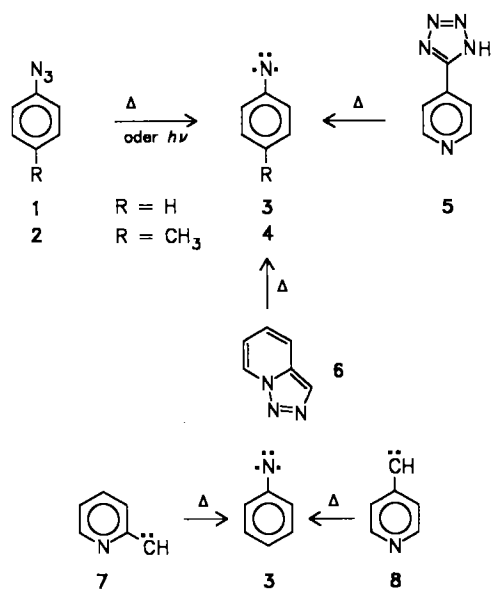


ESR-spektroskopischer Nachweis thermisch erzeugter Triplett-Nitrene und photochemisch erzeugter Triplett-Cycloheptatrienylidene**

Von Martin Kuzaj, Holger Lüerssen und Curt Wentrup*

Alle ESR-spektroskopisch beobachteten Nitrene^[1,2] wurden bisher durch Photolyse in Tieftemperatur-Gläsern oder -Matrices erzeugt. Wir berichten nun über die thermische Erzeugung von Nitrenen in der Gasphase mit anschließender Matrixisolierung^[3]. Dadurch können thermische Carben- und Nitren-Umlagerungen direkt beobachtet werden, während bisher nur Produkt-Studien möglich waren^[4]. Weiterhin beschreiben wir die erste Beobachtung von Cycloheptatrienyliden und seinen Aza-Derivaten.

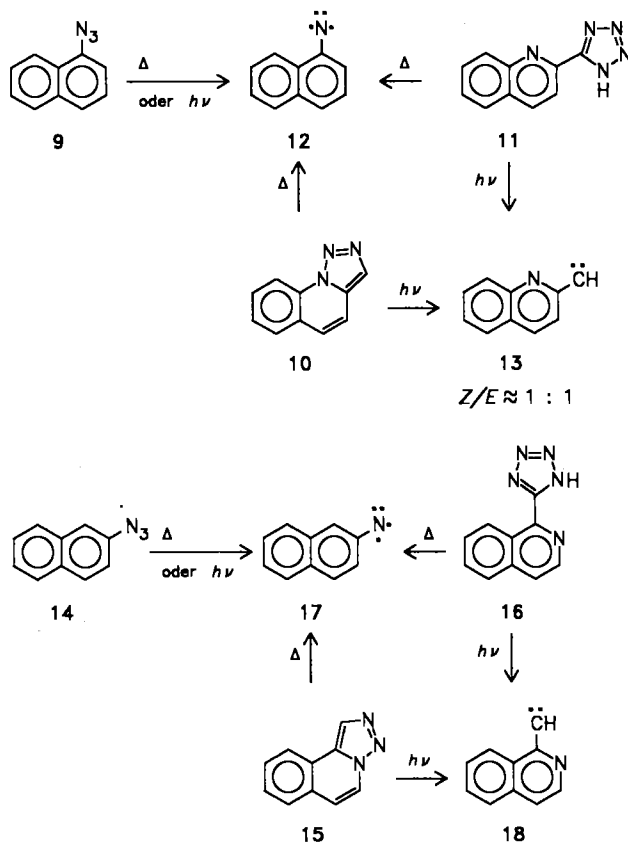
Die Pyrolyse von Phenylazid 1 bei 500°C ergab eine Verbindung mit einem starken ESR-Signal ($|D/hc| = 0.9896$; $|E/hc| = 0.00 \text{ cm}^{-1}$), typisch für Phenylnitren 3^[2]. Das Photolyseprodukt von matrixisoliertem 1 lieferte das gleiche Signal. Bei der Pyrolyse der Carben-Vorstufen 5 und 6 wurden ebenfalls Phenylnitren-Spektren beobachtet. Dies bestätigt die Carben-Nitren-Umlagerungen 7→3 bzw. 8→3^[5,6]. *p*-Tolylnitren 4 wurde auf ähnliche Weise aus *p*-Tolylazid 2 erzeugt (Tabelle 1). Die viel diskutierte thermische Cycloperambulation^[7] zu *m*- und *o*-Tolylnitren fand unter diesen Bedingungen nicht in meßbarem Ausmaß statt.



Definierte Nitrene 12 und 17 wurden ebenfalls aus den Naphthylaziden 9 bzw. 14 und den Carben-Vorstufen 10 und 11 bzw. 15 und 16 erhalten. Es wurde keine gegenseitige Umwandlung der 1- und 2-Naphthylnitrene 12 bzw. 17 beobachtet. Die Carbene 13^[8] und 18 entstanden nur durch Photolyse der Carben-Vorstufen (Ar, 12 K). Die *Z*- und *E*-Formen von 13 entstanden etwa im Verhältnis 1:1. Daß sich die Carben-Vorstufen thermisch vollständig zu Nitrenen umlagern, bestätigt unsere Hypothese, Nitrene seien thermodynamisch stabiler als die isomeren Carbene^[9].

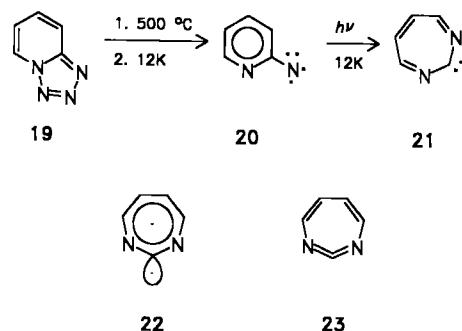
[*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dr. M. Kuzaj, Dr. H. Lüerssen
Department of Chemistry, University of Queensland
St. Lucia, Brisbane, Queensland, Australien 4067

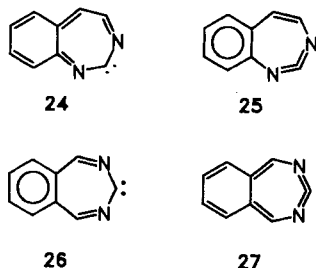
[**] Diese Arbeit wurde an der Universität Marburg begonnen und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die University of Queensland, Australien, gefördert.



Die Zwischenstufen der Carben-Nitren-Umlagerung werden heute meist als Cycloheptatetraene/Azacycloheptatetraene formuliert^[2,4]. Die entsprechenden Carbene (Cycloheptatrienylidene/Azacycloheptatrienylidene) wurden nie beobachtet. Wenn Cycloheptatrienylidene Triplett-Grundzustände haben^[10], sollten sie sich durch Photolyse von Triplett-Vorstufen herstellen lassen. Dies scheint gelungen zu sein: Die Photolyse (200 W-Hochdruck-Hg-Lampe) von thermisch erzeugtem, in Ar-Matrix isoliertem 2-Pyridylnitren 20 ergab ein neues Triplett-Carben, das durch ungewöhnlich niedrige *D*- und *E*-Werte charakterisiert werden konnte (Tabelle 1). Sie sind zu niedrig für ein Heteroarylcarben, da Aza-Substitution in der Regel zu einem Anstieg des *D*-Werts führt (Tabelle 1). Daher handelt es sich vermutlich um 1,3-Diazacycloheptatrienyliden 21, das, wie die kanonische Struktur 22 zeigt, als stark delokalisiertes System betrachtet werden kann. Bei der thermischen (Singulett-)Umlagerung von 20 (IR-spektroskopisch verfolgt) tritt nur das Carbodiimid 23 auf, das vermutlich der niedrigste Energiezustand dieses Siebenring-Systems ist^[11].

Die Zuordnung von 21 wurde durch Bestrahlung von 2-Chinolylnitren und 1-Isochinolylnitren überprüft. Beide erga-





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

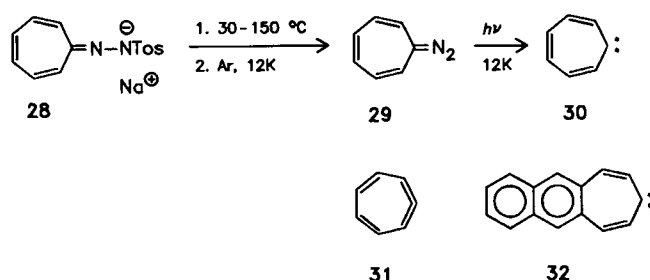


Tabelle 1. ESR-Daten einiger Nitrene (N) und Carbene (C) [a].

Triplet-Spezies	Art	$ D/hc $ [cm ⁻¹]	$ E/hc $ [cm ⁻¹]	Zahl der Exp. [b]
3 [c, d]	N	0.990(5)	0.0000(0)	4
4 [d]	C	0.967	0.0000	1
12 [c, d]	N	0.793(6)	0.0025(4)	7
Z-13 [c]	C	0.531(1)	0.0265(3)	7
E-13 [c]	C	0.467(0)	0.0259(2)	4
17 [c, d]	N	0.925(2)	0.0023(3)	6
18 [c]	C	0.489(1)	0.0245(2)	9
20 [c, d]	N	1.051(8)	0.0000(0)	3
21 [c]	C	0.426(2)	0.0056(2)	2
2-Chinolynitren [c-e]	N	1.034(2)	0.0039(1)	3
1-Ischinolynitren [c-e]	N	0.847(2)	0.0042(1)	2
24 [c]	C	0.386(1)	0.0150(0)	3
3-Ischinolynitren [c-e]	N	0.943(2)	0.0049(1)	4
26	C	0.433(0)	0.0124(0)	2
Phenylcarben [c, f]	C	0.517(1)	0.0245(2)	7
30 [c]	C	0.425(0)	0.0222(2)	2
32 [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-Chinolynitren [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] $H_0 = h\nu/g\beta \approx 3372.0$ Gauß; der exakte Wert von ν 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 Phenyl diazomethan 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-Triazol[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⁻¹; 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^[10]. Daher sollte wiederholtes Erwärmen und Abkühlen die Triplet-Verbindung **30** vollständig aus der Matrix entfernen^[12]. Cyclohepta[*b*]naphthalin-8-yliden **32** mit Triplett-Grundzustand^[13] 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 x 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, 10⁻⁴ 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 Chinolylcarbenen: 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 π -elektrocyclische Reaktion**

Von Bernd Stowasser und Klaus Hafner*

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Nichtbenzoide linear anellierte [4*n* + 2]- sowie [4*n*]- π -Elektronensysteme können formal als durch zentrale σ -Bindungen gestörte Annulene betrachtet werden. Nach quantenchemischen Untersuchungen sollen die Bindungsverhältnisse dieser Polycyclen sowohl durch den π -Perimeter als auch durch die Teilstrukturen bestimmt werden^[1]. 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^[2] – 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.