

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.

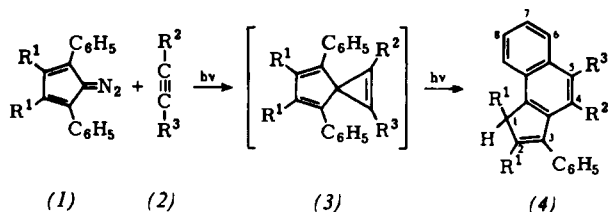
[3] P. L. Julian u. A. Magnani, J. Amer. chem. Soc. 71, 3207 (1949).

[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 (\approx 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).

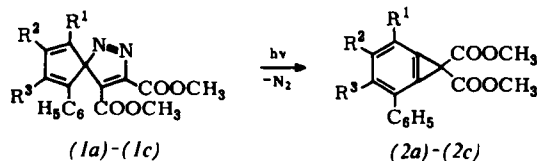
[3] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968, 4. Aufl., Bd. X/4, S. 475 ff.

[4] R. Granger u. H. Orzalesi, C. R. hebdomadaire 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-