen, die vorwiegend ein Olefin der Summenformel C₈H₁₀ und wenig Styrol enthält. Die Isolierung des Olefins gelingt durch Chromatographie an einer 2 m langen Al₂O₃-Säule (Ausbeute bezogen auf (1): 40 %). Der mehrfach ungesättigte, in reinem Zustand leicht polymerisierende, farblose Kohlenwasserstoff (n_D²⁰ = 1,5377) ist nicht identisch mit 1.3.6-Cyclooctatrien (2), 1.3.5-Cyclooctatrien (3), Bicyclo[4.2.0]octa-2.4-dien (4) [1], trans.trans-1.3.5.7-Octatetraen [2] und cis.trans-1.3.5.7-Octatetraen (5) [3]. Elementaranalyse, UV-, IR-, NMR- und Massenspektrum, oxydativer Abbau und die Hydrierung zu Äthylcyclohexan identifizieren die Substanz als das bisher unbekannte 1-Vinylcyclohexa-1.3-dien (7) [UV: λ_{max} = 288, 298, 310 mμ in iso-Octan].

Die Ergebnisse der Acetat-Pyrolyse lassen sich durch die intermediäre Bildung der Valenzisomeren (2), (3) oder des mit diesen im Gleichgewicht stehenden (4) und des cis.trans-(5) oder cis.cis-1.3.5.7-Octatetraens (6) deuten [4].



Die Bildung des Styrols kann durch Dehydrierung von (7) – wahrscheinlich über Äthylbenzol als Isomerisierungsprodukt – erklärt werden.

Die Verbindung (7) entsteht mit 15 % Ausbeute neben einem 1.2-Trimethylen-cyclopentadien auch bei der Pyrolyse von 2.3-Diacetoxy-bicyclo[3.3.0]octan (K_p = 96–96,5 °C/1 Torr, n_D²⁰ = 1,4647).

Eingegangen am 5. November 1964 [Z 858]

[*] Der Autor dankt Frau Dr. Th. Böhm-Gößl, Dr. L. Rohrschneider und Ing. G. Peitscher für die physikalisch-chemischen Untersuchungen und Messungen sowie für deren Interpretation.

[1] W. Sanne u. O. Schlichting, Angew. Chem. 75, 156 (1963); A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trunbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952); E. Vogel, O. Roos u. K.-H. Disch, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962).

[2] G. F. Woods u. L. H. Schwartzmann, J. Amer. chem. Soc. 71, 1396 (1949); E. R. Lippincott, W. R. Fairheller jr. u. C. E. White, J. Amer. chem. Soc. 81, 1316 (1959); US-Pat. 2707196 (28. Sept. 1949/26. April 1955), Erf.: G. F. Woods; Chem. Abstr. 50, 2649 (1956); D. E. Evans, J. chem. Soc. (London) 1961, 2566.

[3] W. Ziegenbein, bisher unveröffentlichte Synthese (λ_{max} = 302; 288,5; 276,5; 266 mμ, in iso-Octan).

[4] Vgl. W. v. E. Doering u. W. R. Roth; Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); Tetrahedron 19, 715 (1963).

Pentaleno[2.1.6-def]heptalen, ein nichtbenzoides Isomeres des Pyrens

Von Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Chem. R. Fleischer und K. Fritz

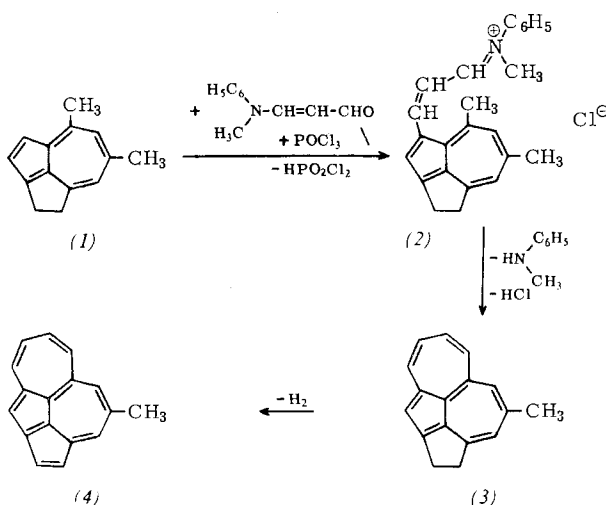
Institut für Organische Chemie der Universität München

Polycyclisch konjugierte, nichtbenzoide Kohlenwasserstoffe beanspruchen im Zusammenhang mit der Frage nach den Beziehungen zwischen Konstitution und „aromatischem“ Charakter theoretisches Interesse [1].

Von Prof. Dr. Richard Kuhn, Dr. F. A. Neugebauer
und H. Trischmann

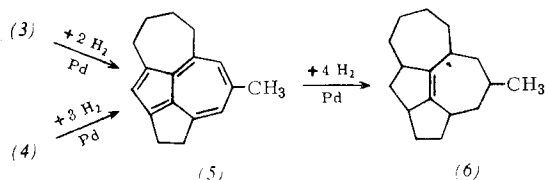
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Ausgehend von dem früher beschriebenen 4,6-Dimethyl-1,8-cyclopenteno-azulen (1) [2] konnte der tetracyclische Kohlenwasserstoff (4), ein nichtbenzoides Isomeres eines Methylpyrens, dargestellt werden, in dem formal Pentalen mit Heptalen oder zwei Azulenmoleküle miteinander kombiniert sind und das die Bauelemente des Sesquifulvalens, Heptafulvens und Fulvens enthält. Verbindung (1) reagiert mit N-Methylanilinoacrolein in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 20°C unter Bildung des Immonium-Salzes (2) (Ausbeute 90 %, Perchlorat: schwarzviolette Kristalle, Zerspkt. > 260°C), das in Gegenwart von Natriummethylat in siedendem Methanol unter Abspaltung von N-Methylanilin intramolekular zu (3) (Ausbeute: 35 %, braune Kristalle, Fp = 62–63°C, Trinitrobenzol-Komplex: Fp = 196°C) kondensiert. Die Dehydrierung von (3) mit Chloranil in Benzol bei 20°C liefert (4) in 65-proz. Ausbeute als thermisch beständige schwarze Nadeln vom Fp = 109°C, die sich in organischen Lösungsmitteln mit weinroter Farbe lösen; die Lösung fluoresziert grün. Das UV-Spektrum von (4) zeigt Maxima bei 255 (log ϵ = 4,55), 262 (4,57),



284 (4,75), 291 (4,83), 317 (4,24), 367 (3,55), 382 (3,61), 396 (3,38), 405 (3,35), 421 (3,58), 449 (3,76), 504 (2,74), 539 (3,00), 582 (3,11), 710 (2,08) und 813 (1,70) m μ (in n-Hexan).

Das NMR-Spektrum weist neben dem Protonensignal der Methylgruppe (Singulett bei 7,25 τ) das Multiplett der 9 Ringprotonen bei 1,5–3,3 τ auf. Verbindung (4) bildet einen Trinitrobenzol-Komplex vom Fp = 209°C und läßt sich unter Aufnahme der für drei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffmenge zum Azulen (5) (blaugrüne Nadeln, Fp = 64°C; Trinitrobenzol-Komplex: Fp = 139°C) hydrieren (Normal-



druck), das auch durch Reduktion von (3) zugänglich ist. Die weitere katalytische Hydrierung von (5) bei Normaldruck führt unter Aufnahme von 4 Mol H₂ vermutlich zum Kohlenwasserstoff (6), dessen Doppelbindung mit Brom oder Tetranitromethan nachgewiesen werden kann. Als cyclisch konjugiertes System mit 4n π -Elektronen (n = 4) ist (4) gegenüber elektrophilen Agentien überraschend stabil. Es löst sich in 70-proz. Perchlorsäure und kann bei 0°C durch Verdünnen dieser Lösung unverändert zurückgewonnen werden.

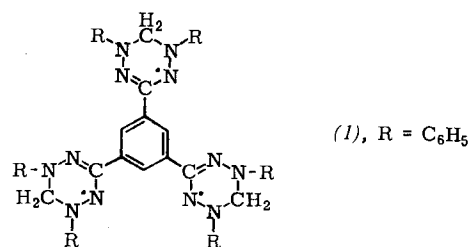
Eingegangen am 9. November 1964 [Z 859]

[1] K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964).

[2] K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959).

Die Bildungsfreudigkeit und Beständigkeit der Verdazyle [1] hat die Gewinnung einer Verbindung mit drei ungepaarten Elektronen pro Molekül möglich gemacht. 1,3,5-Triformylbenzol wurde über das Trisphenylhydrazon mit kristallisiertem Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin in das äußerst schwer lösliche, rote Trisformazan (es verpufft bei 272 bis 273°C) verwandelt.

Dessen Suspension in Dimethylformamid (DMF) ergab mit BaO + Ba(OH)₂ und Methyljodid [1] das tiefgrüne dreifache Radikal 1,3,5-Tris-(1,2-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol (1), das zehn in Konjugation stehende Sechsringe (7 Benzolkerne und 3 Heterocyclen) enthält. Aus DMF/Methanol kristallisiert es in nahezu schwarzen Prismen vom Zerspkt. 242 bis 243°C.



Bei der katalytischen Hydrierung in DMF mit Pd/BaSO₄ nimmt (1) sehr rasch 1,48–1,50 Mol H₂ (ber.: 1,50 Mol) auf. Seine molare Extinktion in DMF, ϵ = 12500 bei λ_{\max} = 721 m μ , ist fast dreimal so groß wie die von 1,3,5-Triphenylverdazyl (λ_{\max} = 720 m μ , ϵ = 4400).

Die mit der magnetischen Waage gemessene paramagnetische Suszeptibilität μ_{eff}/μ_B (berechnet für drei ungepaarte, entkoppelte Elektronen, $\sqrt{9} = 3$) beträgt

bei 298° K: 2,96 \pm 0,06

bei 195° K: 2,97

bei 77° K: 3,02

Das ESR-Spektrum [2] erstreckt sich wie dasjenige des 1,3,5-Triphenylverdazyls über 50 Gauß. Die Tatsache, daß die Hyperfeinstruktur im Gegensatz zu derjenigen des 1,3,5-Triphenylverdazyls (9 Linien im Abstand von 6 Gauß; Intensitätsverhältnis 1:4:10:16:19:16:10:4:1) nicht aufgelöst ist, führen wir auf eine Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins zurück.

Die Messungen zeigen, daß die drei Radikal-Elektronen im π -Elektronensystem des Triradikals in den angewendeten Magnetfeldern von > 3000 Gauß praktisch vollständig entkoppelt sind ($\uparrow \uparrow \uparrow$).

Im Gegensatz zu den Biradikalen Porphyrindin [3] und NO-Indigo [4], deren Paramagnetismus mit sinkender Temperatur abnimmt, bleiben die Elektronen des Triradikals bis 77°K ungepaart, obwohl sich mesomere Formen eines Zwitterion-Monoradikals schreiben lassen, bei denen die Spinkonzentration auf 1/3 zurückgehen müßte ($\uparrow \downarrow \uparrow$).

Eingegangen am 11. November 1964 [Z 860]

[*] 5. Mitteilung über Verdazyle; — 4. Mitteilung: Angew. Chem. 76, 691 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 762 (1964); — 3. Mitteilung: Angew. Chem. 76, 230 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 232 (1964).

[1] R. Kuhn u. H. Trischmann, Angew. Chem. 75, 294 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 155 (1963); Mh. Chem. 95, 457 (1964).

[2] Herrn Prof. Dr. K. H. Hausser danken wir für die ESR-Messung und deren Diskussion.

[3] R. Kuhn u. H. Katz, Angew. Chem. 46, 478 (1933); E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 521, 81 (1936).

[4] R. Kuhn u. W. Blau, Liebigs Ann. Chem. 615, 99 (1958).