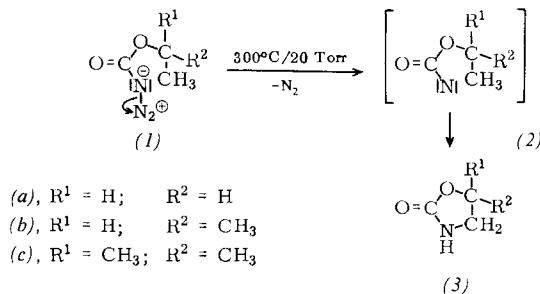


## Pyrolyse von Azidoameisensäurealkylestern in der Gasphase [1]

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 Azidesters reagieren unter Stickstoffabspaltung zu Azodicarbonsäurediäthylester [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.

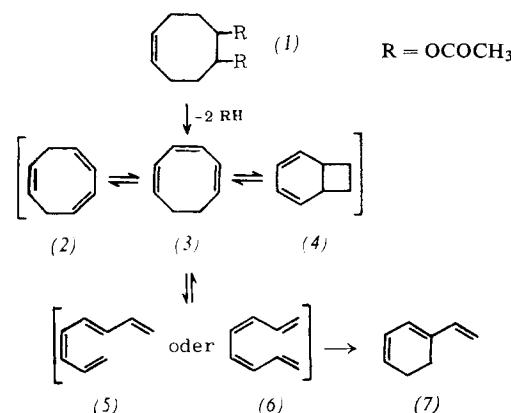
[2d] J. Hora, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 1079 (1964).

[3] Vgl. die Untersuchungen von W. Lwowski, T. W. Mattingly jr. u. T. J. Maricich, Tetrahedron Letters 1964, 1591, zur Bildung von Azodicarbonsäurediäthylester 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.

Torr,  $n_D^{20} = 1,540$ ) gewinnen, die vorwiegend ein Olefin der Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  und wenig Styrol enthält. Die Isolierung des Olefins gelingt durch Chromatographie an einer 2 m langen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -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, oxydative 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. Feairheller jr. u. C. E. White, J. Amer. chem. Soc. 81, 1316 (1959); US.-Pat. 2 707 196 (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).

## 1-Vinylcyclohexa-1,3-dien aus 5,6-Diacetoxy-cycloocten

Von Dr. W. Ziegenbein [\*]

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

Nach der Pyrolyse von 5,6-Diacetoxy-cycloocten (1) ( $K_p = 103\text{--}105^\circ\text{C}/1,5 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,4731$ ) bei 500 °C/20 Torr unter Stickstoff läßt sich durch Feindestillation eine Kohlenwasserstoff-Fraktion (ca. 50 % Ausbeute,  $K_p = 47^\circ\text{C}/20$

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