

fünfmal mit je 50 ml Petroläther und nimmt es sogleich in 50 ml Methanol auf. Die Lösung wird unter Rühren und Eiskühlung während 1½ Std. mit 5 g NaBH₄ versetzt und ½ Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum suspendiert man den Rückstand in 50 ml Wasser und schüttelt fünfmal mit je 50 ml Chloroform aus. Der Abdampfrückstand der organischen Phase wird beim Stehen fest. Verreiben mit 5 ml Methanol, Absaugen und Waschen mit insgesamt 10 ml Methanol ergeben 2.00 g (5) vom Fp = 133–135 °C; aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von Wasser weitere 0.25 g (insgesamt 78%). NMR (CDCl₃/TMS als interner Standard): τ = 5.95 (2 H an C-21, s); 6.30 (N-CH₃, s).

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 977]

[*] Dr. W. Meise und Prof. Dr. F. Zymalkowski
Pharmazeutisches Institut der Universität
53 Bonn, Kreuzbergweg 26

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] W. Meise u. F. Zymalkowski, Tetrahedron Letters, im Druck.

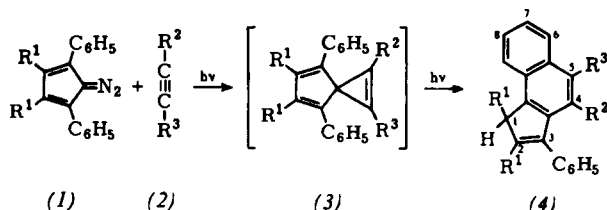
[3] P. L. Julian u. A. Magnani, J. Amer. chem. Soc. 71, 3207 (1949).

[4] K. T. Potts u. Sir R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1955, 2675.

Benzindene durch Photolyse von Phenyl-diazocyclopentadienen in Alkinen^[1]

Von H. Dürr und L. Schrader^[*]

Die Photolyse substituierter Diazocyclopentadiene (1) in Benzol^[2], bei der Benzocycloheptene oder Cyclopentacyclooctene entstanden, ließ die Photolyse von (1) in Alkinen interessant erscheinen. Photolysierte man phenyl-substituierte Diazo-Verbindungen (1) in Propiolsäureäthylester (2a') oder Acetylendicarbonsäuredimethylester (2b'), so reagierten die aus (1) entstehenden Carbene unter Einbeziehung der Phenyl-Substituenten. Aus 1,4-Diphenyl-(1a) und 1,2,3,4-Tetraphenyl-5-diazo-cyclopentadien (1b)^[3] wurden auf diese Weise die Benzindene (4) in mittleren Ausbeuten erhalten.



Reaktanden		Pro- dukt	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	Ausb. (%)
(1a)	(2a')	(4aa')	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	155—156	47
(1a)	(2b')	(4ab')	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	208—210	21
(1b)	(2a')	(4ba')	C ₆ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	[a]	7
(1b)	(2b)	(4bb')	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	204—206	40

[a] Fp eines untrennbaren Gemisches aus 70% (4ba') und 30% einer unbekannten Substanz = 81–99 °C (Mengenverhältnisse NMR-spektroskopisch bestimmt).

Die Struktur der Benzindene (4) ergibt sich vor allem aus den Spektren; so zeigt das NMR-Spektrum von (4aa') von δ = 7.4–9.3 ppm die Signale der aromatischen Protonen. Das olefinische Proton an C-2 erscheint als Triplett (δ = 6.79 ppm, ³J = 2.0 Hz), die Methylen-Protonen an C-1 als Dublett (δ = 3.86 ppm) mit der für Indene typischen Kopplungskonstante von ³J = 2.0 Hz. Die Ester-Protonen liegen bei 4.59 ppm (q, ³J = 7.5 Hz) und bei 1.46 ppm (t, ³J = 7.5 Hz) im Verhältnis 10:1:2:2:3. Außerdem wurde die Struktur durch Abbau von (4aa') (Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung) zum bekannten 1-Phenyl-benz[e]indan^[4] bewiesen.

Bei der einstündigen Photolyse von (1b) in (2b') (Philips-HPK-125 W-Hochdruckbrenner) ließ sich das als Zwischenstufe postulierte Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadienspiro(2'-cyclopropen-2',3'-dicarboxylat) (3bb') durch Chromatographie mit CHCl₃ an Kieselgel in 31% Ausbeute in Form roter Kristalle (Fp = 143–144 °C) isolieren. Typisch für (3bb') sind das für ein hochsymmetrisches Molekül sprechende NMR-Spektrum [δ = 3.78 ppm (6 H, s); 6.9–7.3 (20 H, m)] sowie die Cyclopropenbande bei 1865 cm⁻¹ und das Molekülion bei m/e = 510.

Äthyl-3-phenyl-benz[e]inden-5-carboxylat (4aa')

2.00 g (8.2 mmol) (1a)^[3] in 150 ml (2a') wurden mit einer Philips-HPK-125-Hg-Hochdrucklampe (Pyrex-Filter, 18 bis 20 °C) bestrahlt, bis die berechnete N₂-Menge entwickelt worden war (≈ 1½ Std.). Nach dem Abziehen des Esters (2a) im Vakuum fielen gelbbraune Kristalle aus. Der gesamte Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (40–80 °C) (1:1) chromatographiert. Aus dem Eluat konnte nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH 1.20 g (47%) (4aa') erhalten werden (Fp = 155–156 °C). IR-Spektrum (KBr): 1715 cm⁻¹ (s, C=O), 1585 (m), 1495 (m), 1465 (m).

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 978]

[*] Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. L. Schrader
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] 14. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. – 13. Mitteilung: H. Dürr, G. Scheppers u. L. Schrader, Chem. Commun. 1969, 257.

[2] H. Dürr u. G. Scheppers, Tetrahedron Letters 1968, 6059; Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

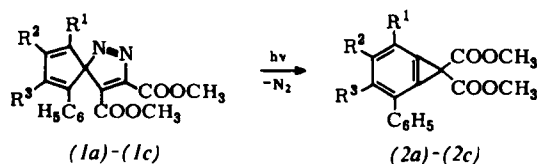
[3] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968, 4. Aufl., Bd. X/4, S. 475 ff.

[4] R. Granger u. H. Orzalesi, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 779 (1958); Bull. Soc. chim. France 1958, 986.

Eine neue Benzo-cyclopropen-Synthese^[1]

Von H. Dürr und L. Schrader^[*]

Die Photolyse phenylsubstituierter Diazo-cyclopentadiene in Acetylen-dicarbonsäuredimethylester^[2] führt über die Spirocyclopropene zu Benzindenen^[2]. Es war nun von Interesse zu prüfen, ob die Photolyse der Spiro-3-H-pyrazole (1a)–(1c)^[3], die durch 1,3-dipolare Addition der Diazo-Verbindungen an Acetylen-dicarbonsäureester gebildet werden, analog den Befunden von Ege^[4] ebenfalls Spiro-cyclopropene oder deren Folgeprodukte ergibt. Wir fanden bei der Belichtung von (1a)–(1c) in Benzol aber die Benzo-cyclopropene (2a)–(2c).

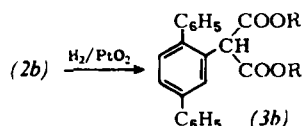


	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	175	85
(b)	C ₆ H ₅	H	H	187	86
(c)	o-Phenylen	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	158	30

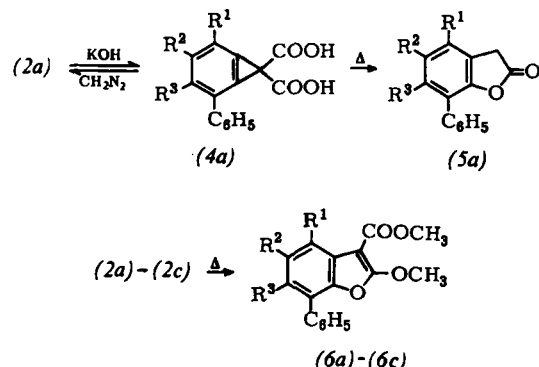
NMR- und IR-Spektren von (2a)–(2c) sind signal- bzw. bandenarm und weisen auf die hohe Symmetrie der Moleküle hin. So treten im NMR-Spektrum von (2a) die beiden Methoxycarbonyl-Gruppen als Singulett bei δ = 3.81 ppm (6 H) auf, und bei 6.8–7.4 ppm beobachtet man das Multi-

plett der aromatischen Protonen (20 H) (in CDCl₃, TMS als interner Standard).

Die Hydrierung von (2b) in Essigester mit PtO₂ als Katalysator lieferte den Terphenyl-malonester (3b) [δ = 3.37 ppm (6H, s); 4.98 ppm (1H, s); 7.2–7.8 (12H, m); 7.94 (1H, d)]. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Vogel et al.^[5], die Benzol-Derivate neben Cycloheptanen bei der katalytischen Hydrierung von Benzo-cyclopropen erhielten.



Der Diester (2a) läßt sich ohne Umlagerung zur Dicarbonsäure (4a) verseifen, die mit Diazomethan zu (2a) verestert werden kann. In Chinolin wird (4a) unter Decarboxylierung zu Tetraphenyl-cumaronon (5a) (IR: $\nu(\text{CO})$ 1820 cm⁻¹) umgelagert.



Erhitzt man (2a)–(2c) über den Schmelzpunkt, so isomerisieren sie zu den substituierten Benzofuranen (6a)–(6c) (vgl. [6]). Alle diese Reaktionen sind typisch für Benzo-cyclopropene.

Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylbenzocyclopropen-1,1-dicarboxylat (2a) und *Methyl-2-methoxy-4,5,6,7-tetraphenylbenzo[b]-furan-3-carboxylat* (6a)^[7]

1.40 g (2.6 mmol) (1a) wurden in 150 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Es wurde 15 min lang N₂ eingeleitet und dann die Lösung 90 min bestrahlt (Philips HPK 125 W, $\lambda \leq 280$ nm, Pyrex-Filter). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rötliches Öl, das in Methylenchlorid aufgenommen und mit Methanol versetzt wurde, wobei sich 1.13 g (85%) farblose Nadeln von (2a) vom Fp $\leq 175^\circ\text{C}$ abschieden [$\nu(\text{CO})$ = 1755 cm⁻¹; M⁺ = 510, m/e = 479 (M–OCH₃), 451 (M–COOCH₃)].

Erhitzte man 1.00 g (2a) wenig über den Schmelzpunkt, so erstarrte die Schmelze nach kurzer Zeit. Aus Methylenchlorid/Methanol wurden 0.92 g (92%) farblose Nadeln von (6a) (Fp = 227°C) erhalten.

Eingegangen am 10. April 1969

[Z 980]

[*] Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. L. Schrader
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] 15. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. – 14. Mitteilung: H. Dürr u. L. Schrader, Angew. Chem. 81, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 6 (1969).

[2] L. Schrader, Dissertation, Universität Saarbrücken 1969.

[3] H. Dürr u. L. Schrader, Z. Naturforsch., im Druck.

[4] G. Ege, Tetrahedron Letters 1963, 1667.

[5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

[6] G. L. Closs, Advances in alicyclic Chem. 1, 69 (1966).

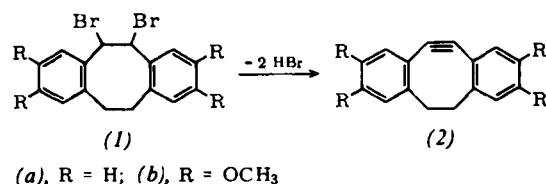
[7] Alle Verbindungen ergaben richtige Analysenwerte.

5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten

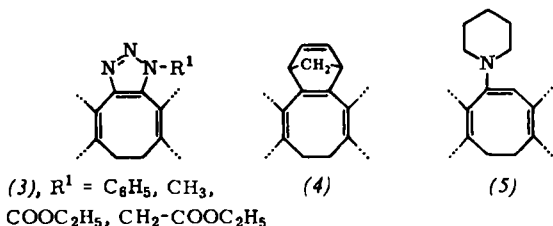
Von G. Seitz, L. Pohl und R. Pohlke[*]

Es war zu erwarten, daß 5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten (2a) wegen seiner größeren klassischen Ringspannung weniger stabil als Cyclooctin^[1] und sehr reaktionsfähig sein sollte.

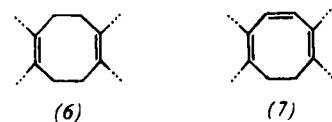
Wir haben (2a) und auch sein 2,3,8,9-Tetramethoxyderivat (2b) hergestellt und gefunden, daß insbesondere (2b) sehr beständig ist. Während sich (2a) bei Zimmertemperatur in einigen Tagen zersetzt, ist (2b) auch noch heute, drei Jahre nach seiner Herstellung, völlig unverändert. Die Verbindung ist zum Unterschied von dem nur kurze Zeit haltbaren Cyclooctin nicht ungewöhnlich reaktionsfreudig. Zwar werden erwartungsgemäß Azide, Cyclopentadien und auch Piperidin zu (3), (4) bzw. (5) addiert, doch ist im allgemeinen für diese Reaktionen Erwärmen erforderlich, während Cyclooctin mit Phenylazid spontan reagiert. Auch (2a) setzt sich bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit Phenylazid um.



Zur Herstellung von (2a) und (2b) wurden die 5,6-Dibromderivate (1a) bzw. (1b) mit einem Gemisch von Kaliumtert.-butanolat und N-Methylpiperazin dehydrobromiert.



Bei der katalytischen Hydrierung von (2b) mit Palladiumkatalysator werden zwei mol Wasserstoff unter Bildung des bekannten 5,6,11,12-Tetrahydro-2,3,8,9-tetramethoxydibenzo[a,e]cyclooctens (6)^[2] aufgenommen. Bricht man die Reaktion nach Aufnahme von einem mol Wasserstoff ab, so erhält man das ebenfalls beschriebene 5,6-Dihydro-2,3,8,9-tetramethoxydibenzo[a,e]cycloocten (7)^[2].



Die Dreifachbindung in (2) hat von 180° abweichende Bindungswinkel, die eine starke Ringspannung bewirken. Infolgedessen wird das aus Symmetriegründen strenge Übergangsverbot für die C≡C-Valenzschwingung im IR-Bereich aufgehoben, so daß z.B. (2b) eine schwache Bande bei 2155 cm⁻¹ zeigt. Daß es sich hierbei tatsächlich um die Schwingung der Dreifachbindung handelt, beweist das Ramanspektrum mit einer sehr starken Bande bei 2153 cm⁻¹. Sie ist verhältnismäßig breit und liegt langwelliger als beim Tolan (2220 cm⁻¹) – ebenfalls ein Hinweis auf erhöhte Ringspannungen infolge abgewinkelter Substituenten[**].

Auch das sehr langwellig verschobene UV-Spektrum vom Typ der Diphenylacetylenen^[3] [(2b): λ_{max} = 332 nm; ϵ = 28000] kann nur in gleicher Weise gedeutet werden.

Weitere Beweise für die Struktur von (2) liefern NMR-(Varian HA-100) und Massenspektrum (LKB 9000). In (6)