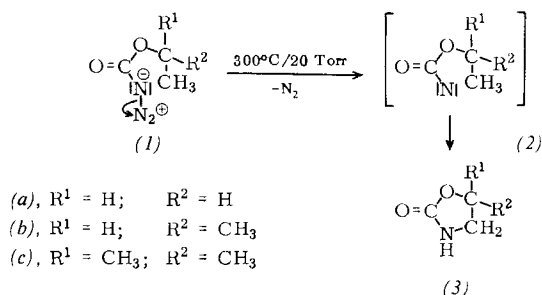


Pyrolyse von Azidoameisensäurealkylestern in der Gasphase [1]

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 Azidocarbonyldiäthylester [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. Puttner 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 Azidocarbonyldiäthylester aus (1a) und (2a).

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

1-Vinylcyclohexa-1.3-dien aus 5.6-Diacetoxycycloocten

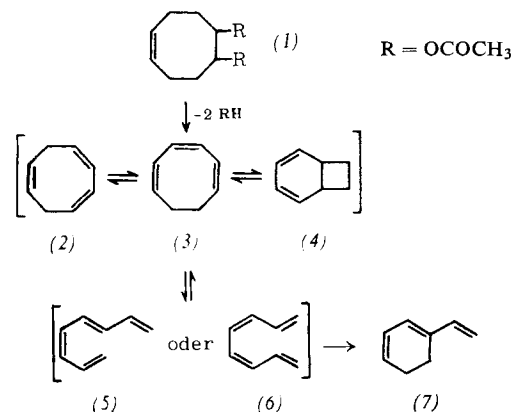
Von Dr. W. Ziegenbein [*]

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

Nach der Pyrolyse von 5.6-Diacetoxycycloocten (1) ($K_p = 103\text{--}105^\circ\text{C}/1,5\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4731$) bei $500^\circ\text{C}/20\text{ Torr}$ unter Stickstoff läßt sich durch Feindestillation eine Kohlenwasserstoff-Fraktion (ca. 50 % Ausbeute, $K_p = 47^\circ\text{C}/20$

Torr, $n_D^{20} = 1,540$) gewinnen, die vorwiegend ein Olefin der Summenformel C_8H_{10} und wenig Styrol enthält. Die Isolierung des Olefins gelingt durch Chromatographie an einer 2 m langen Al_2O_3 -Säule (Ausbeute bezogen auf (1): 40 %). Der mehrfach ungesättigte, in reinem Zustand leicht polymerisierende, farblose Kohlenwasserstoff ($n_D^{20} = 1,5377$) 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: $\lambda_{\text{max}} = 288, 298, 310\text{ m}\mu$ 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 ($K_p = 96\text{--}96,5^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4647$).

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 ($\lambda_{\text{max}} = 302; 288,5; 276,5; 266\text{ m}\mu$, 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].