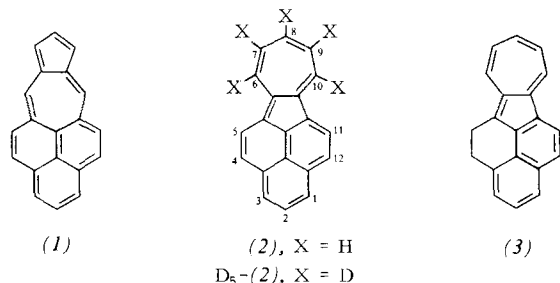


- [2] G. Schroeter u. O. Eisleb, *Liebigs Ann. Chem.* 367, 101 (1909); G. Schroeter, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 52, 2224 (1919).
 [3] D. H. Hey u. D. G. Turpin, *J. Chem. Soc.* 1954, 2471.
 [4] S. A. Newtor, F. J. Stubbs u. C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* 1953, 3384.
 [5] W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1966, 402; A. P. Downing, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *ibid.* 1967, 171; A. P. Downing, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, J. Mason u. S. F. Mason, *ibid.* 1968, 329.
 [6] A. P. Downing, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. B* 1970, 24.

Synthese und Eigenschaften von Azuleno[1,2,3-*cd*]phenalen^[1]

Von Ichiro Murata, Kazuhiro Nakasuji, Kagetoshi Yamamoto, Tomoo Nakazawa, Yutaka Kayane, Akira Kimura und Osamu Hara^[*]

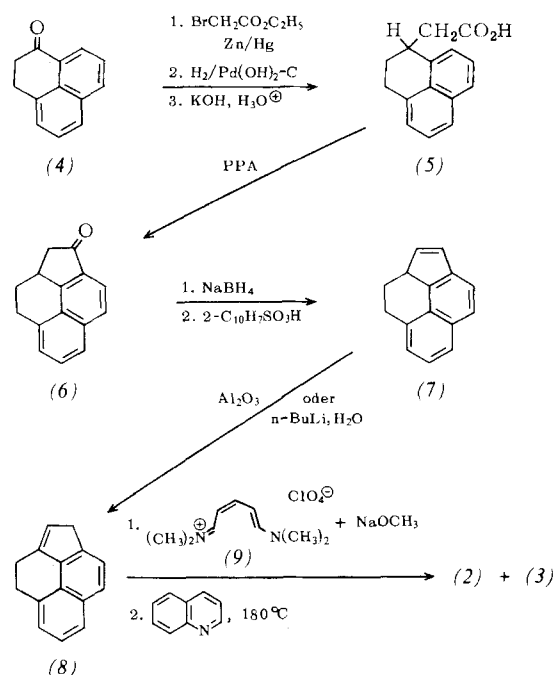
Systeme aus Azulenen und Phenalen, z. B. (1) und (2), interessieren nicht nur wegen ihrer einzigartigen Elektronenstruktur, sondern auch wegen ihrer Verwandtschaft mit Benzo[*a*]pyren, die carcinogene Eigenschaften erwarten läßt. Das beständige, kristalline, moosgrüne Azuleno[5,6,7-*cd*]phenalen (1)^[2] wirkt carcinogen^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von Azuleno[1,2,3-*cd*]phenalen (2).



Wir haben (2) aus 2*H*-8,9-Dihydrocyclopenta[*cd*]phenalen (8) nach der Ziegler-Hafner-Azulensynthese^[4] und der Variante zur Synthese von Dicyclopenta[*ef*, *kl*]heptalen (Azupyren) dargestellt^[5].

Reformatsky-Reaktion von Dihydrophenalenon (4)^[6] mit Äthylbromacetat und anschließende Hydrogenolyse sowie Hydrolyse führten zur Carbonsäure (5)^[7], *F*_p = 90–91.5°C, die mit Polyphosphorsäure (PPA) das tetracyclische Keton (6)^[7] ergab, *F*_p = 143–144°C, ν_{C=O} (KBr) = 1695 cm⁻¹, 40% Gesamtausbeute. Das Keton (6) wurde durch Reduktion mit NaBH₄ in 95% Ausbeute in den Alkohol überführt^[7], *F*_p = 130–131°C, ν_{O—H} (KBr) = 3150 cm⁻¹, der sich mit 2-Naphthalinsulfonsäure zu 9*aH*-8,9-Dihydrocyclopenta[*cd*]phenalen (7)^[7] dehydratisieren ließ; farblose Kristalle, *F*_p = 93–94°C (n-Hexan); *m/e* = 192 (*M*⁺, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.7 (m, 1H), 2.4–2.8 (m, 1H), 3.1–3.7 (m, 3H), 6.70 (dd, *J* = 5.3, 1.7 Hz, 1H), 7.03 (dd, *J* = 5.3, 2.1 Hz, 1H) und 7.2–7.9 (m, 5H).

Die Verbindung (7) lagerte sich beim Durchlaufen einer Aluminiumoxidsäule oder beim Zusammenbringen mit *n*-Butyllithium in THF und anschließenden Abschrecken mit Wasser quantitativ in den isomeren Kohlenwasserstoff (8)^[7] um, farblose Kristalle, *F*_p = 101–103°C; *m/e* = 192 (*M*⁺, 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.8–3.4 (m, 4H), 3.4–3.6 (m, 2H), 6.1–6.3



(m, 1H) und 7.1–7.9 (m, 5H). Bei der Behandlung von (8) (in THF) und Dimethyl(5-dimethylamino-2,4-pentadienyliden)-ammoniumperchlorat (9) mit einem Äquivalent Natriummethanolat in Methanol bei Raumtemperatur entstand ein Fulven, das nicht isoliert wurde. Um das Fulven zu cyclisieren, ersetzten wir das Lösungsmittel durch Chinolin und erhitzen die Lösung 2 h auf 180°C. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃, Benzol/*n*-Hexan). Das gewünschte Azuleno[1,2,3-*cd*]phenalen (2) konnte als grüne Zone von der Säule eluiert werden; es bildet beständige, dunkelrote, metallglänzende Plättchen (62% Ausbeute; *F*_p = 183–184°C (Benzol)), die sich mit grüner Farbe lösen. Als Nebenprodukt (6%) wurde 4,5-Dihydroazuleno[1,2,3-*cd*]phenalen (3)^[8] isoliert (grüne Plättchen, *F*_p = 158.0–159.5°C (n-Hexan)).

Das ungewöhnliche Elektronenspektrum von (2) steht im Einklang mit quantenmechanischen Berechnungen von Zahradnik^[10]. Im Gegensatz zu (1), dessen langwelliges Absorptionsmaximum bei 739 nm (log ε = 3.26) liegt^[2, 11], hat (2) sein langwelliges Absorptionsmaximum bei 1010 nm; λ_{max} (Cyclohexan) = 1010 nm (log ε = 1.99), 855 (2.49), 760 (2.52), 694 (2.34), 624 (Schulter, 2.03), 477 (4.69), 471 (4.34), 465 (4.11), 452 (Schulter, 4.21), 447 (4.35), 425 (Schulter, 3.87), 421 (3.90), 390 (3.85), 386 (3.37), 351 (4.85), 284.5 (3.96), 261.5 (4.21), 255.5 (4.16), 249.5 (4.12), 244 (4.12) und 226 (4.21). Das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) enthielt ein schwach aufgespaltenes Dublett bei δ = 9.14 (*J* = 9.5 Hz, H-6,10), ein AB-Quartett bei 8.36 (*J* = 9.0 Hz, H-5,11 oder H-4,12) und 7.85 (*J* = 9.0 Hz, H-4,12 oder H-5,11), ein Triplet bei 7.50 (*J* = 9.5 Hz, H-7,9) und ein Multiplett bei 7.8–8.1 (H-1,2,3,8). Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) konnte durch Vergleich mit dem Spektrum von D₅-(2) vollständig zugeordnet werden. D₅-(2) erhielten wir unter Verwendung von D₅-Pyridin als Ausgangsmaterial für (9). Demnach geben H-1,3 und H-2 ein A₂B-System bei δ = 7.99 bzw. 7.88, *J*_{1,2} = *J*_{2,3} = 7.8 Hz.

Die Struktur von (2) wurde durch diese spektralen Daten in Verbindung mit dem Massenspektrum (*m/e* = 252 (*M*⁺, 100%)) sowie der Elementaranalyse gesichert^[7]. Die bemerkenswert leichte Dehydrierung während der Darstellung von (2) ist als Zeichen für dessen thermodynamische Stabilität zu werten. Die diamagnetische Suszeptibilität beträgt χ_M/χ_M (Benzol) = 2.7^[12] (gemessen mit einer Cahn-Apparatur). Alle

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Nakasuji, Dr. K. Yamamoto, Dr. T. Nakazawa, Y. Kayane, A. Kimura und O. Hara
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

diese Beobachtungen sprechen für eine beträchtliche Aromatizität von (2).

Eingegangen am 28. November 1974 [Z 132]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 54100-60-6 / (3): 54100-61-7 / (4): 518-85-4 / (5): 54100-62-8 / (6): 54100-63-9 / (7): 54100-64-0 / (8): 54100-65-1 / (9): 2506-78-7.

[1] Die Chemie des Phenalenium-Systems, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: I. Murata, K. Yamamoto u. Y. Kayane, Angew. Chem. 86, 862 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 808 (1974).

[2] C. Jutz u. R. Kirchlechner, Angew. Chem. 78, 493 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 516 (1966); C. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).

[3] N. P. Buu-Hoi, D. P. Hien u. C. Jutz, Naturwissenschaften 54, 470 (1967); N. P. Buu-Hoi, N. B. Giao u. C. Jutz, ibid. 57, 499 (1970).

[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] C. Jutz u. E. Schweiger, Angew. Chem. 83, 886 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 808 (1971); Synthesis 1974, 193.

[6] L. F. Fieser u. M. D. Gates, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2335 (1940); V. Boekelheide u. C. E. Larrabee, ibid. 72, 1240 (1950); D. M. Reid u. R. G. Sutherland, J. Chem. Soc. 1963, 3295.

[7] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

[8] Die Struktur der Verbindung (3) ergibt sich 1. aus ihrer schnellen Umwandlung (Pd/C in Essigsäure bei Raumtemperatur) in (2), 2. aus ihrem sichtbaren Spektrum: λ_{\max} (Benzol) = 710, 645, 590 nm (Schulter), das demjenigen von 10-Methyl-benzo[a]azulen [9] ähnelt, 3. aus ihrem Massenspektrum (m/e = 254 (M^+ , 100%) und 252 ($M^+ - 2H$, 80%)).

[9] W. Treibs u. A. Stein, Liebigs Ann. Chem. 572, 165 (1951).

[10] R. Zahradnik in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Vol. 2. Academic Press, New York 1971, S. 59.

[11] H. Fischer u. G. Ege, Chem. Ber. 100, 395 (1967).

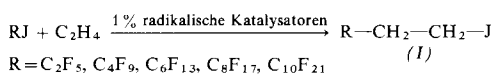
[12] Wir danken Prof. R. Kiriya und Dr. T. Asai, The Institute of Science and Industrial Research, Osaka University, für diese Messung.

Tödlicher Unfall beim Umgang mit 2-Perfluoralkyl-äthyljodiden

Von Klaus Ulm und Walter Weigand^[*]

Bei der Isolierung von 2-Perfluoralkyl-äthyljodiden (1), die nach bekannten Vorschriften hergestellt worden waren^[1-3], ereignete sich ein tödlicher Unfall nach Kreislaufkollaps durch Lungenödem.

Ursache des Unfalls dürfte die Inhalation von toxischen Substanzen gewesen sein, die bei der Isolierung von (1) aus dem Rohprodukt auftraten.



Eine Screening-Untersuchung der akuten Inhalationstoxizität an Mäusen (einstündige Exposition) ergab für (1), $R = C_2F_5$, eine LC_{50} von 400 bis 500 ppm, für (1), $R = C_4F_9$, eine LC_{50} von etwa 4000 ppm. Die Bildung von Perfluorisobutylen bei der Isolierung von (1) konnte auch in Spuren nicht nachgewiesen werden. Aus (1) hergestellte Perfluoralkyläthylene sind nicht nennenswert toxisch.

Eingegangen am 2. Januar 1975 [Z 148]

[*] Dr. K. Ulm und Dr. W. Weigand
Hoechst AG
8261 Gendorf/Obb., Werk Gendorf

[1] R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1949, 2856.

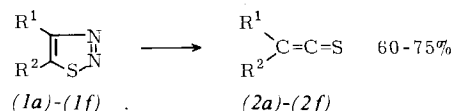
[2] R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 3761.


[3] N. O. Brace, J. Org. Chem. 31, 2879 (1966).

Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen: Ein einfacher Weg zu Thioketen^[**]

Von Günther Seybold und Christian Heibl^[*]

Thioketene (2) waren bis jetzt entweder schwer zugänglich oder nur als Zwischenstufen indirekt nachweisbar^[2]. Es überrascht deshalb nicht, daß diese Verbindungsklasse wenig untersucht und ihr synthetisches Potential kaum genutzt wurde. Wir fanden nun in der Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen (1) bei 580°C/10⁻⁴ Torr eine einfache, in guten Ausbeuten verlaufende und allgemein anwendbare Thioketensynthese – einfach nicht zuletzt deshalb, weil die Ausgangsverbindungen aus Aldehyden und Ketonen bequem zugänglich sind^[3].



(a), $R^1 = R^2 = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; (b), $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$;
(c), $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{H}$; (d), $R^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $R^2 = \text{H}$;
(e), $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; (f), $R^1 + R^2 =$ 

Die Idee, Thioketene aus Thiadiazolen herzustellen, ist nicht neu. Bereits Staudinger versuchte Diphenylthioketen durch Thermolyse von (1b) in siedendem Naphthalin zu gewinnen^[4]. Jedoch konnte er lediglich Tetraphenylthiophen und eine Verbindung, die später als 1,3-Dithiol-Derivat identifiziert wurde^[5], isolieren.

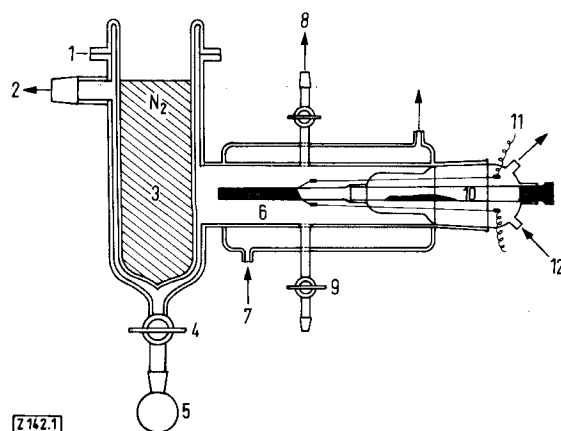


Abb. 1. Apparatur zur Blitzthermolyse. 1: Planschliff, 2: zum Pumpstand, 3: Kühlfinger, 4: kühlbarer Hahn, 5: Vorlage, 6: beheiztes Quarzrohr, 7: Kühlwasserzulauf, 8: zum Manometer, 9: Hahn, 10: Vorratsraum, 11: Stromzuführung, 12: Thermostatanschluß.

Die Blitzthermolysen wurden mit der in Abb. 1 skizzierten Apparatur^[6] durchgeführt. Die zu pyrolysierenden Thiadiazole (1) befanden sich im Vorratsraum 10, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten so eingestellt wurde, daß ein langsamer, aber konstanter Substanzfluß in das elektrisch beheizte Quarzrohr 6 stattfand. Unmittelbar nach dem Verlassen der Heizzone – die Verweilzeiten lagen im Bereich von 10⁻³ s – wurde das Pyrolysat auf dem Kühlfinger 3 auf –196°C abgeschreckt. Während der Pyrolyse wurde über den Hahn 9 ein tiefsiedendes Lösungsmittel (z. B. CH₂Cl₂ oder CFCl₃) eindestilliert. Damit erreichte man, daß Dimerisierungen und

[*] Dr. G. Seybold und Dipl.-Chem. Ch. Heibl
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Blitzthermolysen organischer Verbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [1].