

verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und aus dem bei (6a)–(6d), (7) und (8) angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Eingegangen am 5. Februar 1968 [Z 736a]

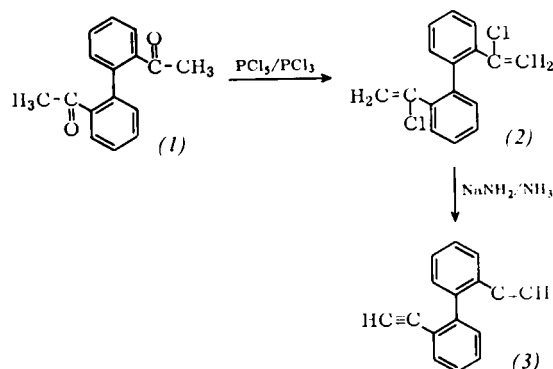
[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. J. Ehret
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

- [1] W. Dilthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. 128, 139 (1930).
[2] W. Dilthey, J. Horst u. W. Schommer, J. prakt. Chem. 143, 189 (1935).
[3] W. Ried u. D. Freitag, Chem. Ber. 99, 2675 (1966).
[4] W. Ried u. M. L. Mehrotra, Angew. Chem. 79, 187 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 172 (1967).
[5] W. Ried u. D. Freitag, Tetrahedron Letters 1967, 3135.
[6] W. Ried u. D. Freitag, Chem. Ber. 101, 756 (1968).
[7] J. Rigaudy u. L. Nédélec, Bull. Soc. chim. France 1, 655f (1959).
[8] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1329 (1964).
[9] W. Ried u. V. B. Saxena, Angew. Chem. 80, 366 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

Synthese von 2,2'-Diäthynylbiphenyl und seine Umsetzung mit Cyclopentadienon-Derivaten

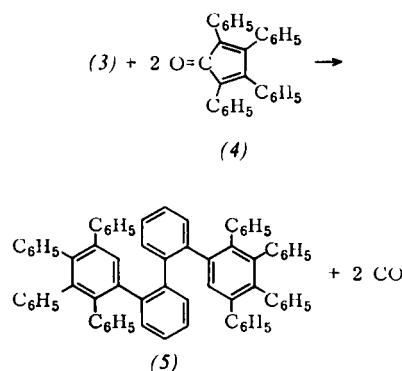
Von W. Ried und V. B. Saxena^[*]

Das bisher unbekannte 2,2'-Diäthynylbiphenyl (3) ist als Ausgangsmaterial für photo- und thermochemische Reaktionen interessant. Seine Synthese gelingt wie folgt: 2,2'-Diacetylphenyl (1) [1] reagiert bei 40 °C mit $\text{PCl}_5/\text{PCl}_3$ zu 2,2'-Bis(chlorvinyl)biphenyl (2), aus dem mit NaNH_2 [2] in



flüssigem NH_3 2 mol HCl abgespalten werden. Das Produkt (3) kristallisiert in farblosen Oktaedern und schmilzt bei 49 °C.

Mit Cyclopentadienon-Derivaten, z.B. (4), reagieren beide Äthynyl-Gruppen in (3) bei höherer Temperatur unter CO-Eliminierung zu Polyphenylen, z.B. (5), farblose Kristalle, $\text{Fp} = 235$ °C.



Synthese von 2,2'-Diäthynylbiphenyl (3)

6 g (0,025 mol) 2,2'-Diacetylphenyl und 20 g PCl_5 (0,1 mol) werden in 50 ml PCl_3 48 Std. unter Rühren auf 40 °C erhitzt. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Eis versetzt. Die wässrige Suspension wird mit etwa 300 ml Benzol extrahiert, die organische Phase sofort an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Eluiert wird mit 1000 ml Benzol. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Äther auf, dekantiert die Lösung sofort in eine NaNH_2 -Suspension, dargestellt aus 6 g Natrium, 400 ml flüssigem Ammoniak und 0,3 g Eisen(III)-nitrat bei –40 °C. Es wird 2 Std. bei –40 °C gerührt. Zur Zerstörung des überschüssigen Natriumamids gibt man 15 g Ammoniumchlorid zu und läßt das Ammoniak über Nacht verdampfen. Hydrolysiert wird mit verdünnter Schwefelsäure, die organische Komponente wird mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wird in Benzol an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Das Filtrat dampft man ein und hält den Rückstand 2 Tage bei –30 °C. Ausbeute: 1,2 g (ca. 25 %), farblose Blättchen, $\text{Fp} = 49$ °C.

Umsetzungen von Cyclopentadienon-Derivaten mit 2,2'-Diäthynylbiphenyl

1 mol (3) und 2 mol des Cyclopentadienon-Derivates werden in wenig β -Dekalol unter Stickstoff bis zum Aufhören der Gasentwicklung und bis zur weitgehenden Entfärbung erhitzt (mehrere Stunden). Dann wird abgekühlt, abgesaugt und aus Essigester oder o-Dichlorbenzol umkristallisiert.

Eingegangen am 13. März 1968 [Z 736b]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. V. B. Saxena
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

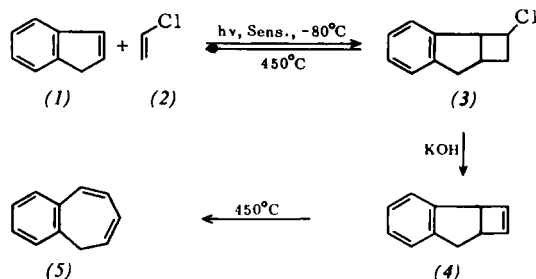
- [1] D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1956, 3475.
[2] W. Hübel u. R. Merényi, Angew. Chem. 74, 781 (1962).

Eine einfache Synthese von Benzocyclohepten

Von W. Metzner und K. Morgenstern^[*]

In Gegenwart von Photosensibilisatoren addiert Inden (1) 1,2-Dichloräthylen unter Bildung von 1,2-Dichlor-1,2,2a,7b-tetrahydrocyclobuta[b]inden [1]. Die Ausdehnung dieser Reaktion auf Vinylchlorid (2) bot sich als Basis für eine einfache Synthese des bisher schwer zugänglichen [2] Benzocycloheptens (5) an.

Durch Belichtung (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filterglas) von (1) und Benzophenon in flüssigem (2) bei –80 °C erhielten wir mit 69 % Ausbeute das Addukt (3) als Gemisch zweier Stereoisomere (Molverhältnis 10:1; $\text{Kp} = 82\text{--}86$ °C/0,8 Torr). Bei dem Versuch, (3) unter thermischer HCl -Abspaltung [3] in (5) zu überführen [4], trat Spaltung in die Aus-



gangsprodukte der Photoreaktion ein. Mit KOH /Triäthylenglykol bei 230 °C läßt sich (3) jedoch mit 60 % Ausbeute zu dem bisher unbekannten 2a,7b-Dihydrocyclobuta[b]inden (4) ($\text{Kp} = 43\text{--}45$ °C/0,3–0,5 Torr; $n_D^{20} = 1,5642$) dehydro-

halogenieren. Aus (4) erhält man durch thermische Valenzisomerisierung^[5] (5) mit 83 % Ausbeute^[4].

Eingegangen am 9. Februar 1968 [Z 732]

[*] Dr. W. Metzner und Dr. K. Morgenstern
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

[1] W. Metzner, *Tetrahedron Letters* 1968, 1321.

[2] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.* 619, 10 (1958); W. Ziegenbein u. W. Lang, *Chem. Ber.* 95, 2321 (1962); E. Müller, H. Fricke u. H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 1964, 1525.

[3] C. H. Krauch u. W. Metzner, *Chem. Ber.* 99, 88 (1966).

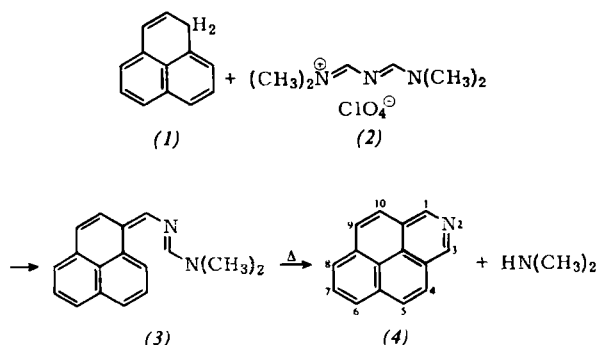
[4] 450 °C, Strömungsrohr, Wasserdampf als Schutzgas.

[5] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Borretzen u. H.-A. Brune, *Chem. Ber.* 98, 2339 (1965).

2-Azapyren

Von R. Kirchlechner und Ch. Jutz^[*]

Die Umsetzung von Phenalen (1)^[1] mit 3-Dimethylamino-2-azapropenyliden-dimethylammonium-perchlorat (2)^[2] und Natriummethylat in Pyridin führt über das orangefarbene Amin (3) beim Erhitzen unter Ringschluß zum 2-Azapyren (4). Thebenidin (4-Azapyren) war bisher das einzige bekannte Monoazapyren^[3].



2-Azapyren (4), blaßgelbe Nadeln vom Fp = 162–165 °C, zersetzt sich teilweise bereits beim Schmelzen und beim Sublimieren im Vakuum. Sein Methojodid bildet gelbe Nadeln, Fp = 281–284 °C, sein Pikrat schmilzt oberhalb 280 °C. Das UV-Spektrum in Äthanol ähnelt dem des Pyrens: λ_{\max} = 375 nm (log ϵ = 4,01); 370 (3,48); 356 (3,83); 332 (4,83); 316,5 (4,61); 304 (4,25); 294 (Sch) (3,89); 270,5 (4,53); 260 (4,52); 240 (4,99). Die Lösungen von (4) in organischen Lösungsmitteln zeigen intensiv blaue, in wäßrigen Mineralsäuren blaugrüne Fluoreszenz. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) erscheinen die dem Ringstickstoff benachbarten Protonen H-1 und H-3 als Singulett bei τ = 0,87; die übrigen Protonen H-4 bis H-10 zeigen ein charakteristisch aufgespaltenes Multiplett mit Hauptsignalen bei τ = 2,05, 2,18, 2,38 und 2,5.

In Trifluoressigsäure, in der (4) protoniert vorliegt, spalten H-1 und H-3 zu einem Dublett, J = 6 Hz, bei τ = 0,53 auf. Das Multiplett der übrigen Ringprotonen mit Signalen bei τ = 1,43, 1,53, 1,60, 1,67 und 1,80 erscheint bei stark erniedrigtem Feld. — IR-Spektrum (KBr-Preßling): 1618, 1582, 1534, 1449, 1412, 1377, 1351, 1250, 1238, 1208, 1180, 1134, 1071, 1052, 1013, 971, 884, 840, 820, 808, 804, 750, 709, 683 cm^{-1} .

Arbeitsvorschrift:

332 mg (2 mmol) Phenalen (1) und 475 mg (2,1 mmol) 3-Dimethylamino-2-azapropenyliden-dimethylammonium-perchlorat (2) in 25 ml wasserfreiem Pyridin unter gereinigtem Stickstoff werden mit 2,2 mmol Natriummethylat versetzt, 6 Std. bei Raumtemperatur gerührt, dann 10 Std. zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Das Pyridin wird im Vakuum abde-

stilliert, der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und über eine kurze Al_2O_3 -Säule (Aktivitätsstufe III) filtriert. Den Rückstand des Eluates nach Verdampfen von CH_2Cl_2 löst man in 20 ml 4 N HCl (evtl. erwärmen), filtriert und neutralisiert das Filtrat noch heiß mit wäßrigem Ammoniak. 2-Azapyren (4) scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab, Ausbeute 250 mg (61 %). Nach Kristallisation aus Methanol/Wasser Fp = 162–165 °C.

Eingegangen am 13. Februar 1968 [Z 730]

[*] Dr. R. Kirchlechner und Prof. Dr. Ch. Jutz
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] Ch. Jutz u. R. Kirchlechner, *Angew. Chem.* 78, 493 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 516 (1966).

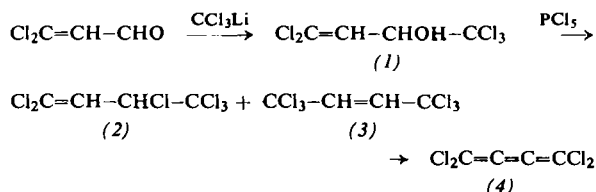
[2] H. Gold, *Angew. Chem.* 72, 956 (1960); das dort beschriebene Chlorid wurde in das krist. Perchlorat vom Fp = 109–110 °C umgewandelt.

[3] E. Vongerichten, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 34, 767 (1901); J. W. Cook u. W. H. S. Thomson, *J. chem. Soc. (London)* 1945, 395.

Perchlorbutatrien und Perchlor-[4]radialen

Von B. Heinrich und A. Roedig^[*]

Die auffällige thermische Unbeständigkeit des Perchlorallens^[1] im Zusammenhang mit Beobachtungen über die Dimerisierung des Perchlorbutenins^[2] gaben Anlaß zur Synthese des Perchlorbutatriens (4). Sie gelang durch Umsetzung von β,β -Dichloracrolein mit Trichlormethylolithium^[3] in Tetrahydrofuran bei –120 °C, Behandlung des Carbinols (1) (Fp = 78 °C) mit PCl_5 bei 60 °C und Dehydrochlorierung des sym.-Hexachlorbutens (3) mit Kalium-tert.-butanolat in Benzin (Kp = 50–70 °C) bei Raumtemperatur.



Die Ausbeute im ersten Schritt ist nahezu quantitativ. Beim Austausch von OH gegen Cl in (1) bildet sich überwiegend (2) (Kp = 58–60 °C/0,1 Torr), das aber leicht von (3) (Fp = 83,5 °C, Reinausb. 25 %) abgetrennt werden kann. Die nachträgliche Allylumlagerung (2) \rightarrow (3) gelingt nicht. Das mit 43 % Ausbeute aus (3) erhaltene farblose, kristalline (4) (Fp = 59–60 °C) kann verlustfrei unter 12 Torr (Badtemperatur 55 °C) sublimiert werden und ist im Vergleich zum Perchlorallen und dem im flüssigen Zustand oberhalb –5 °C explodierenden Perfluorbutatrien^[4] überraschend stabil. In CCl_4 addiert es bei Raumtemperatur quantitativ Chlor zum Perchlorbutadien.

Das sehr linienarme IR-Spektrum von (4) in KBr zeigt außer der starken C=C-Frequenz bei 1601 cm^{-1} nur noch eine aufgespaltene Bande bei 855–880 cm^{-1} und eine weitere schwache Bande bei 748 cm^{-1} . (4) besitzt ein für Butatriene typisches UV-Spektrum^[5,6]. Die Maxima (256 nm, log ϵ = 4,25 und 292 nm, log ϵ = 4,99) sind lediglich durch die Chlorsubstitution nach längeren Wellen verschoben.

Bei mehrstündigem Erwärmen von (4) in aprotischen Lösungsmitteln auf 100 °C entsteht neben geringen Mengen explosiver polymerer Produkte ein farbloses Dimeres (Fp = 164 °C) mit 50 % Ausbeute, das mit keiner der bekannten vom Perchlorbutenin abgeleiteten Verbindungen C_8Cl_8 ^[2,7]

