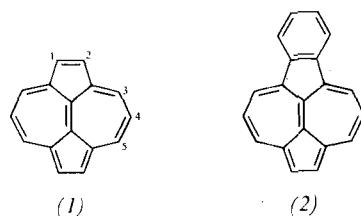


Einfache Synthese des Pyraceheptylens und des Benzo[*a*]pyraceheptylens^[**]

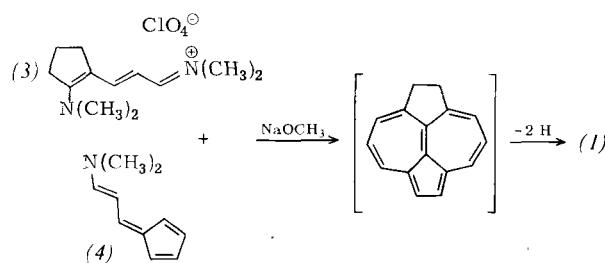
Von Christian Jutz und Erich Schweiger^[*]

Unter den drei nichtbenzoiden (nichtalternierenden) Pyren-Isomeren, die nur aus fünf- und siebengliedrigen Ringen aufgebaut sind und einen „aromaticischen“ $4n+2$ -Hückel-Perimeter aufweisen – Pentaleno[2,1,6-*def*]hepta-
len^[1] ($R_E = 5.9495 \beta$), Dipleiapentalen ($R_E = 6.0297 \beta$) und
Pyraceheptylen (1) ($R_E = 6.0515 \beta$) – besitzt (1) nach ein-
fachen 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 Methylchlorid, 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): $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.21$); 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-dimethyl-immonio-propenyl-inden-perchlorat (6) und Cyclopentadien das Benzo[*a*]pyraceheptylen (2) mit 2.5% Ausbeute (2), schwarzbraune Nadeln (Hexan), $F_p = 198-200^\circ C$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 498$ nm ($\log \epsilon = 3.84$); 485 (3.98); 464

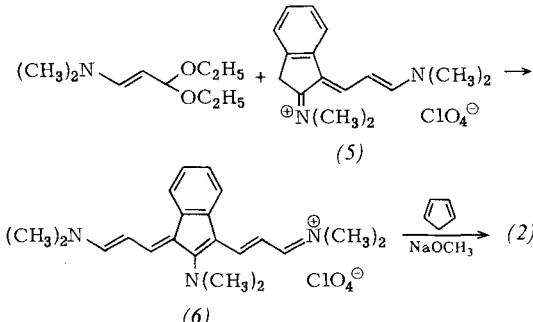
[*] Prof. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. E. Schweiger
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] 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.

(3.66); 453 (3.54); 422 (3.09); 3.87 (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), $F_p = 245^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 474 \text{ nm}$ ($\log \varepsilon = 4.84$), entsteht in 85% Ausbeute aus äquimolaren Mengen von 2-Dimethylamino-inden^[7] und dem $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ -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 NaClO_4 .

(6), schwarze Nadeln (Acetonitril), $F_p = 236\text{--}237^\circ\text{C}$; λ_{max} (CH_2Cl_2) = 543 nm ($\log \varepsilon = 4.96$), 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. Zahradník, J. Michl u. J. Pancír*, 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. Zahradník*, 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. Žemlička*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 25, 1302 (1960).
 - [7] *W. Schröth 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).

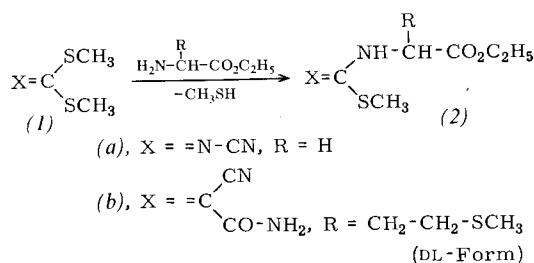
Neue vom Cyanamid und Cyanacetamid abgeleitete Aminosäure-Verbindungen

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-

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

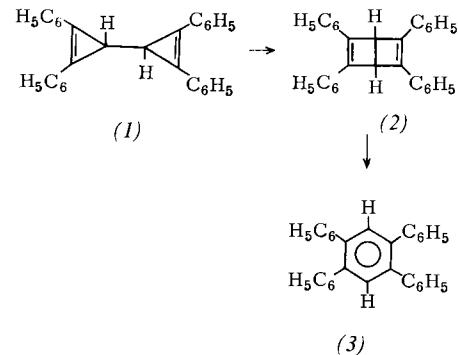
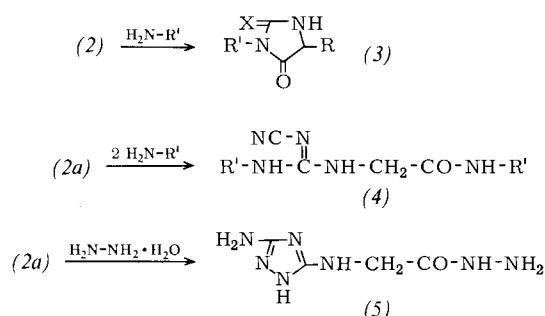
her unbekannten Aminosäure-Derivate (2a) (Ausb. 50%, Fp=98–99 °C) bzw. (2b) (Ausb. 91%, Öl) erhalten.



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).



untersucht, ob sich diese Reaktion durch Übergangsmetalle katalysieren läßt.

Erhitzt man eine Lösung äquimolarer Mengen (1) und AgClO_4 in wasserfreiem Acetonitril zum Sieden, so läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Umlagerung (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) nachweisen.

Nach einstündigem Reaktionszeitraum ist das Singulett der Brückenkopfprotonen von (1) bei $\tau=7.60$ zugunsten eines scharfen Singulets bei $\tau=5.78$ 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 \rightarrow 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.

Verb.	R	R'	X	Ausb. (%)	Fp (°C)
(3a ₁)	H	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{=N}-\text{CN}$	28	244–247
(3a ₂)	H	$(\text{CH}_3)_5-\text{CH}_3$	$\text{=N}-\text{CN}$	32	168–170
(3a ₃)	H	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{=N}-\text{CN}$	38	195–196
(3a ₄)	H	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{=N}-\text{CN}$	47	239
(3a ₅)	H	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{=N}-\text{CN}$	40	243–245
(3a ₆)	H	cyclo- C_6H_{11}	$\text{=N}-\text{CN}$	20	229–230
(3b ₁)	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCH}_3$	H	$\text{=C}(\text{CN})\text{CONH}_2$	46	290
(3b ₂)	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCH}_3$	CH_3	$\text{=C}(\text{CN})\text{CONH}_2$	71	171–172
(4a ₁)		CH_3		93	165–167
(4a ₂)		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		60	128–131
(4a ₃)		$(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$		31	155
(4a ₄)		$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		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 Bicycloprenylen (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

Damit ist zugleich gezeigt, daß die Umlagerung (1) \rightarrow (2) schneller verläuft als die Umlagerung (2) \rightarrow (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. I, 90 (1966).
 [3] Beim Grundkörper erscheinen diese Protonen bei $\tau=6.18$ [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. Hogeven u. H. C. Volger, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 830 (1967).
 [6] F. Wessely, H. Bauer, C. Chwala, J. Plaizinger u. R. Schönbeck, Monatsh. Chem. 79, 596 (1948).
 [7] W. Dilthey u. S. Hurtig, Chem. Ber. 67, 2005 (1934).