

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).

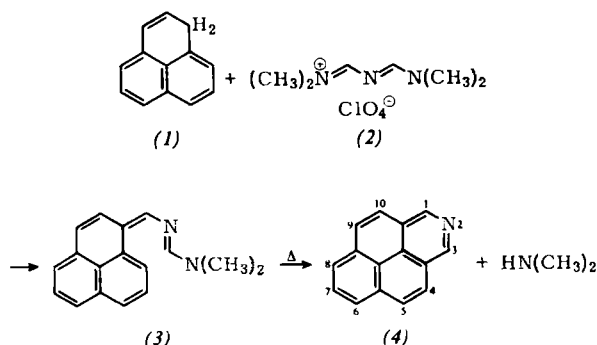
[4] 450 °C, Strömungsrohr, Wasserdampf als Schutzgas.

[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 blaugüne 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).

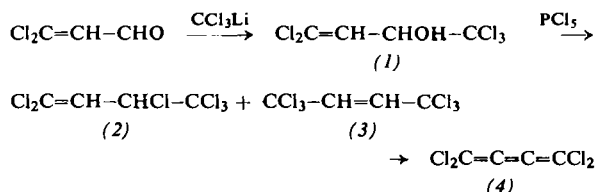
[2] H. Gold, *Angew. Chem.* 72, 956 (1960); das dort beschriebene Chlorid wurde in das krist. Perchlorat vom Fp = 109–110 °C umgewandelt.

[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]

