

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

Eingegangen am 9. Februar 1968 [Z 732]

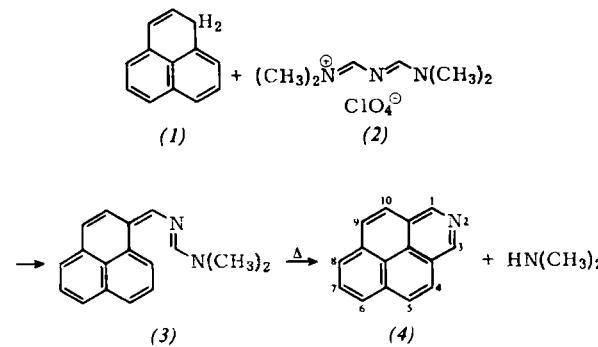
[*] Dr. W. Metzner und Dr. K. Morgenstern
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

- [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 $F_p = 162\text{--}165^\circ\text{C}$, 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, $J = 6\text{ Hz}$, 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 wäßrigem Ammoniak. 2-Azapyren (4) scheidet sich dabei in feinen Nadeln ab, Ausbeute 250 mg (61%). Nach Kristallisation aus Methanol/Wasser $F_p = 162\text{--}165^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 13. Februar 1968 [Z 730]

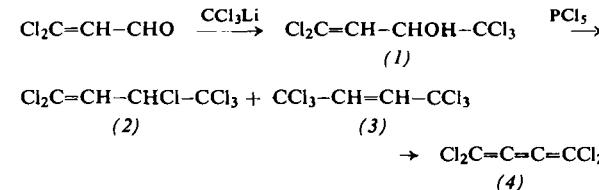
[*] Dr. R. Kirchlechner und Prof. Dr. Ch. Jutz
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [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 $F_p = 109\text{--}110^\circ\text{C}$ 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 Dimersierung des Perchlorbutenins^[2] gab 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) ($F_p = 78^\circ\text{C}$) mit PCl_5 bei 60°C und Dehydrochlorierung des *sym*-Hexachlorbutenens (3) mit Kalium-tert.-butanolat in Benzin ($K_p = 50\text{--}70^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur.



Die Ausbeute im ersten Schritt ist nahezu quantitativ. Beim Austausch von OH gegen Cl in (1) bildet sich überwiegend (2) ($K_p = 58\text{--}60^\circ\text{C}/0,1\text{ Torr}$), 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) ($F_p = 59\text{--}60^\circ\text{C}$) 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 $\text{C}=\text{C}$ -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 ($F_p = 164^\circ\text{C}$) mit 50 % Ausbeute, das mit keiner der bekannten vom Perchlorbutenin abgeleiteten Verbindungen C_8Cl_8 ^[2,7]

