

ben das gleiche Carben **24**, das ebenfalls durch niedrige *D*- und *E*-Werte charakterisiert ist (Tabelle 1). Aus 3-Isochinolylnitren erhielten wir dagegen **26**. Die entsprechenden Carbodiimide **25** und **27** wurden schon IR-spektroskopisch beobachtet<sup>[4, 11]</sup>.

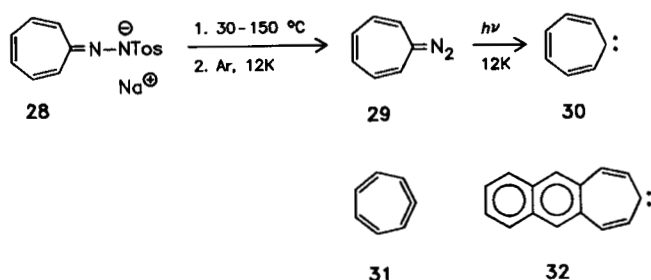


Tabelle 1. ESR-Daten einiger Nitrene (N) und Carbene (C) [a].

Triplet-Spezies	Art	$ D/hc $ [cm <sup>-1</sup> ]	$ E/hc $ [cm <sup>-1</sup> ]	Zahl der Exp. [b]
<b>3</b> [c, d]	N	0.990(5)	0.0000(0)	4
<b>4</b> [d]	C	0.967	0.0000	1
<b>12</b> [c, d]	N	0.793(6)	0.0025(4)	7
<b>Z-13</b> [c]	C	0.531(1)	0.0265(3)	7
<b>E-13</b> [c]	C	0.467(0)	0.0259(2)	4
<b>17</b> [c, d]	N	0.925(2)	0.0023(3)	6
<b>18</b> [c]	C	0.489(1)	0.0245(2)	9
<b>20</b> [c, d]	N	1.051(8)	0.0000(0)	3
<b>21</b> [c]	C	0.426(2)	0.0056(2)	2
2-Chinolylnitren [c-e]	N	1.034(2)	0.0039(1)	3
1-Isochinolylnitren [c-e]	N	0.847(2)	0.0042(1)	2
<b>24</b> [c]	C	0.386(1)	0.0150(0)	3
3-Isochinolylnitren [c-e]	N	0.943(2)	0.0049(1)	4
<b>26</b>	C	0.433(0)	0.0124(0)	2
Phenylcarben [c, f]	C	0.517(1)	0.0245(2)	7
<b>30</b> [c]	C	0.425(0)	0.0222(2)	2
<b>32</b> [c]	C	0.453	0.0193	1
2-Pyrazinylitren [c-e]	N	1.014(2)	0.0000	3
2-Pyrimidinylitren [c-e]	N	1.217(15)	0.0052(0)	4
4-Chinolylnitren [c, d, g]	N	0.882(3)	0.0020(2)	5
2-Chinoxalylitren [c, e]	N	0.955(2)	0.0030(1)	2
2-Chinoxalylcarben [c, h]	C	0.474(0)	0.0261(1)	7

[a]  $H_0 = hv/g\beta \approx 3372.0$  Gauß; der exakte Wert von  $\nu$  wurde in jedem Experiment neu bestimmt. Ungenauigkeiten der *D*- und *E*-Werte in der letzten Stelle. [b] Zahl der Experimente, die zur Bestimmung der Mittelwerte von *D* und *E* und deren Ungenauigkeiten herangezogen wurden. [c] Photochemisch erzeugt. [d] Thermisch erzeugt. [e] Aus Aziden bzw. anellierten Tetrazolen. [f] Durch Photolyse von Phenylidiazomethan oder Pyrolyse von 5-Phenyltetrazol und anschließende Photolyse. [g] Aus 4-Chinolylazid oder durch thermische Umlagerung von 2-Chinoxalylcarben, das durch Pyrolyse entweder aus 1,2,3-Triazolol[1,5-*a*]chinoxalin oder 2-(5-Tetrazolyl)chinoxalin erzeugt wurde. [h] Photolyse von Triazolochinoxalin oder Tetrazolylchinoxalin.

Aufgrund dieser Resultate versuchten wir, Triplet-Cycloheptatrienyliden **30** darzustellen. Die milde Pyrolyse des Salzes **28** ergab die Diazo-Verbindung **29** (IR: 2048 cm<sup>-1</sup>; Ar, 12 K). Die Photolyse von **29** bei 12 K lieferte ein Carben mit niedrigem *D*-Wert, das sich von Phenylcarben unterscheidet (Tabelle 1). Die ESR-Signalintensität

folgt nicht exakt dem Curie-Gesetz, und bei erneutem Abkühlen der erwärmten Probe wurden nicht mehr die Anfangsintensitäten erreicht. Dafür kann es mehrere Gründe geben, aber eine mögliche Erklärung ist, daß **30** einen Triplett-Grundzustand hat und beim Erwärmen teilweise in das Allen **31** übergeht, das eine niedrigere Energie hat<sup>[10]</sup>. Daher sollte wiederholtes Erwärmen und Abkühlen die Triplet-Verbindung **30** vollständig aus der Matrix entfernen<sup>[12]</sup>. Cyclohepta[*b*]naphthalin-8-yliden **32** mit Triplett-Grundzustand<sup>[13]</sup> wurde ähnlich erzeugt und ergab sehr ähnliche *D*- und *E*-Werte wie **30** (Tabelle 1).

Eingegangen am 16. Dezember 1985,  
veränderte Fassung am 26. Februar 1986 [Z 1592]

- [1] E. Wasserman, *Prog. Phys. Org. Chem.* **8** (1971) 319.
- [2] M. S. Platz in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, New York 1984, Kapitel 7, S. 359-393.
- [3] Der Pyrolyse-Ofen mit einem 10 × 0.8 cm-Quarzrohr ist an einen Air-Products-He-Kryostaten CSA-202E angeflanscht. Isolierung der Produkte in Argon-Matrix bei 12-15 K auf einem Kupferstab, Abstand zwischen Ausgang Pyrolyse-Ofen und Kupferstab 2.5 cm, 10<sup>-4</sup> Torr; verwendet wurden Varian-E6-Spektrometer, AEG-Kernresonanz-Feldstärkemesser und Rohde-und-Schwarz-Mikrowellenfrequenzmesser. *D*- und *E*-Werte wurden mit einem iterativen Computerprogramm berechnet, das auf *Wassermans* Gleichungen beruht: E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 1763.
- [4] C. Wentrup in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, New York 1984, Kapitel 8, S. 395-432.
- [5] C. Wentrup, C. Mayor, R. Gleiter, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 2628; C. Thetaz, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1258.
- [6] Zur entsprechenden photochemischen gegenseitigen Umwandlung von Pyridylcarbenen und Phenylnitren siehe O. L. Chapman, R. S. Sheridan, J.-P. LeRoux, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6245.
- [7] W. D. Crow, M. N. Paddon-Row, *Aust. J. Chem.* **28** (1975) 1755.
- [8] ESR von Chinolylnitren: R. S. Hutton, H. D. Roth, M. L. M. Schilling, J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5147; H. D. Roth, R. S. Hutton, *Tetrahedron* **41** (1985) 1567.
- [9] C. Wentrup, *Top. Curr. Chem.* **62** (1976) 173; *Reactive Molecules*, Wiley, New York 1984, S. 184, 230.
- [10] M. Z. Kassae, M. R. Nimlos, K. E. Downie, E. E. Waali, *Tetrahedron* **41** (1985) 1579; MNDO-Werte: **29**-S: 91.5 kcal/mol; **30**-T: 97.4 kcal/mol; **30**-S (Übergangszustand): 114.4 kcal/mol.
- [11] C. Wentrup, H.-W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6159.
- [12] Die Singulett-Verbindung **31** wurde IR- und UV-spektroskopisch nachgewiesen: P. R. West, O. L. Chapman, J.-P. LeRoux, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1779.
- [13] A. Hackenberger, H. Dürr, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2644.

## Synthese eines Dicyclopenta[*a,e*]pentalens durch [6 + 2]-Cycloaddition von 1,3-Di-*tert*-butyl-5-vinylidencyclopentadien und konsekutive 8 $\pi$ -elektrocyclische Reaktion\*\*

Von Bernd Stowasser und Klaus Hafner\*

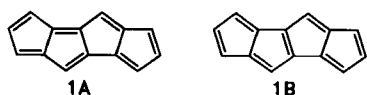
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Nichtbenzoide linear anellierte [4n + 2]- sowie [4n]- $\pi$ -Elektronensysteme können formal als durch zentrale  $\sigma$ -Bindungen gestörte Annulene betrachtet werden. Nach quantenchemischen Untersuchungen sollen die Bindungsverhältnisse dieser Polycylen sowohl durch den  $\pi$ -Perimeter als auch durch die Teilstrukturen bestimmt werden<sup>[1]</sup>. Bei den drei bisher bekannten, aus mehr als zwei ausschließlich nichtbenzoiden Ringen aufgebauten linear anellierten Kohlenwasserstoffen - Cyclohepta[*a*]cyclopent[*e*]- sowie -*g*]azulen und Azuleno[2,1-*a*]azulen<sup>[2]</sup> - enthalten

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, B. Stowasser  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

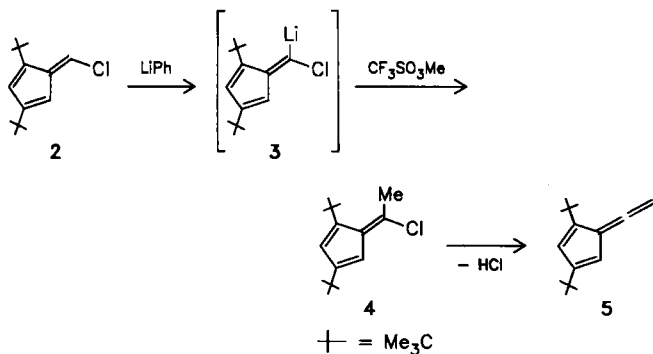
\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert.

auch die Teilstrukturen dieser aromatischen  $18\pi$ -Elektronensysteme  $[4n+2]\pi$ -Elektronen<sup>[3]</sup>. Daher interessierten die Bindungsverhältnisse eines der noch unbekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit  $[4n+2]$ -Perimeter und  $[4n]\pi$ -Teilstrukturen. Diese Voraussetzungen erfüllt Dicyclopenta[*a,e*]pentalen **1**. Wir berichten über die Synthese seines Tetra-*tert*-butyl-Derivats **11** durch eine überraschende, neuartige Dimerisierung des „Pentafulvenallens“ **5**<sup>[4]</sup>. Die Synthese eröffnet zugleich einen einfachen Zugang zu den noch weitgehend unerschlossenen linear anellierten Tetraquinanen. Das  $14\pi$ -Elektronensystem von **1** besteht formal aus einer Pentalen- und einer Pentafulven-Teilstruktur (**1A**) oder zwei Pentalen-Einheiten (**1B**).

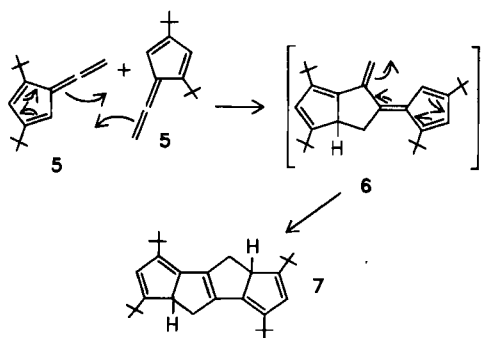


Nach  $\pi$ -SCF-MO-Berechnungen sollte der Perimeter von **1** eine durch Pseudo-Jahn-Teller-Effekt bedingte ausgeprägte Doppelbindungs-Fixierung aufweisen und das  $\pi$ -Bindungsisomer **1A** ( $C_s$ -Symmetrie) um ca.  $4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  energieärmer als **1B** ( $C_{2h}$ -Symmetrie) mit zwei überlappenden pentalenoiden Teilstrukturen sein. Dem delokalisierten  $14\pi$ -Elektronensystem dürfte eine um ca.  $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  höhere Bildungsenthalpie als **1A** zukommen<sup>[1a]</sup>.

Als Edukt für die Synthese des Tetra-*tert*-butyl-Derivats **11** des Tetracyclus **1** diente 1,3-Di-*tert*-butyl-5-vinylidencyclopentadien **5**. Während „Pentafulvenallene“ bisher nur durch Pyrolyse oder Photolyse von Diradikalbild-



nern<sup>[4]</sup> zugänglich waren, bereiteten wir **5** durch Metallierung des 6-Chlorpentafulvens **2**<sup>[5]</sup> mit Phenyllithium (Tetrahydrofuran (THF),  $-78^\circ\text{C}$ ) zum Carbenoid **3**, anschließende Methylierung mit Trifluormethan-sulfonsäuremethylester ( $-78^\circ\text{C}$ ) zu **4** (gelbe Blättchen,  $\text{Fp}=71^\circ\text{C}$ , Ausb. 33%) und HCl-Eliminierung mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) ( $-78$  bis  $25^\circ\text{C}$ ) in 88proz. Ausbeute als hellgelbe Kristalle vom  $\text{Fp}=43\text{--}44^\circ\text{C}$  (nach Sublimation)<sup>[6]</sup>. **5** dimerisiert in einer Festkörperreaktion bei ca.



$10^\circ\text{C}$  innerhalb von ca. 14 Tagen zu 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-4,4a,8,8a-tetrahydrodicyclopenta[*a,e*]pentalen **7** (aus *n*-Hexan hellgelbe Kristalle, Zers. ab  $114^\circ\text{C}$ ; Ausb. 35%). Der Bildung von **7** dürfte eine  $[6+2]$ -Cycloaddition der terminalen Doppelbindung von **5** mit dem Pentafulven-Teilstück eines zweiten Moleküls **5** zum Tetrahydropentalen-Derivat **6** vorausgehen, welches anschließend unter  $8\pi$ -Elektrocyclisierung zu **7** reagiert.

Während die direkte Dehydrierung von **7** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) in Ether bei  $25^\circ\text{C}$  nur **8** (aus *n*-Hexan braune Kristalle, Sublimation  $>250^\circ\text{C}$ ; Ausb. 63%)<sup>[7]</sup> ergibt, führt die Protonen-katalysierte Tautomerisierung ( $\text{CHCl}_3/\text{HCl}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) von **7** zum

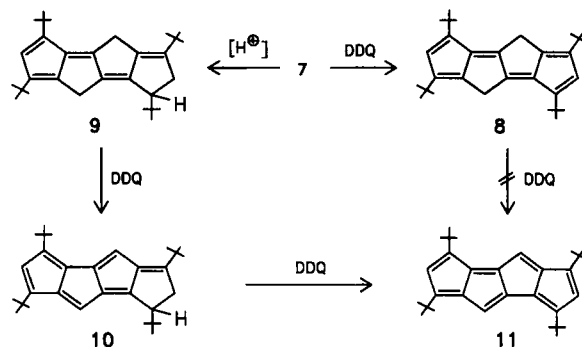


Tabelle 1. Spektrale Daten von **4**, **5**, **7**–**14**.  $^1\text{H-NMR}$  bei 300 MHz,  $J$  in Hz.

**4**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.15$  (s; 9H, *t*Bu), 1.31 (s; 9H, *t*Bu), 2.71 (s;  $\text{CH}_3$ ), 6.26 (d,  $J=2.4$ ; 1H, 2-H oder 4-H), 6.28 (d,  $J=2.4$ ; 1H, 2-H oder 4-H); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 260 (4.19) sh, 266 (4.27), 272 (4.27), 281 (4.06) sh, 376 nm (2.66)

**5**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=1.16$  (s; 9H, *t*Bu), 1.36 (s; 9H, *t*Bu), 4.81 (d,  $J=1.2$ ; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.04 (d,  $J=2.0$ ; 1H, 2-H), 6.24 (dt,  $J_1=2.0$ ,  $J_2=1.2$ ; 1H, 4-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz):  $\delta=29.6$ , 31.4, 32.3, 34.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 76.3 ( $\text{CH}_2$ ), 110.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 116.2, 124.1 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 149.8, 153.0, 211.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 250 (4.13), 354 nm (2.80)

**7**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=1.16$  (s; 18H, *t*Bu), 1.33 (s; 18H, *t*Bu), 2.65 (m,  $J_1=12.5$ ,  $J_2=5.8$ ; 2H, 4/8-H), 3.25 (m,  $J_1=12.5$ ,  $J_2=7.5$ ; 2H, 4/8-H), 4.35 (ddd,  $J_1=7.5$ ,  $J_2=5.8$ ,  $J_3=1.8$ ; 2H, 4a/8a-H), 6.38 (d,  $J=1.8$ ; 2H, 2/6-H); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 227 (4.09), 276 (3.44), 392 nm (4.19)

**8**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.24$  (s; 18H, *t*Bu), 1.26 (s; 18H, *t*Bu), 3.56 (s; 4H, 4/8-H), 6.36 (s; 2H, 2/6-H); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 255 (3.36), 264 (3.37), 305 (3.79) sh, 320 (4.14) sh, 333 (4.46), 350 (4.68), 368 (4.64), 474 nm (3.24)

**9**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.96$  (s; 9H, *t*Bu), 1.22 (s; 9H, *t*Bu), 1.26 (s; 9H, *t*Bu), 1.29 (s; 9H, *t*Bu), 2.68 (m; 2H, 2/3-H), 2.87 (dd,  $J_1=18.0$ ,  $J_2=7.5$ ; 1H, 2-H), 3.25 (d,  $J=21.0$ ; 1H, 4-H), 3.39 (d,  $J=21.0$ ; 1H, 4-H), 3.42 (s; 2H, 8-H), 6.34 (s; 1H, 6-H); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 244 (3.63) sh, 252 (3.70), 260 (3.69), 288 (3.62) sh, 302 (3.71) sh, 358 (4.46) sh, 369 (4.53), 382 (4.46) sh, 425 nm (3.28) sh

**10**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=0.88$  (s; 9H, *t*Bu), 1.18 (s; 9H, *t*Bu), 1.20 (s; 9H, *t*Bu), 1.22 (s; 9H, *t*Bu), 2.66 (dd,  $J_1=6.5$ ,  $J_2=1.8$ ; 1H, 3-H), 2.72 (dd,  $J_1=19.0$ ,  $J_2=1.8$ ; 1H, 2-H), 2.95 (dd,  $J_1=19.0$ ,  $J_2=6.5$ ; 1H, 2-H), 5.96 (br. s; 1H, 6-H oder 8-H), 6.16 (s; 1H, 6-H oder 8-H), 6.60 (d,  $J=0.6$ ; 1H, 4-H); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 275 (3.97) sh, 327 (4.68), 337 (4.63) sh, 435 (3.33), 497 nm (3.04) sh

**11**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.31$  (s; 18H, *t*Bu), 1.33 (s; 18H, *t*Bu), 6.58 (s; 2H, 2/6-H oder 4/8-H), 6.72 (s; 2H, 2/6-H oder 4/8-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.47 MHz):  $\delta=29.8$ , 30.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.7, 33.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 118.3 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.3 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 142.7, 142.9, 145.8, 155.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 226 (4.10), 249 (3.92) sh, 349 (4.58), 399 (3.68) sh, 518 (3.25), 808 nm (1.57) sh

**12**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.13$  (s; 9H, *t*Bu), 1.44 (s; 9H, *t*Bu), 1.58 (s; 18H, *t*Bu), 3.70 (d,  $J=1.9$ ; 1H, 1-H), 7.42 (d,  $J=1.9$ ; 1H, 2-H), 7.70 (br. s; 1H, 6-H), 8.09 (s; 1H, 8-H), 8.46 (d,  $J=0.8$ ; 1H, 4-H); UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{lg}\epsilon$ ) = 265 (3.83) sh, 308 (4.06), 369 (4.26), 435 (3.84) sh, 470 (3.50) sh, 547 (2.97) sh, 572 (3.06) sh, 622 (3.33) sh, 663 (3.43), 722 (3.24) sh, 862 (2.54), 974 nm (2.23)

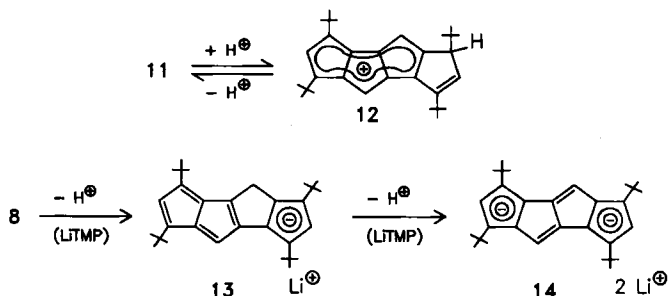
**13**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{TTHF}$ ):  $\delta=1.01$  (s; 9H, *t*Bu), 1.03 (s; 9H, *t*Bu), 1.20 (s; 9H, *t*Bu), 1.22 (s; 9H, *t*Bu), 3.51 (s; 2H, 4-H), 4.42 (s; 1H, 8-H), 5.06 (s; 1H, 2-H), 5.65 (s; 1H, 6-H)

**14**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{TTHF}$ ):  $\delta=1.00\text{--}1.33$  (*t*Bu-Signale verdeckt von LiTMP/TMP-Signalen), 4.64 (s; 2H, 4/8-H oder 2/6-H), 5.13 (s; 2H, 2/6-H oder 4/8-H)

Kohlenwasserstoff **9** (aus *n*-Hexan rotbraune feine Kristalle vom Fp=182°C; Ausb. 75%). Dehydrierung mit DDQ im Molverhältnis 1:1 liefert die Dihydroverbindung **10** (grünbraunes Pulver, Fp=131°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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BII-III mit Pentan) vom Fp=136°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 CDCl<sub>3</sub>) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** gegenüber denen von verbrückten [14]Annulenen wie *trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihydro-pyren<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 <sup>1</sup>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 Cyclopolyyolefin-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 CHCl<sub>3</sub> bei 25°C reversibel in das beständige grüne Kation **12**<sup>[12]</sup> überführen, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit einem delokalisierten 10 $\pi$ -Elektronensystem in Einklang sind.



Die Deprotonierung von **8** mit äquimolaren Mengen LiTMP in THF bei 25°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 <sup>1</sup>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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8** entsprechen denen von Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienylidene)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**:  $\lambda_{max}$  (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 wohl bekannter 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 NaN<sub>3</sub>-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].