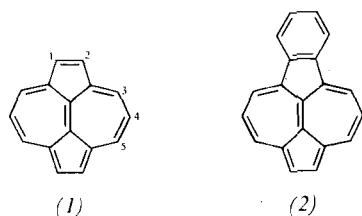


Einfache Synthese des Pyraceheptylens und des Benzo[a]pyraceheptylens^[**]

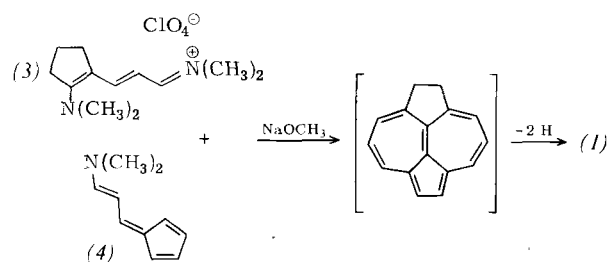
Von Christian Jutz und Erich Schweiger^[*]

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].

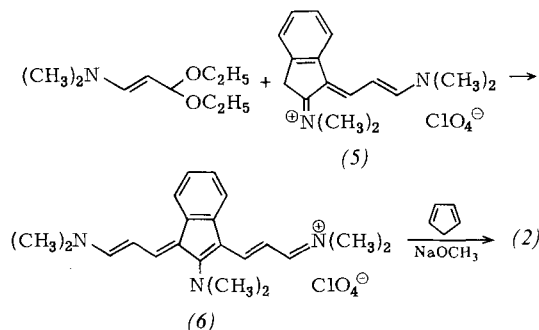
Erhitzt man äquimolare Mengen des Pentamethylsalzes (3)^[5] und des 6-Dimethylaminovinyl-fulvens (4)^[6] nach Zugabe von NaOCH₃ in Pyridin unter N₂ 24 Std. unter Rückfluß, destilliert das Pyridin im N₂-Strom ab und erhitzt noch bis zum Aufhören der Dimethylamin-Entwicklung in Chinolin auf 230°C, so läßt 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), orangefarbene 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