

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

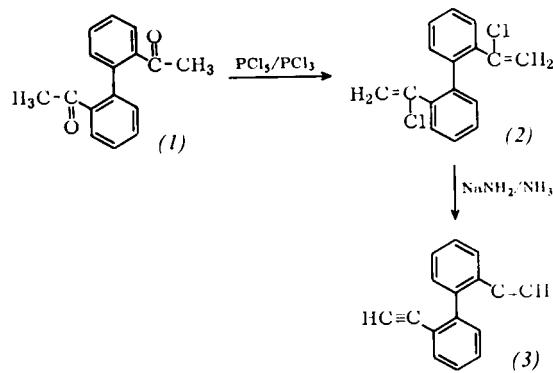
Eingegangen am 5. Februar 1968 [Z 736a]

- [\*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. J. Ehret  
Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9
- [1] W. Diltthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. 128, 139 (1930).  
[2] W. Diltthey, 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'-Diäthinylbiphenyl und seine Umsetzung mit Cyclopentadienon-Derivaten

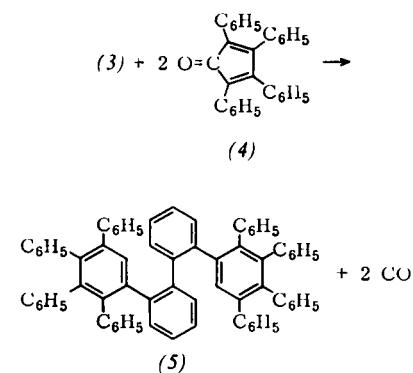
Von W. Ried und V. B. Saxena [\*]

Das bisher unbekannte 2,2'-Diäthinylbiphenyl (3) ist als Ausgangsmaterial für photo- und thermochemische Reaktionen interessant. Seine Synthese gelingt wie folgt: 2,2'-Diacetyl biphenyl (1) [1] reagiert bei 40 °C mit  $\text{PCl}_5/\text{PCl}_3$  zu 2,2'-Bis(chlorvinyl)biphenyl (2), aus dem mit  $\text{NaNH}_2$  [2] in



flüssigem  $\text{NH}_3$  2 mol  $\text{HCl}$  abgespalten werden. Das Produkt (3) kristallisiert in farblosen Oktaedern und schmilzt bei 49 °C.

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



## Synthese von 2,2'-Diäthinylbiphenyl (3)

6 g (0,025 mol) 2,2'-Diacetyl biphenyl und 20 g  $\text{PCl}_5$  (0,1 mol) werden in 50 ml  $\text{PCl}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Eluiert wird mit 1000 ml Benzol. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Äther auf, dekantiert die Lösung sofort in eine  $\text{NaNH}_2$ -Suspension, dargestellt aus 6 g Natrium, 400 ml flüssigem Ammoniak und 0,3 g Eisen(III)-nitrat bei  $-40^\circ\text{C}$ . Es wird 2 Std. bei  $-40^\circ\text{C}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Das Filtrat dampft man ein und hält den Rückstand 2 Tage bei  $-30^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 1,2 g (ca. 25 %), farblose Blättchen,  $\text{Fp} = 49^\circ\text{C}$ .

## Umsetzungen von Cyclopentadienon-Derivaten mit 2,2'-Diäthinylbiphenyl

1 mol (3) und 2 mol des Cyclopentadienon-Derivates werden in wenig  $\beta$ -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

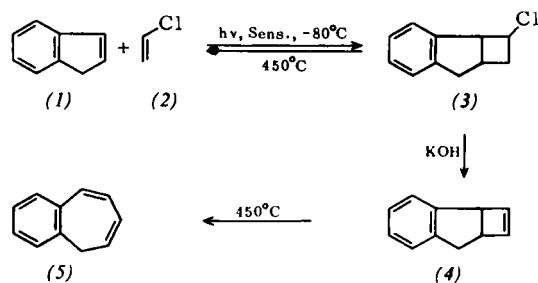
- [1] D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1956, 3475.  
[2] W. Hübel u. R. Merényi, Angew. Chem. 74, 781 (1962).

## 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] Benzocyclohepten (5) an.

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



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

halogenieren. Aus (4) erhält man durch thermische Valenzisomerisierung<sup>[5]</sup> (5) mit 83% Ausbeute<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 9. Februar 1968 [Z 732]

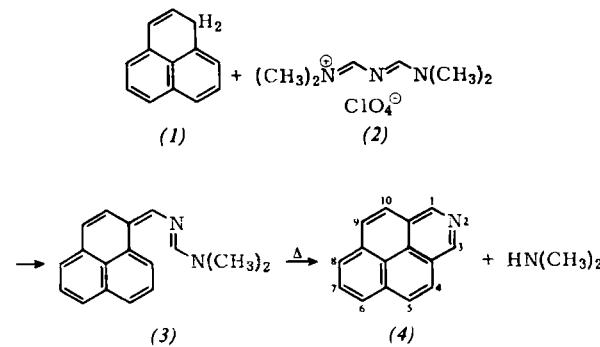
[\*] Dr. W. Metzner und Dr. K. Morgenstern  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der  
Farbenfabriken Bayer AG  
415 Krefeld-Uerdingen

- [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)<sup>[1]</sup> mit 3-Dimethylamino-2-azapropenyliden-dimethylammonium-perchlorat (2)<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup>.



2-Azapyren (4), blaßgelbe Nadeln vom  $F_p = 162\text{--}165^\circ\text{C}$ , zersetzt sich teilweise bereits beim Schmelzen und beim Sublimieren im Vakuum. Sein Methojojid bildet gelbe Nadeln,  $F_p = 281\text{--}284^\circ\text{C}$ , sein Pikrat schmilzt oberhalb  $280^\circ\text{C}$ . Das UV-Spektrum in Äthanol ähnelt dem des Pyrens:  $\lambda_{\text{max}} = 375\text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 4,01$ ); 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 Mineral-säuren blaugrüne Fluoreszenz. Im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erscheinen die dem Ringstickstoff benachbarten Protonen H-1 und H-3 als Singulett bei  $\tau = 0,87$ ; die übrigen Protonen H-4 bis H-10 zeigen ein charakteristisch aufgespaltenes Multiplett mit Hauptsignalen bei  $\tau = 2,05, 2,18, 2,38$  und  $2,55$ .

In Trifluoressigsäure, in der (4) protoniert vorliegt, spalten H-1 und H-3 zu einem Dublett,  $J = 6$  Hz, bei  $\tau = 0,53$  auf. Das Multiplett der übrigen Ringprotonen mit Signalen bei  $\tau = 1,43, 1,53, 1,60, 1,67$  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  $\text{cm}^{-1}$ .

### *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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Aktivitätsstufe III) filtriert. Den Rückstand des Eluates nach Verdampfen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löst man in 20 ml 4 N HCl (evtl. erwärmen), filtriert und neutralisiert das Filtrat noch heiß mit wäbrigem Ammoniak. 2-Azapyren (4) scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab, Ausbeute 250 mg (61%). Nach Kristallisation aus Methanol/Wasser  $\text{Fp} = 162\text{--}165^\circ\text{C}$ .

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).

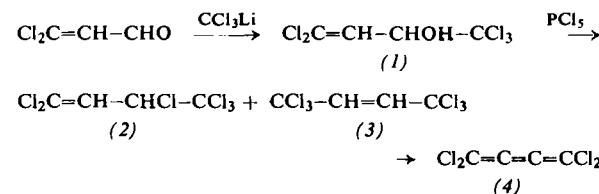
[2] *H. Gold*, *Angew. Chem.* **72**, 956 (1960); das dort beschriebene Chlorid wurde in das krist. Perchlorat vom  $Fp = 109-110^\circ C$  umgewandelt.

[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 Perchlорallens<sup>[1]</sup> im Zusammenhang mit Beobachtungen über die Dimerisierung des Perchlорbutenins<sup>[2]</sup> gaben Anlaß zur Synthese des Perchlорbutatriens (4). Sie gelang durch Umsetzung von  $\beta,\beta$ -Dichloracrolein mit Trichlormethylolithium<sup>[3]</sup> in Tetrahydrofuran bei  $-120^{\circ}\text{C}$ , Behandlung des Carbinols (1) ( $\text{Fp} = 78^{\circ}\text{C}$ ) mit  $\text{PCl}_5$  bei  $60^{\circ}\text{C}$  und Dehydrochloration des *sym*-Hexachlорbutens (3) mit Kalium-*tert*-butanolat in Benzin ( $\text{Kp} = 50\text{--}70^{\circ}\text{C}$ ) bei Raumtemperatur.



Die Ausbeute im ersten Schritt ist nahezu quantitativ. Beim Austausch von OH gegen Cl in (1) bildet sich überwiegend (2) ( $K_p = 58-60^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ ), das aber leicht von (3) ( $F_p = 83,5^\circ\text{C}$ , Reinausb. 25 %) abgetrennt werden kann. Die nachträgliche Allylumlagerung (2)  $\rightarrow$  (3) gelingt nicht. Das mit 43 % Ausbeute aus (3) erhaltene farblose, kristalline (4) ( $F_p = 59-60^\circ\text{C}$ ) kann verlustfrei unter 12 Torr (Badtemperatur 55 °C) sublimiert werden und ist im Vergleich zum Perchloraßen und dem im flüssigen Zustand oberhalb  $-5^\circ\text{C}$  explodierenden Perfluorbutatrien<sup>[4]</sup> überraschend stabil. In  $\text{CCl}_4$  addiert es bei Raumtemperatur quantitativ Chlor zum Perchlortbutadien.

Das sehr linienarme 1R-Spektrum von (4) in KBr zeigt außer der starken C=C-Frequenz bei  $1601\text{ cm}^{-1}$  nur noch eine aufgespaltene Bande bei  $855\text{--}880\text{ cm}^{-1}$  und eine weitere schwache Bande bei  $748\text{ cm}^{-1}$ . (4) besitzt ein für Butatriene typisches UV-Spektrum<sup>[5,6]</sup>. Die Maxima (256 nm,  $\log \epsilon = 4,25$  und 292 nm,  $\log \epsilon = 4,99$ ) 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 ( $F_p = 164$  °C) mit 50 % Ausbeute, das mit keiner der bekannten vom Perchlortbutenin abgeleiteten Verbindungen  $C_8Cl_2$  [2, 7]

