

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

Eingegangen am 9. Februar 1968 [Z 732]

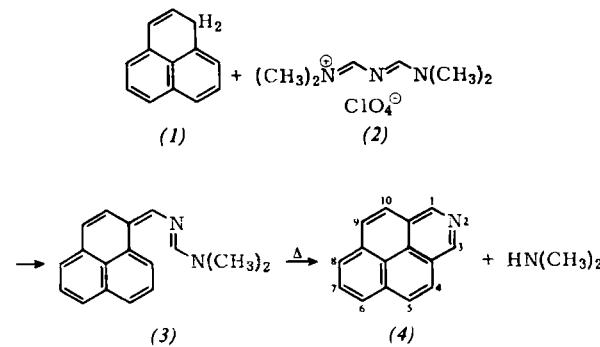
[*] Dr. W. Metzner und Dr. K. Morgenstern
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

- [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)¹¹ mit 3-Dimethylamino-2-azapropenyliden-dimethylammonium-perchlorat (2)¹² 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^{3,13}.



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 Methojodid bildet gelbe Nadeln, $F_p = 281\text{--}284^\circ\text{C}$, sein Pikrat schmilzt oberhalb 280°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 Mineralsäuren blaugrüne Fluoreszenz. Im NMR-Spektrum (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 2,5.

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 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 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]

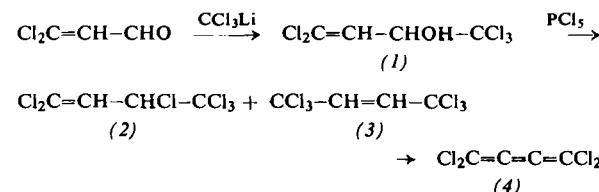
[*] Dr. R. Kirchlechner und Prof. Dr. Ch. Jutz
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [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 [**]

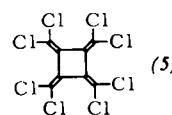
Die auffällige thermische Unbeständigkeit des Perchlорallens^[1] im Zusammenhang mit Beobachtungen über die Dimerisierung des Perchlорbutenins^[2] gaben Anlaß zur Synthese des Perchlорbutatriens (4). Sie gelang durch Umsetzung von β,β -Dichloracrolein mit Trichlormethylolithium^[3] in Tetrahydrofuran bei -120°C , Behandlung des Carbinols (1) ($\text{Fp} = 78^{\circ}\text{C}$) mit PCl_5 bei 60°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°C explodierenden Perfluorbutatrien^[4] überraschend stabil. In 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 cm^{-1} nur noch eine aufgespaltene Bande bei $855\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ und eine weitere schwache Bande bei 748 cm^{-1} . (4) besitzt ein für Butatriene typisches UV-Spektrum^[5,6]. Die Maxima (256 nm, $\log \epsilon = 4,25$ 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]



identisch ist. Für die Konstitution (5) sprechen u.a. die folgenden Kriterien:

- das analoge Verhalten anderer Butatriene^[8] und Kumulene^[9], die photochemisch oder thermisch zu [4]Radialenen dimerisieren,
- das UV-Spektrum, das im Gesamthabitus und in der Lage der Maxima (232 nm, $\log \epsilon = 4,30$, 298 nm, $\log \epsilon = 4,32$, 312 nm, $\log \epsilon = 4,27$, 342 nm, $\log \epsilon = 3,91$), abgesehen von der durch die Chlorsubstitution bedingten Rotverschiebung, dem des Tetramethylencyclobutans^[10] sehr ähnlich ist,
- das Dipolmoment von 0,2 D, dessen Wert innerhalb des Anwendungsbereichs der Debyeschen Theorie in erster Näherung als Null anzusehen ist.

(5) ist noch über 200 °C thermisch beständig und lagert sich in keines der Perchlorbutenin-Dimeren um. Unsere Befunde widerlegen somit die naheliegende Annahme, daß die Bildung dieser C_8Cl_6 -Isomeren über die Zwischenstufen (4) und (5) erfolgt sein könnte.

Perchlorbutatrien (4)

20 g (3) werden in 500 ml wasserfreiem Petroläther unter Luftabschluß 70 Std. mit 30 g Kalium-tert.-butanolat geführt. Man zentrifugiert, versetzt den abgetrennten Überstand mit weiteren 5 g Kalium-tert.-butanolat und röhrt noch 50 Std. Die nach Abtrennung der Feststoffe erhaltene Lösung wird im Vakuum eingedampft, das Rohprodukt in 60 ml Methanol aufgenommen, filtriert und durch Kühlung auf -70 °C ausgefroren. Man kristallisiert unter leichtem Erwärmen aus wenig Äthanol um. Sämtliche Mutterlaugen werden im Vakuum eingedampft, der Rückstand sublimiert, umkristallisiert und mit der ersten Charge vereinigt. Nach

Trocknen über P_2O_5 im Vakuum und Sublimation bei 11 Torr (55 °C Badtemp.) erhält man 6,0 g farblose derbe Kristalle vom $F_p = 59-60$ °C (41,5%).

Perchlor-[4]radialen (5)

500 mg (4) werden in 0,5 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Zusatz einer Spur Hydrochinon 65 Std. im Rohr auf 100 °C erhitzt. Man setzt 2 ml Tetrachlorkohlenstoff zu, zentrifugiert vom Unlöslichen ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert zweimal aus Benzin ($K_p = 50-70$ °C) um. Nach Sublimation bei 0,01 Torr (120 bis 130 °C Badtemp.) erhält man 242 mg farblose Kristalle vom $F_p = 164$ °C (48,5%).

Eingegangen am 29. Februar 1968 [Z 721]

[*] Dr. B. Heinrich und Prof. Dr. A. Roedig
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963); A. Roedig u. B. Heinrich, Chem. Ber. 100, 3716 (1967).
- A. Roedig u. R. Kohlhaupt, Tetrahedron Letters 1964, 1107.
- G. Köbrich, K. Flory u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966).
- E. L. Martin u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 81, 5256 (1959).
- F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954).
- L. Skaribol, Tetrahedron Letters 1965, 2175.
- R. Helm, Dissertation, Universität Würzburg, 1967.
- R. O. Uhler, H. Shechter u. G. V. Tiers, J. Amer. chem. Soc. 84, 3397 (1962).
- H. D. Hurtzler, J. Amer. chem. Soc. 88, 3155 (1966).
- G. W. Griffin u. L. J. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3398 (1962); 85, 2268 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Optische Anregung und Ionisation adsorbierter Moleküle

Von H. Moesta^[*]

Das Fehlen spektroskopischer Information macht sich in den auch heute noch unzulänglichen Vorstellungen über die Art der Adsorptionsbindung bemerkbar. Es wurden neue Methoden zur UV-spektroskopischen Untersuchung der Chemisorptionsbindung entwickelt. Technische Voraussetzungen sind die Anwendung der Ultra-Hochvakuum-Technik (UHV) und eine extrem intensive Lichtquelle, die unter UHV-Bedingungen auch im kurzweligen Ultravioletten (≈ 800 Å) arbeitet. Außerdem werden Nachweismethoden für Änderungen des Bindungszustandes benötigt, die Messungen an sehr geringen Probemengen (etwa 10^{10} Moleküle) gestatten.

Von uns werden untersucht:

- Adsorbierte Alkali-Atome auf W und Pt als Modell zum Studium der prinzipiellen Vorgänge.
- Mehratomige Gase wie CO, N₂, H₂, NH₃, HCN, usw. auf Metallen wie Fe, Pt, Ni.
- NaCl-Moleküle auf NaCl-Spaltflächen als Modell für nichtmetallische Systeme.

Die Arbeiten unter 1. werden in einem UHV-Massenspektrometer mit Oberflächenionisations-Ionenquelle durchgeführt. Beobachtet werden Unterschiede der Ionisation bei Belichtung im sichtbaren Wellenlängenbereich und im nahen Ultravioletten; diese Wellenlängenabhängigkeit läßt sich der Absorp-

tion in verschobenen und verbreiterten Atomtermen des Adsorbats zuordnen.

Die Arbeiten unter 2. stehen noch am Anfang. Eine Draht-explosions-Lichtquelle wurde entwickelt, die monochromatisches Licht mit 10^{16} Quanten pro Blitz hinter dem Monochromator bei 1500 Å liefert. Als Nachweismethode von Photoreaktionen adsorbierter Moleküle dient die Messung von Änderungen des Kontaktpotentials.

Die Untersuchungen zu 3. befassen sich mit der Verdampfungsgeschwindigkeit von NaCl-Kristallen, die mit und ohne Belichtung in einer UHV-Mikrowaage gemessen wird. Die Verdampfung entspricht der Desorption der NaCl-Moleküle. Die Verdampfungsenthalpie wird bei Einstrahlung von Licht im Bereich der Grundgitterabsorption des Kristalls kleiner.

Die Befunde der drei Arbeitsrichtungen werden sowohl im Hinblick auf die Katalyse als auch auf moderne Probleme der extraterrestrischen Chemie kurz diskutiert.

[GDCh-Ortsverband Köln, am 26. Januar 1968] [VB 137]

d-Orbitaleffekte in PN- und SiC- π -Elektronensystemen

Von H. Bock^[*]

Phosphor-Azoverbindungen $X_2OP-N=N-POX_2$ sind violett; die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie des Vierzentren-Chromophors P-N=N-P ist unerwartet niedrig. Elektronenspektroskopische Untersuchungen sowie MO-Berechnungen an zahl-

- [*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[*] Prof. Dr. H. Moesta
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12