

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^[4, 11].

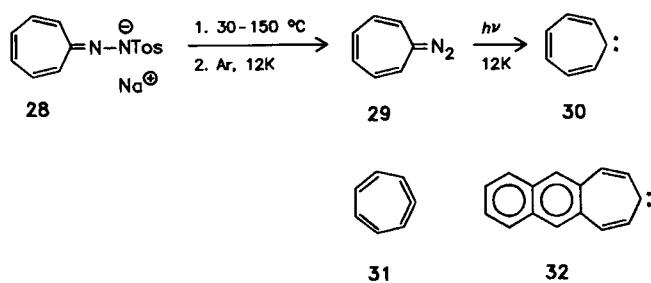


Tabelle 1. ESR-Daten einiger Nitrene (N) und Carbene (C) [a].

Triplet-Spezies	Art	D/hcl [cm ⁻¹]	E/hcl [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	0.53(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-Chinolylnitren [c-e]	N	1.034(2)	0.0039(1)	3
1-Isochinolylnitren [c-e]	N	0.847(2)	0.0042(1)	2
24 [c]	C	0.386(1)	0.0150(0)	3
3-Isochinolylnitren [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-Pyrazinylnitren [c-e]	N	1.014(2)	0.0000	3
2-Pyrimidinylnitren [c-e]	N	1.217(15)	0.0052(0)	4
4-Chinolylnitren [c, d, g]	N	0.882(3)	0.0020(2)	5
2-Chinoxalylnitren [c, e]	N	0.955(2)	0.0030(1)	2
2-Chinoxalylicarben [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 Phenyliazomethan oder Pyrolyse von 5-Phenyltetrazol und anschließende Photolyse. [g] Aus 4-Chinolylazid oder durch thermische Umlagerung von 2-Chinoxalylicarben, das durch Pyrolyse entweder aus 1,2,3-Triazolo[1,5-*a*]chinoxalin oder 2-(5-Tetrazolyl)chinoxalin erzeugt wurde. [h] Photolyse von Triazolochinoxalin oder Tetrazolylchinoxalin.

Aufgrund dieser Resultate versuchten wir, Triplet-Cycloheptatrienyliiden 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 Triplet-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 Triplet-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 × 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. Kassaei, 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-vinyldicyclopentadien und konsekutive 8π-eletrocyclische Reaktion**

Von Bernd Stowasser und Klaus Hafner*

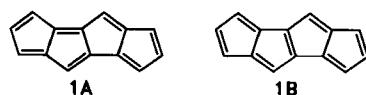
Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Nichtbenzoide linear anellierte [4n + 2]- sowie [4n]-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

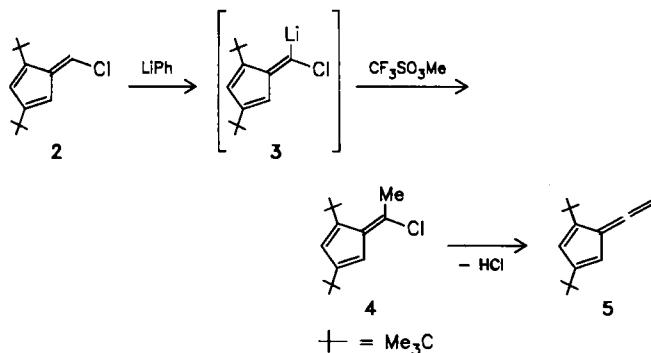
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert.

auch die Teilstrukturen dieser aromatischen 18π -Elektronensysteme $[4n+2]\pi$ -Elektronen^[3]. Daher interessierten die Bindungsverhältnisse eines der noch unbekannten 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 „Pentafulvenalens“ 5^[4]. Die Synthese eröffnet zugleich einen einfachen Zugang zu den noch weitgehend unerschlossenen linear anellierten Tetraquinanen. Das 14π -Elektronensystem von 1 besteht formal aus einer Pentalen- und einer Pentafulven-Teilstruktur (1A) oder zwei Pentalen-Einheiten (1B).

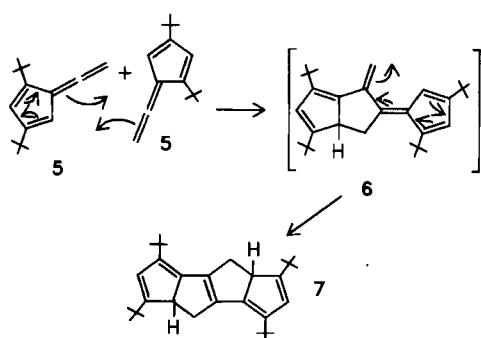


Nach π -SCF-MO-Berechnungen sollte der Perimeter von 1 eine durch Pseudo-Jahn-Teller-Effekt bedingte ausgeprägte Doppelbindungs-Fixierung aufweisen und das π -Bindungsisomer 1A (C_s -Symmetrie) um ca. $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ energieärmer als 1B (C_{2h} -Symmetrie) mit zwei überlappenden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

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



nern^[4] zugänglich waren, bereiteten wir 5 durch Metallierung des 6-Chlorpentafulvens 2^[5] mit Phenyllithium (Tetrahydrofuran (THF), -78°C) zum Carbenoid 3, anschließende Methylierung mit Trifluormethan-sulfonsäuremethylester (-78°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°C) in 88proz. Ausbeute als hellgelbe Kristalle vom $\text{Fp} = 43$ – 44°C (nach Sublimation)^[6]. 5 dimerisiert in einer Festkörperreaktion bei ca.



10°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°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 8π -Elektrocyclisierung zu 7 reagiert.

Während die direkte Dehydrierung von 7 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in Ether bei 25°C nur 8 (aus *n*-Hexan braune Kristalle, Sublimation $> 250^\circ\text{C}$; Ausb. 63%)^[7] ergibt, führt die Protonen-katalysierte Tautomerisierung (CHCl_3/HCl , 25°C) von 7 zum

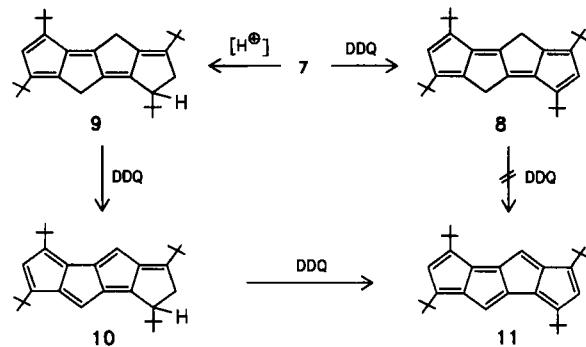


Tabelle 1. Spektrale Daten von 4, 5, 7–14. $^1\text{H-NMR}$ bei 300 MHz , J in Hz.

4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (s; 9 H, *tBu*), 1.31 (s; 9 H, *tBu*), 2.71 (s; CH_3), 6.26 (d, $J = 2.4$; 1 H, 2-H oder 4-H), 6.28 (d, $J = 2.4$; 1 H, 2-H oder 4-H); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 260$ (4.19) sh, 266 (4.27), 272 (4.27), 281 (4.06) sh, 376 nm (2.66)

5: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.16$ (s; 9 H, *tBu*), 1.36 (s; 9 H, *tBu*), 4.81 (d, $J = 1.2$; 2 H, CH_2), 6.04 (d, $J = 2.0$; 1 H, 2-H), 6.24 (dt, $J_1 = 2.0$, $J_2 = 1.2$; 1 H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.47 MHz): $\delta = 29.6$, 31.4, 32.3, 34.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 76.3 (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): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 250$ (4.13), 354 nm (2.80)

7: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.16$ (s; 18 H, *tBu*), 1.33 (s; 18 H, *tBu*), 2.65 (m, $J_1 = 12.5$, $J_2 = 5.8$; 2 H, 4/8-H), 3.25 (m, $J_1 = 12.5$, $J_2 = 7.5$; 2 H, 4/8-H), 4.35 (ddd, $J_1 = 7.5$, $J_2 = 5.8$, $J_3 = 1.8$; 2 H, 4a/8a-H), 6.38 (d, $J = 1.8$; 2 H, 2/6-H); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 227$ (4.09), 276 (3.44), 392 nm (4.19)

8: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (s; 18 H, *tBu*), 1.26 (s; 18 H, *tBu*), 3.56 (s; 4 H, 4/8-H), 6.36 (s; 2 H, 2/6-H); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 255$ (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: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.96$ (s; 9 H, *tBu*), 1.22 (s; 9 H, *tBu*), 1.26 (s; 9 H, *tBu*), 1.29 (s; 9 H, *tBu*), 2.68 (m; 2 H, 2/3-H), 2.87 (dd, $J_1 = 18.0$, $J_2 = 7.5$; 1 H, 2-H), 3.25 (d, $J = 21.0$; 1 H, 4-H), 3.39 (d, $J = 21.0$; 1 H, 4-H), 3.42 (s; 2 H, 8-H), 6.34 (s; 1 H, 6-H); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 244$ (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: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (s; 9 H, *tBu*), 1.18 (s; 9 H, *tBu*), 1.20 (s; 9 H, *tBu*), 1.22 (s; 9 H, *tBu*), 2.66 (dd, $J_1 = 6.5$, $J_2 = 1.8$; 1 H, 3-H), 2.72 (dd, $J_1 = 19.0$, $J_2 = 1.8$; 1 H, 2-H), 2.95 (dd, $J_1 = 19.0$, $J_2 = 6.5$; 1 H, 2-H), 5.96 (br. s; 1 H, 6-H oder 8-H), 6.16 (s; 1 H, 6-H oder 8-H), 6.60 (d, $J = 0.6$; 1 H, 4-H); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 275$ (3.97) sh, 327 (4.68), 337 (4.63) sh, 435 (3.33), 497 nm (3.04) sh

11: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s; 18 H, *tBu*), 1.33 (s; 18 H, *tBu*), 6.58 (s; 2 H, 2/6-H oder 4/8-H), 6.72 (s; 2 H, 2/6-H oder 4/8-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (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): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 226$ (4.10), 249 (3.92) sh, 349 (4.58), 399 (3.68) sh, 518 (3.25), 808 nm (1.57) sh

12: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ (s; 9 H, *tBu*), 1.44 (s; 9 H, *tBu*), 1.58 (s; 18 H, *tBu*), 3.70 (d, $J = 1.9$; 1 H, 1-H), 7.42 (d, $J = 1.9$; 1 H, 2-H), 7.70 (br. s; 1 H, 6-H), 8.09 (s; 1 H, 8-H), 8.46 (d, $J = 0.8$; 1 H, 4-H); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 265$ (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)

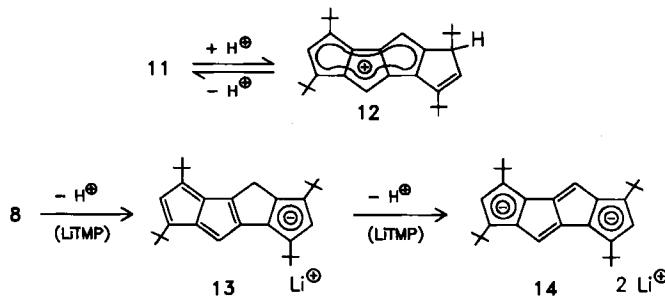
13: $^1\text{H-NMR}$ (D_6JTHF): $\delta = 1.01$ (s; 9 H, *tBu*), 1.03 (s; 9 H, *tBu*), 1.20 (s; 9 H, *tBu*), 1.22 (s; 9 H, *tBu*), 3.51 (s; 2 H, 4-H), 4.42 (s; 1 H, 8-H), 5.06 (s; 1 H, 2-H), 5.65 (s; 1 H, 6-H)

14: $^1\text{H-NMR}$ (D_6JTHF): $\delta = 1.00$ – 1.33 (*tBu*-Signale verdeckt von LiTMP/TMP-Signalen), 4.64 (s; 2 H, 4/8-H oder 2/6-H), 5.13 (s; 2 H, 2/6-H oder 4/8-H)

Kohlenwasserstoff **9** (aus *n*-Hexan rotbraune feine Kristalle vom $F_p = 182^\circ\text{C}$; Ausb. 75%). Dehydrierung mit DDQ im Molverhältnis 1:1 liefert die Dihydroverbindung **10** (grünbraunes Pulver, $F_p = 131^\circ\text{C}$; 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_2O_3 BII-III mit Pentan) vom $F_p = 136^\circ\text{C}$ (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_3) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** gegenüber denen von verbrückten [14]Annulenen wie *trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-dihydropyren^[8] ($\delta = 7.98$ - 8.67) oder *syn*-1,6:8,13-Bismethano-[14]annulen^[9] ($\delta = 7.1$ - 7.9) deutlich nach höherem Feld verschoben. Im Vergleich zu den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen des 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalens^[10] ($\delta = 4.72$ - 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 Cyclopolyolefin-Charakter (weitgehende Doppelbindungsfixierung) des neuen Kohlenwasserstoffs **11** hin. Die Absorptionen im Elektronenspektrum von **11** (Tabelle 1) entsprechen vorzüglich den von Lindner^[1a, 11] sowie von Toyota und Nakajima^[1b] berechneten Singulett-Elektronenübergängen für **1A** mit lokализierten Doppelbindungen.

11 läßt sich durch Protonierung mit Trifluoressigsäure in CHCl_3 bei 25°C reversibel in das beständige grüne Kation **12**^[12] überführen, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit einem delokalisierten 10π -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 $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Ringprotonen von **11** und **14** zeigt, daß der Übergang vom 14π -Perimeter zum 16π -Elektronensystem – bei Berücksichtigung der negativen Ladungen in **14** – nicht zur Bildung eines deutlich paratropen Systems führt (Hochfeldverschiebung: $\Delta\delta = 1.5$ - 2)^[13].

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. Zahradník, *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. Zahradník, *Tetrahedron* **24** (1968) 5943; b) 1,6- und 2,6-Di-*tert*-butylcyclopent[*a*]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-

cyclopenta[*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. Wentrup, *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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8** entsprechen denen von Bis(2,4-di-*tert*-butylcyclopentadienyliden)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 π -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 (0.045), 334 (0.479), 409 (0.199), 518 (0.003), 888 nm (0.003) ($F =$ Oszillatortröße).
- [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 wohlbekannter Syntheseweg zu Alkylaziden^[2]. 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^[3a] oder Guanidiniumazide^[3b] oder durch Arbeiten unter Phasentransfer-Bedingungen^[4] umgangen worden, ferner durch Katalyse mit Lewis-Säuren, vor allem bei Reaktionen mit tertiären oder aktivierten Alkylhalogeniden oder -alkoholen^[5].

Da Azide thermisch und photochemisch labil sind und häufig auch explodieren^[6], 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 aktivierte und nicht aktivierte Alkylhalogenide **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_3 -Lösung regeneriert werden.

Auf diese Weise haben wir nicht nur Benzylhalogenide, sondern auch *n*-Hexylbromid **2b**, Cyclohexylbromid **2c**, α -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].