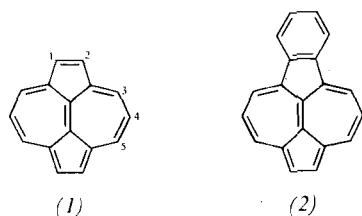


Einfache Synthese des Pyraceheptylens und des Benzo[a]pyraceheptylens^[**]

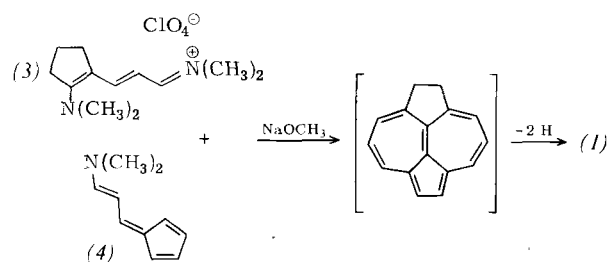
Von Christian Jutz und Erich Schweiger^[*]

Unter den drei nichtbenzoiden (nichtalternierenden) Pyren-Isomeren, die nur aus fünf- und siebengliedrigen Ringen aufgebaut sind und einen „aromatischen“ $4n+2$ -Hückel-Perimeter aufweisen – Pentaleno[2,1,6-*def*]heptalen^[1] ($R_E=5.9495 \beta$), Dipleiapentalen ($R_E=6.0297 \beta$) und Pyraceheptylen (1) ($R_E=6.0515 \beta$) – besitzt (1) nach einfachen HMO-Rechnungen^[2] die größte Resonanzenergie (R_E). Bei Pyren beträgt $R_E=6.5055 \beta$.



Nachdem Anderson^[3] die Synthese von (1) kurz mitteilte, gelang uns jetzt die Darstellung von (1) und (2) nach Art der Ziegler-Hafner-Azulensynthese^[4].

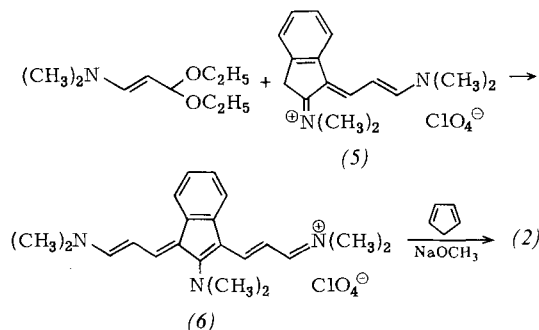
Erhitzt man äquimolare Mengen des Pentamethinsalzes (3)^[5] und des 6-Dimethylaminovinyl-fulvens (4)^[6] nach Zugabe von NaOCH₃ in Pyridin unter N₂ 24 Std. unter Rückfluß, destilliert das Pyridin im N₂-Strom ab und erhitzt noch bis zum Aufhören der Dimethylamin-Entwicklung in Chinolin auf 230°C, so läßt sich aus dem dunklen Rückstand nach Abdestillieren des Chinolins im Vakuum durch Chromatographie erst in Methylenchlorid, dann in Hexan an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe III, neutral) reines Pyraceheptylen (1) mit 5% Ausbeute isolieren. (1), bronzefarbene Blättchen (Hexan), Fp=257–259°C; UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}=484 \text{ nm}$ ($\log \epsilon=4.21$); 471 (3.50); 461 (3.21); 454 (3.27); 444 (3.17); 432 sh (2.75); 423 (2.75); 410 (2.89); 358 (3.64); 344 (4.26); 334 (4.14); 299 (4.30); 285 (4.46); 267 (4.99); 254 (4.70)^[***].



Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir aus 2-Dimethylamino-1-dimethylamino-propenyliden-3-dimethylimmonio-propenyl-inden-perchlorat (6) und Cyclopentadien das Benzo[a]pyraceheptylen (2) mit 2.5% Ausbeute. (2), schwarzbraune Nadeln (Hexan), Fp=198–200°C; UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}=498 \text{ nm}$ ($\log \epsilon=3.84$); 485 (3.98); 464

(3.66); 453 (3.54); 422 (3.09); 387 (4.28); 369 (3.94); 348 (4.06); 342 sh (4.02); 300 (4.82); 291 sh (4.75); 286 sh (4.74); 272 sh (4.78); 263 (4.88); 253 (4.87); 237 (4.81).

Im Massenspektrum zeigen (1) und (2) sehr intensive Massenlinien der Molekül-Ionen ($m/e=202$ bzw. 252).



Zur Darstellung des Salzes (6) wurde zunächst 1-Dimethylamino-propenyliden-2-dimethylimmonio-indan-perchlorat (5) bereitet. (5), orangegelbe Nadeln (Acetonitril), Fp=245°C; $\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})=474 \text{ nm}$ ($\log \epsilon=4.84$), entsteht in 85% Ausbeute aus äquimolaren Mengen von 2-Dimethylamino-inden^[7] und dem (CH₃)₂SO₄-Dimethylamino-acrolein-Addukt in wasserfreiem Äthanol bei Raumtemperatur. Man zieht das Äthanol nach 3 Std. im Vakuum ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt (5) mit NaClO₄.

(6), schwarze Nadeln (Acetonitril), Fp=236–237°C; $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=543 \text{ nm}$ ($\log \epsilon=4.96$), wird aus (5) durch Erhitzen mit überschüssigem Dimethylamino-acrolein-diäthylacetal^[8] in Acetonitril mit 66% Ausbeute gewonnen.

Eingegangen am 23. Juni 1971 [Z 486]

[1] K. Hafner, R. Fleischer u. K. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 65 (1965).

[2] R. Zahradnik, J. Michl u. J. Pancir, Tetrahedron 22, 1355 (1966); s. auch A. Streitwieser jr. u. J. I. Braumann: Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations. Vol. 1, Pergamon-Press, Oxford 1965; R. Zahradnik, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965).

[3] A. G. Anderson jr., A. A. MacDonald u. A. F. Montana, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2993 (1968).

[4] K. Ziegler u. K. Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955); K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957); Angew. Chem. 69, 393 (1957).

[5] H. E. Nikolajewski, S. Dähne, D. Leupold u. B. Hirsch, Tetrahedron 24, 6685 (1968).

[6] E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 749 (1964); Z. Arnold u. J. Zemlička, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 25, 1302 (1960).

[7] W. Schroth u. G. W. Fischer, Chem. Ber. 102, 583 (1969).

[8] H. Bredereck, F. Effenberger u. D. Zeyfang, Angew. Chem. 77, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965).

Neue vom Cyanamid und Cyanacetamid abgeleitete Aminosäure-Verbindungen

Von Joachim Gante und Günther Mohr^[*]

Aus Cyanimino-dithiokohlensäure-dimethylester (1a)^[1] und (α -Cyan-carbamoyethylen)dithiokohlensäuredimethylester (1b)^[2] wurden durch 6- bis 8-stündiges Erhitzen unter Rückfluß mit Glycin-äthylester-hydrochlorid bzw. DL-Methionin-äthylester-hydrochlorid und Natriumäthanolat (Mol-Verh. 1:1:1) in wasserfreiem Äthanol die bis-

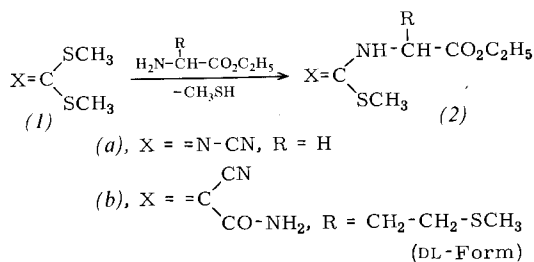
[*] Prof. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. E. Schweiger
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[***] Anmerkung bei der Korrektur (2. Nov. 1971): Unter denselben Reaktionsbedingungen konnte jetzt (1) in 95-proz. Ausbeute aus 4,5-Trimethylen-azulen und 1-Dimethylamino-3-dimethylimmonio-propen-perchlorat gewonnen werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Gante und Dr. G. Mohr
Forschungslaboratorien der Firma E. Merck
61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250

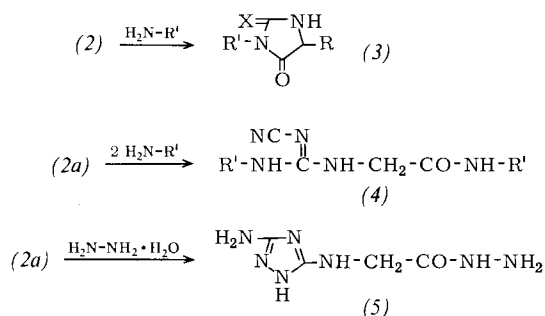
her unbekannten Aminosäure-Derivate (2a) (Ausb. 50%, Fp=98–99°C) bzw. (2b) (Ausb. 91%, Öl) erhalten.



Bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß mit äquimolaren Mengen primärer Amine in Äthanol oder mit überschüssigem konz. Ammoniak/Äthanol (2:1) wurden (2a) und (2b) in die neuen Hydantoin-Analoga (3) übergeführt (s. Tabelle).

Mit 2- bis 4-fachem Überschuß an Amin ergab (2a) unter den gleichen Bedingungen die Harnstoff-Analoga (4).

Aus (2a) und Hydrazinhydrat (Mol-Verh. 1:1.8; 2 Std. Rückfluß in Äthanol) entstand N-(5-Amino-1,2,4-triazol-3-yl)glycin-hydrazid (5) (Ausb. 79%, Fp=227–228°C).



Verb.	R	R'	X	Ausb. (%)	Fp (°C)
(3a ₁)	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	=N-CN	28	244–247
(3a ₂)	H	(CH ₂) ₅ -CH ₃	=N-CN	32	168–170
(3a ₃)	H	CH ₂ -CH ₂ -OH	=N-CN	38	195–196
(3a ₄)	H	CH ₂ -C ₆ H ₅	=N-CN	47	239
(3a ₅)	H	CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	=N-CN	40	243–245
(3a ₆)	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	=N-CN	20	229–230
(3b ₁)	CH ₂ -CH ₂ -SCH ₃	H	=C(CN)CONH ₂	46	290
(3b ₂)	CH ₂ -CH ₂ -SCH ₃	CH ₃	=C(CN)CONH ₂	71	171–172
(4a ₁)		CH ₃		93	165–167
(4a ₂)		CH(CH ₃) ₂		60	128–131
(4a ₃)		(CH ₂) ₇ -CH ₃		31	155
(4a ₄)		CH ₂ -C ₆ H ₅		82	210

Eingegangen am 12. Juli 1971 [Z 485]

[1] R. J. Timmons u. L. S. Wittenbrook, J. Org. Chem. 32, 1566 (1967).

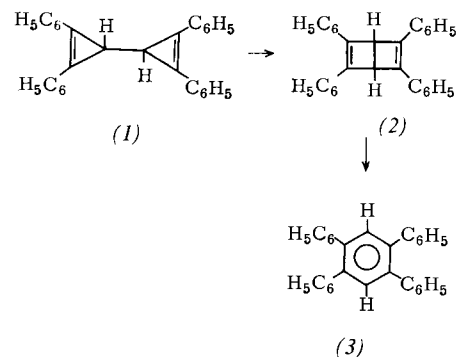
[2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

Ein neuer Weg zu Dewar-Benzolen

Von Robert Weiß und Clemens Schlierf^[*]

Die von Breslow gefundene thermische Umlagerung von Bicyclopropenyl (1) in Benzol-Derivate^[1,2] ist von mechanistischem und präparativem Interesse. Wir haben

[*] Dr. R. Weiß und C. Schlierf
Organisch-chemisches Institut der Universität
8 München 2, Karlstraße 23



untersucht, ob sich diese Reaktion durch Übergangsmetalle katalysieren läßt.

Erhitzt man eine Lösung äquimolarer Mengen (1) und AgClO₄ in wasserfreiem Acetonitril zum Sieden, so läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch die Umlagerung (1) → (2) → (3) nachweisen.

Nach einstündiger Reaktion ist das Singulett der Brückenkopfprotonen von (1) bei τ=7.60 zugunsten eines scharfen Singulett bei τ=5.78 verschwunden, welches wir dem bislang unbekannten 2,3,5,6-Tetraphenyl-Dewar-Benzol (2) zuordnen^[3]. Die Reaktion läßt sich auch im NMR-Röhrchen verfolgen und verläuft innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen spezifisch; insbesondere gibt es keine Anhaltspunkte für das Auftreten der von Breslow^[1] angenommenen Zwischenstufen Tetraphenylprisman und 1,2,3,4-Tetraphenyl-Dewar-Benzol.

Es ist bekannt, daß der Umlagerungstyp Dewarbenzol → Benzol durch Übergangsmetalle katalysiert wird^[5]; dementsprechend lagert sich auch (2) unter den oben angegebenen Bedingungen in (3) um. Nach Ausweis des NMR-Spektrums liegen neben (2) bereits 25% (3) vor.

Damit ist zugleich gezeigt, daß die Umlagerung (1) → (2) schneller verläuft als die Umlagerung (2) → (3).

[1] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang u. L. J. Altmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5139 (1965). Wir schlagen für diese Umlagerung die Bezeichnung „Breslow-Umlagerung“ vor.

[2] G. L. Closs, Advan. Alicyclic Chem. 1, 90 (1966).

[3] Beim Grundkörper erscheinen diese Protonen bei τ=6.18 [4]; die zusätzliche Entschirmung in (3) dürfte auf den Anisotropie-Effekt der flankierenden Phenylreste zurückzuführen sein.

[4] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3297 (1963).

[5] H. Hogeveen u. H. C. Volger, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 830 (1967).

[6] F. Wessely, H. Bauer, C. Chwala, J. Plaidinger u. R. Schönbeck, Monatsh. Chem. 79, 596 (1948).

[7] W. Dilthey u. S. Hurtig, Chem. Ber. 67, 2005 (1934).