

Heinz Dürr, Lutz Schrader und Helmut Seidl*)

Photochemie kleiner Ringe, 23¹⁾

Carbena-cyclopentadiene und Acetylen-carbonester. Photochemische Synthese von Benzindenen und Spirocyclopropenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 14. Mai 1970)

Die Photolyse phenyl-substituierter Diazo-cyclopentadiene **3** in Alkinen führt über die Carbena-cyclopentadiene zu 1*H*-Benz[e]indenen **5**. **5c** wurde zum bekannten 3-Phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[e]inden (**8**) abgebaut. — Die Bestrahlung von **3a**, **f** in Acetylendicarbonester ergab jedoch nicht **5**, sondern die Spiro[2.4]heptatriene **9**. **9a** wird durch weitere Belichtung in das Benz[e]inden **5f** umgelagert. — Der Mechanismus der Benzinden-Bildung wird diskutiert.

Photochemistry of Small Rings, 23¹⁾

Carbenacyclopentadienes and Alkynes. — Photochemical Synthesis of Benzindenes and Spirocyclopropenes

Photolysis of phenyl-substituted diazocyclopentadienes **3** in alkynes leads via the intermediate carbenacyclopentadienes to the formation of 1*H*-benz[e]indenes **5**. **5c** was degraded to the known compound 3-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benz[e]indene (**8**). — On irradiation **3a**, **f** in dimethyl acetylenedicarboxylate yield the spiro[2.4]heptatrienes **9** instead of **5**. **9a** was rearranged by further irradiation to the benz[e]indene **5f**. — The mechanism of the benzindene formation is discussed.

Nach unseren Untersuchungen der Umsetzungen der Carbena-cyclopentadiene mit Olefinen^{2,3,4)}, mit cyclischen Polyenen⁵⁾ und mit Aromaten^{6,7)} interessierte uns das Verhalten von Carbena-cyclopentadienen gegenüber Alkinen. Freie Cyclocarbene⁸⁾

*) Anschrift: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, Phys.-Analyt. Labor.

1) 22. Mitteil.: H. Dürr, P. Heitkämper und P. Herbst, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1599.

2) H. Dürr und G. Scheppers, Chem. Ber. 100, 3236 (1967).

3) H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber. 102, 2026 (1969).

4) H. Dürr, G. Scheppers und L. Schrader, Chem. Commun. 1969, 257.

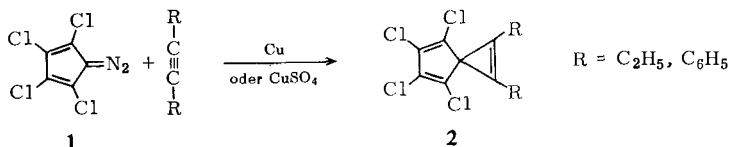
5) H. Dürr, R. Sergio und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. 740, 63 (1970); H. Dürr und H. Kober, Liebigs Ann. Chem. 740, 74 (1970).

6) H. Dürr und G. Scheppers, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

7) H. Dürr und G. Scheppers, Tetrahedron Letters [London] 1968, 6059.

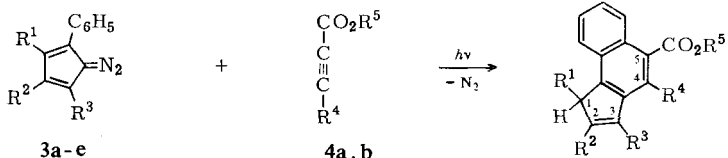
8) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.

sind noch nicht mit Alkinen umgesetzt worden. *McBee*⁹⁾ erhielt bei der Umsetzung des entsprechenden Carbenoids durch Cu- und CuSO₄-katalysierte Zersetzung von **1** mit Alkinen Spirocyclopropene vom Typ **2**.



Addition von phenyl-substituierten Carben-cyclopentadienen an Alkine

Phenyl-substituierte Carben-cyclopentadiene **3'** wurden in bekannter Weise⁵⁾ durch Photolyse der entsprechenden Diazo-Verbindungen¹⁰⁾ erzeugt und an *Propiolsäure-äthylester* und *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* addiert. Dazu wurden Suspensionen der Diazo-cyclopentadiene **3** in dem entsprechenden Alkin mit einer Hg-Hochdrucklampe durch ein Pyrex-Filter belichtet. Am Ende der N₂-Entwicklung (Azotometer) wurde die Bestrahlung abgebrochen, um photochemische Folgereaktionen zu vermeiden. Das Alkin wurde im Hochvakuum abdestilliert; durch Säulenchromatographie wurden mit 3–47% Ausbeute überraschenderweise die phenyl-substituierten 1*H*-Benz[e]indene **5a–5i** (Tab. 1) isoliert¹¹⁾.



3': entspr. Carbene

5a–i, R-Schlüssel in Tab. 1

	R ¹	R ²	R ³		R ⁴	R ⁵
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4a	H	C ₂ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	b	CO ₂ CH ₃	CH ₃
c	H	H	C ₆ H ₅			
d	H	C ₆ H ₅	H			
e	C ₆ H ₅	Benzo-Anel-	land			

Außer den Benz[e]indenen **5a–5i** konnten keine weiteren kristallinen Produkte isoliert werden. Aus der Umsetzung von **3c** mit **4b** wurde nach Chromatographie ein untrennbares Gemisch zweier Substanzen erhalten, von denen die eine NMR-spektroskopisch als das Benz[e]indin **5h** identifiziert wurde.

⁹⁾ E. T. *McBee*, G. W. *Calundann* und T. *Hodgins*, J. org. Chemistry **31**, 4260 (1966).

¹⁰⁾ B. *Eistert*, M. *Regitz*, G. *Heck* und H. *Schwall*, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 1. Aufl., Bd. X/4, S. 475, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

¹¹⁾ H. *Dürr* und L. *Schrader*, Angew. Chem. **81**, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 446 (1969).

¹²⁾ W. *Benz*, Massenspektrometrie organ. Verbindungen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1969.

Die Struktur der Benz[*e*]indene **5** ergab sich vor allem aus den Spektren. Daß es sich um 1:1-Addukte aus Carben 3' und Alkin handelt, ergibt sich aus den korrekten Molekulargewichten in den Massenspektren. Ferner weisen die Massenspektren auf die noch intakten Esterfunktionen hin, wie die Abspaltung von CH₃O, CH₃OH und CO₂CH₃ bei den Methylestern **5f**, **5g** und **5i** bzw. die Eliminierung von C₂H₅, OC₂H₅ und CO₂C₂H₅ bei den Äthylestern **5a** und **5e** zeigen. Diese Fragmentierungen sind weitgehend durch metastabile Peaks gesichert (s. Tab. 2). Eine bevorzugte Fragmentierung der phenyl-substituierten Benzindene verläuft unter Abspaltung von (CO₂C₂H₅ + C₆H₆), (CO₂C₂H₅ + C₇H₇) bzw. (2 × CO₂CH₃ + C₆H₅), (2 × CO₂CH₃ + C₆H₆).

Tabelle 1. Ausbeuten und IR-C=O-Banden der phenyl-substituierten Äthyl-benz[*e*]inden-5-carboxylate und Dimethyl-benz[*e*]inden-4.5-dicarboxylate **5a**–**i** (IR in KBr)

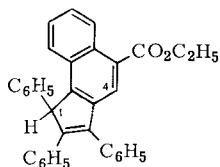
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. %	C=O (cm ⁻¹)
5a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	21	1720
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	9	1715
c	H	H	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	47	1715
d	H	C ₆ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	8.5	1700
e	C ₆ H ₅	Benzo-Anelland	H	H	C ₂ H ₅	24	1715
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH ₃	(nur aus 9a)	
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	CH ₃	5	1720
h	H	H	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH ₃	3 ^{a)}	—
i	C ₆ H ₅	Benzo-Anelland	H	CO ₂ CH ₃	CH ₃	4	1740

a) Wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

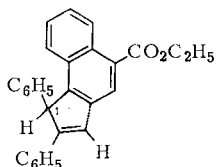
Die UV- und IR-Spektren stehen im Einklang mit den Strukturen **5a**–**i**. Besonders charakteristisch sind die NMR-Spektren (Tab. 3) von **5a**, **5b** und **5c**. Im Spektrum von **5a** (s. Tab. 3) erkennt man bei τ 4.50 das Singulett des Protons an C-1. Unter die Absorption der aromatischen Protonen fällt in allen drei Fällen das Singulett des aromatischen Protons an C-4, das durch die benachbarte Äthoxycarbonylgruppe zu tieferem Feld verschoben ist.

Im Spektrum von **5b** liegt das Dublett des 1-Protons bei τ 4.51; die Kopplungskonstante $^4J = 1.0$ Hz zum 3-H ist typisch für ein Allylfragment. Das olefinische Proton fällt, wie aus der Integration ersichtlich, unter die Absorption der aromatischen Protonen.

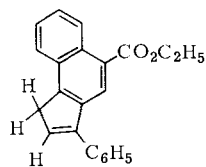
Noch eindeutiger spricht das Spektrum von **5c** für die angenommene Struktur (s. Abbild.). Das olefinische Proton wird durch die benachbarten Methylenprotonen zu einem Triplett aufgespalten: τ 3.21 ($^3J = 2.0$ Hz). Die Methylenprotonen erscheinen ihrerseits als Dublett bei τ 6.14 ($^3J = 2.0$ Hz).



5a



5b



5c

Tabelle 2. Teilmassenspektren der 1*H*-Benz[e]indene **5** und des Spirocyclopropens **9a**

Verbindung ^{a)}	<i>m/e</i>	relat. Intens. ^{b)}	Fragment ^{c)}	Verbindung ^{a)}	<i>m/e</i>	relat. Intens. ^{b)}	Fragment ^{c)}
5a	466	100	M ⁺	5g	434	100	M ⁻
	421	6	M - OC ₂ H ₅		403	69	M - OCH ₃
	393	19	M - CO ₂ C ₂ H ₅ , <i>m</i> [*]		402	100	M - CH ₃ OH, <i>m</i> [*]
	315	38	(M - CO ₂ C ₂ H ₅) - C ₆ H ₆ , <i>m</i> [*]		370	42	M - 2xCH ₃ OH
	302	6	(M - CO ₂ C ₂ H ₅) - C ₇ H ₇		315	62	M - 2xCO ₂ CH ₃ - H
	215	6			302	19	
5e	364	96	M ⁻	5i	408	100	M ⁺
	335	18	M - C ₂ H ₅ , <i>m</i> [*]		377	28	M - OCH ₃
	319	18	M - OC ₂ H ₅		376	32	M - CH ₃ OH, <i>m</i> [*]
	292	55			361	24	M - CH ₃ OH - CH ₃
	291	100	M - CO ₂ C ₂ H ₅ , <i>m</i> [*]		349	24	M - CO ₂ CH ₃
	289	93			344	10	M - 2xCH ₃ OH
	276	24			333	12	M - OCH ₃ - CO ₂ (?)
	213	17	(M - CO ₂ C ₂ H ₅) - C ₆ H ₆		289	76	M - 2xCO ₂ CH ₃ - H
	203	8			276	12	
9a	510	100	M ⁺	5f	510	100	M ⁺
	495	19	M - CH ₃		479	11	M - OCH ₃
	479	12	M - OCH ₃		478	11	M - CH ₃ OH, <i>m</i> [*] (?)
	478	23	M - CH ₃ OH		447	41	M - CH ₃ OH - OCH ₃
	463	11	M - CH ₃ OH - CH ₃		446	90	M - 2xCH ₃ OH
	451	23	M - CO ₂ CH ₃		419	10	M - CO ₂ CH ₃ - CH ₃ OH
	447	31	M - CH ₃ OH - OCH ₃		389	3	M - C ₆ H ₅ - CO ₂ (?)
	446	68	M - 2xCH ₃ OH		313	1	
	420	14	M - CO ₂ CH ₃ - OCH ₃		200	18	
	419	23	M - CO ₂ CH ₃ - CH ₃ OH				
	391	37	M - 2xCO ₂ CH ₃ - H				
	389	37	M - C ₆ H ₅ - CO ₂ (?)				
	376	12					
	363	11					
	315	30	M - 2xCO ₂ CH ₃ - C ₆ H ₅				
313	31						
302	15						

a) Alle MS-Spektren wurden bei 70 eV Ionisierungsenergie aufgenommen.

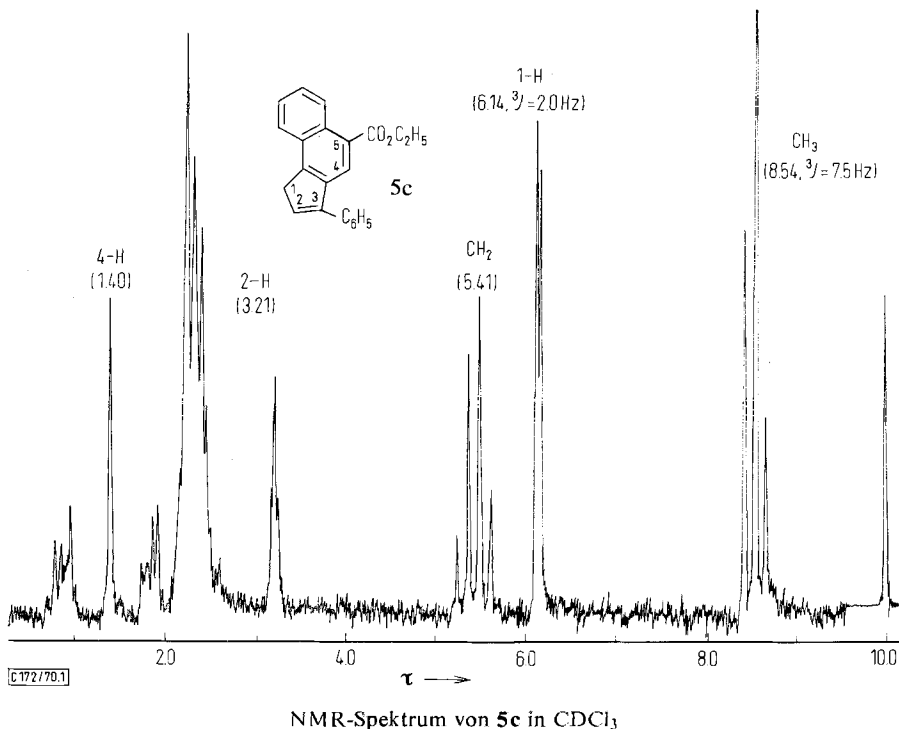
b) relat. Intensität bezogen auf den Basispeak ≈ 100%.

c) *m*^{*} = metastabiler Peak für die angegebene Fragmentierung vorhanden.

Tabelle 3. NMR-Spektren der 1*H*-Benz[e]indene **5a**–**i** in CDCl₃ (τ-Werte)^{a)}

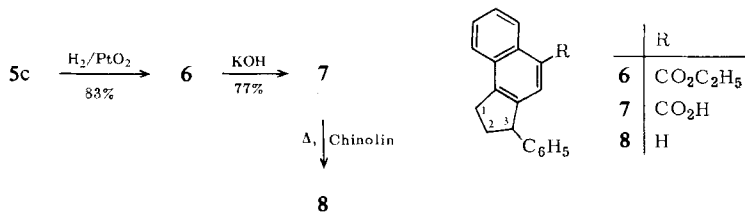
5	CH ₃	CH ₂	2-H	1-H	4-H	Aromat. H (+ 3-H)
a	8.60 (3) [t; 7.0]	5.50 (2) [q; 7.0]	—	4.50 (1)	1.77 (1)	3.0–1.0 (19)
b	8.47 (3) [t; 7.0]	5.38 (2) [q; 7.0]	—	4.51 (1) [d; 1.0]	1.50 (1)	2.9–1.4 (14+1)
c	8.54 (3) [t; 7.5]	5.41 (2) [q; 7.5]	3.21 (1) [t; 2.0]	6.14 (2) [d; 2.0]	1.40 (1)	2.6–0.7 (9)
d	8.55 (3) [t; 7.5]	5.49 (2) [q; 7.5]	—	6.29 (2) [d; 2.0]	1.60 (1)	2.8–0.6 (9+1)
e	8.38 (3) [t; 7.5]	5.08 (2) [q; 7.5]	—	4.30 (1)	0.65 (1)	2.7–0.2 (13)
5	CO ₂ CH ₃	1-H	2-H	3-H	Aromat. H	
f	6.07 (3) 6.46 (3)	4.40 (1) [s]	—	—	2.9–2.0 (19)	
g	5.90 (3) 5.92 (3)	4.61 (1) [d; 1.0]	—	2.18 (1) [d; 1.0]	2.9–2.0 (14)	
h	6.05 (3) 6.90 (3)	6.15 (2) [d; 2.0]	3.42 (1) [t; 2.0]	—	2.8–1.6 (9)	
i	5.88 (3) 5.42 (3)	4.69 (1) [s]	—	—	3.0–1.7 (13)	

a) Werte in runden Klammern geben die Zahl der Protonen, die in eckigen Klammern die Multiplizität und Kopplungskonstanten in Hz an.



Nach Modellbetrachtungen ist die Äthoxycarbonylgruppe in 5-Stellung sterisch nicht gehindert, im Gegensatz zur 4-Stellung, deshalb geben wir der 5-Stellung für die eine Carbonestergruppe den Vorzug, wenn auch eine eindeutige Zuordnung nicht vorliegt.

Die spektralen Ergebnisse werden durch den Abbau von **5c** über **6** und **7** zu dem bekannten 3-Phenyl-2,3-dihydro-1H-benz[e]indinen (**8**)^{13,14} bestätigt.



Das NMR-Spektrum von **6** zeigt erwartungsgemäß bei τ 5.49 ($3J = 7.5$ Hz) das Triplet von 3-H, während die C-1-Methylenprotonen ein wenig strukturiertes Tri-

¹³ R. Granger und H. Orzalesi, R. hebd. Seances Acad. Sci. **246**, 779 (1958); Bull. Soc. chim. France **1958**, 986.

¹⁴ J. v. Braun, G. Manz und E. Reinsch, Liebigs Ann. Chem. **468**, 227 (1929).

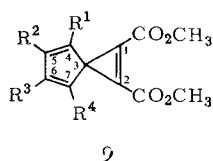
plett bei τ 8.1–7.0 und die 2-Protonen bei τ 6.9–6.5 ein sehr komplexes Multipllett hervorrufen. Die Benz[e]indene **6**–**8** können als Cyclopentene in zwei Konformationen auftreten¹⁵).

Eine Bestätigung der Struktur von **8**^{13,14} lieferte das UV-Spektrum, das weitgehend mit dem des bekannten 3-Methyl-2.3-dihydro-1*H*-benz[e]indens¹⁶) übereinstimmt (s. Beschreibung der Versuche).

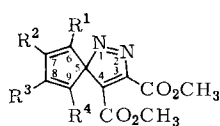
Damit kann die Struktur der Benzindene **5**, abgesehen von der Stellung der Estergruppen, als gesichert gelten.

Spirocyclopropene

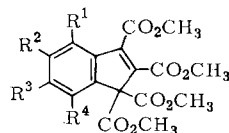
Die Photolyse der tetrasubstituierten Diazo-cyclopentadiene **3a,f** in Acetylcyclopropan-carbonsäure-dimethylester verlief anders als bei den übrigen Diazo-Verbindungen. Statt der Benz[e]indene **5** isolierten wir als Endprodukte der Reaktion die farbigen



9



10



11

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. in %		
					9	10	11
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	31	7	5
f	Benzo-Anelland		Benzo-Anelland		66	-	-

Spirocyclopropene (Spiro[2.4]heptatriene) **9**. Bei Einsatz von **3a** entstanden zwei Nebenprodukte, in denen wir das Diazaspiro[4.4]nonatetraen **10** und das Inden-Derivat **11** vermuten.

Das Spirocyclopropen **9** weist im Massenspektrum den M⁺-Peak bei *m/e* 510 auf (s. Tab. 2). Daneben erkennt man die für Dimethylester charakteristischen Fragmente: M–31 (OCH₃), M–59 (CO₂CH₃), M–64 (2 × CH₃OH) und das für Phenylsubstitution typische Fragment M–2 × CO₂CH₃–C₆H₅. Da die Spektren von **9a** und **5f** nicht deutlich verschieden sind, ist eine Umlagerung von **9a** zu **5f** im Massenspektrometer nicht auszuschließen. Im IR-Spektrum tritt die für Cyclopropene typische intensive Bande bei 1865/cm auf, und das NMR-Spektrum weist auf eine hochsymmetrische Struktur hin.

Im Falle der Photolyse von **3f** muß offen bleiben, ob intermediär das Spiropyrazol **10f** entsteht und dieses – wie von *Ege* beschrieben¹⁷⁾ – zu **9f** photolysiert wird.

¹⁵) Unveröffentlichte Ergebnisse, *H. Dürr* und *P. Heitkämper*; vgl. auch *H. J. Jacobsen*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1991, und *R. A. Augustin* und *C. P. Lillya*, *J. org. Chemistry* **34**, 1327 (1969).

¹⁶) *H. Dannenberg* und *A. Rahmann*, *Chem. Ber.* **88**, 1404 (1955).

¹⁷) *G. Ege*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1667.

Die Spiro[2.4]heptatriene, in denen die beiden Ringe senkrecht aufeinander stehen, weisen nach MO-Berechnungen^{18,19)} eine gewisse „Spiro-Konjugation“ mit $\Delta DE \approx 0.2 \beta$ auf¹⁸⁻²⁰⁾.

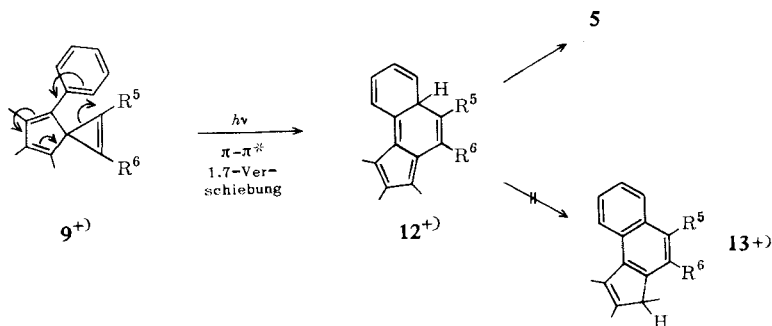
Die Bildung von **9a** läuft wahrscheinlich über das freie Carben, da die Photolyse von **10a** zu völlig anderen Produkten, den Benzocyclopropenen, führte²¹⁾.

Mechanismus der Benzinden-Bildung

Die Entstehung der 1*H*-Benz[e]indene läßt sich einfach verstehen, wenn man annimmt, daß die Spirocyclopropene **9** Zwischenstufen bei dieser Reaktion sind. In der Tat entsteht bei der Bestrahlung von **9a** in 0.66proz. Benzol-Lösung (Pyrex-Filter) unter den üblichen Bedingungen das Triphenyl-benzinden-Derivat **5f** in 40proz. Ausbeute (im Massenspektrum Molekülpeak bei *m/e* 510).

9f war im Gegensatz zu **9a** photochemisch beständig (nach 52stdg. Belichtung noch weitgehend unverändert).

Mit diesen Ergebnissen läßt sich nun der Mechanismus der Benzinden-Bildung folgendermaßen formulieren:



^{+) Die Reste R^2 – R^4 wurden der Klarheit wegen weggelassen.}

Das Spirocyclopropen **9** lagert sich nach Photoanregung ($\pi-\pi^*$ -Energie von $S^1 \approx 79$ kcal/Mol aus der 0-0-Bande des Absorptionsspektrums von **9a**) in einer 1.7-sigmatropen Verschiebung²²⁾ in **12** um, das sich zu **5** stabilisiert. Von **12** aus wäre auch die Bildung des isomeren Benzindens **13** möglich, das jedoch in keinem Falle isoliert werden konnte.

Daß die Spirocyclopropene **9** nur im Falle von **9a**, **f** isoliert werden konnten, erklärt sich aus der UV-Absorption dieser Verbindungen. Während **9a** ein langwelliges Maximum bei 316 nm aufweist, besitzt **9f** oberhalb 300 nm keine Absorptionsbande, weshalb **9f** gegenüber pyrex-gefiltertem Licht ($\lambda \geq 300$ nm) stabil ist. Die übrigen

¹⁸⁾ H. E. Simmons und T. Fukunaga, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5208 (1967).

¹⁹⁾ R. Hoffmann, A. Imamura und G. D. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5215 (1967).

²⁰⁾ Vgl. auch H. Dürr und L. Schrader, Z. Naturforsch. **24b**, 5, 536 (1969).

²¹⁾ H. Dürr und L. Schrader, Angew. Chem. **81**, 426, 427 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 446 (1969).

²²⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).

substituierten Spirocyclopropene (außer **9a**) dürften alle ein langwelliges Maximum bei $\lambda \geq 316$ nm aufweisen, so daß sie schon in situ zu den Benzindenen **5** photolysiert werden sollten.

UV-Spektrum von **9a** und **9f** in CHCl_3 (nm, ϵ -Werte)

	9a		9f	
λ_{max}	234	316	268	300 (Sch)
ϵ	23400	4800	21050	3820

Herrn Prof. Dr. B. Eisterl danken wir für sein stetes Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn J. Müller, für die Elementaranalysen Herrn Dipl.-Chem. G. Humme.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR- und UV-Spektren wurden mit einem Beckman IR 4- bzw. DK 1-Gerät aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 Gerät gemessen (Lösungsmittel, wenn nicht anders vermerkt, CDCl_3 mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard). Die Massenspektren erhielten wir mit einem Varian-MAT-CH4-Gerät. Die Elementaranalysen wurden nach dem Verfahren von Walisch²³) durchgeführt. Für die Photolysen in einer Apparatur nach Schenck²⁴) diente als Lichtquelle eine Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W mit Pyrex-Filter ($\lambda \geq 300$ nm). Das Fortschreiten der Reaktion wurde an Hand des entwickelten Stickstoffs in einem Azotometer beobachtet. Zur Säulenchromatographie wurde eine 80 mal 1.5 cm-Säule mit im Elutionsmittel aufgeschlämmtem Kieselgel (ca. 110 g) 0.2–0.5 mm (Merck) gefüllt. Als Elutionsmittel diente meist Benzin A/Benzol (1:1) oder CHCl_3 . Die einzelnen 25-ccm-Fractionen wurden mittels Dünnschichtchromatographie auf Merck-Fertigplatten (Kieselgel) untersucht. Als Benzin A wird stets Petroläther (Sdp. 40–80°) bezeichnet.

1-Diazo-2,3-diphenyl-inden (3e): Zur Suspension von 6.10 g (2.05 mMol) *2,3-Diphenyl-indenon-hydrason*²⁵), 15 g gelbem *HgO* und 2 g Na_2SO_4 in 100 ccm absol. Äther wurden 0.5 ccm frisch bereitete methanol. *KOH*-Lösung gegeben. Nach 3 Stdn. intensiven Rührens wurde abfiltriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und die dunkelgrüne äther. Lösung eingeeengt, wobei sie sich rot färbte und braunrote Kristalle ausfielen. Braunrote, beim Verreiben beigefarbene Kristalle aus Benzol/Methanol. Ausb. 5.10 g (84%), Zers.-P. 121°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (294.3) Ber. C 85.69 H 4.79 N 9.52 Gef. C 85.7 H 4.85 N 9.0

IR (KBr): Diazo-Gruppe 2050/cm.

Triphenylphosphazin-Derivat: 0.30 g (0.20 mMol) **3e** und 0.50 g (0.20 mMol) *Triphenylphosphin* wurden in 15 ccm absol. Acetonitril kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen nach Anreiben gelbe Kristalle. Aus Acetonitril 0.40 g (70%) orangefarbene Würfel vom Zers.-P. 167°.

$\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ (556.6) Ber. C 84.15 H 5.25 N 5.03 Gef. C 85.2 H 5.34 N 5.1

²³) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

²⁴) G. O. Schenck in A. Schönberg, Präparative organ. Photochemie, I. Aufl., S. 210, Springer Verlag, Berlin 1968.

²⁵) L. Schrader, Dissertation, Univ. des Saarlandes 1969.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photolyse von 3a–e in Propiolsäure-äthylester (4a): Die Suspension von 2.00 g Diazo-cyclopentadien **3a–e** in 150 ccm Ester **4a** wurde 15 Min. mit Reinstickstoff gespült und dann bestrahlt. Die Reaktion wurde sowohl durch Messung des entstehenden Stickstoffs in einem Azotometer als auch durch DC verfolgt. War die Diazo-verbindung umgesetzt, wurde der Ester i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Benzin A (50 : 50) chromatographiert.

1.2.3-Triphenyl-5-äthoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (5a): 2.00 g (5.05 mMol) **3a**¹⁰⁾ wurden 1.5 Stdn. in Propiolsäure-äthylester bestrahlt. Ausb. 0.50 g (21 %) hellgelbes Produkt, Schmp. 208–210° (aus Äther).

$C_{34}H_{26}O_2$ (466.5) Ber. C 87.52 H 5.62 Gef. C 87.6 H 5.68

1.2-Diphenyl-5-äthoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (5b): 2.00 g (6.3 mMol) **3b**¹⁰⁾ wurden 1.5 Stdn. in Propiolsäure-äthylester bestrahlt. Die Säulenchromatographie erbrachte 0.21 g (9%) eines hellgelben, dünnschichtchromatographisch einheitlichen Öls, aus dem nach Zusatz von wenig Äther nach längerem Stehenlassen 60 mg (2.4%) **5b** auskristallisierten. Schmp. 161–162°.

$C_{28}H_{22}O_2$ (390.5) Ber. C 86.12 H 5.68 Gef. C 85.6 H 5.62

3-Phenyl-5-äthoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (5c): 2.00 g (8.2 mMol) **3c**¹⁰⁾ wurden in Propiolsäure-äthylester 1.5 Stdn. belichtet. Beim Abdestillieren des Esters fielen gelbbraune Kristalle aus. Der gesamte Rückstand wurde in Benzol gelöst und der Säulenchromatographie unterworfen. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol fielen 1.20 g (47%) farblose, verfilzte Nadelchen an, Schmp. 156°. Will man eine Chromatographie umgehen, so wird der Destillationsrückstand in Methylenchlorid aufgenommen und **5c** mit Methanol ausgefällt. Zweimaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Methanol ergab 0.85 g (33%) beige-farbene Nadelchen vom Schmp. 154–156°.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 84.1 H 5.82

2-Phenyl-5-äthoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (5d): 2.00 g (8.2 mMol) **3d**¹⁰⁾ wurden 1.5 Stdn. in Propiolsäure-äthylester bestrahlt. Die Säulenchromatographie erbrachte 0.20 g (8.5%) gelbliche Kristalle, die nur langsam aus Äther auskristallisierten, Schmp. 118°.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 84.0 H 5.82

11-Phenyl-5-äthoxycarbonyl-11H-benzo[a]fluoren (5e): 2.00 g (6.8 mMol) **3e** wurden 75 Min. in Propiolsäure-äthylester bestrahlt. Ausb. 0.60 g (24%) hellgelbe Kristalle, aus Äther/Methanol Schmp. 144°.

$C_{26}H_{20}O_2$ (364.4) Ber. C 85.69 H 5.53 Gef. C 85.3 H 5.45

Allgemeine Vorschrift zur Photolyse von 3b, c, e in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (4b): Man verfuhr wie beim Propiolester **4a**, destillierte jedoch den Ester i. Hochvak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit $CHCl_3$.

1.2-Diphenyl-4.5-bis-methoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (5g): 2.00 g (6.3 mMol) **3b** wurden 2 Stdn. in Acetylendicarbonester belichtet. Ausb. 0.10 g (5%); aus $CHCl_3$ /Benzin fielen langsam gelbliche Kristalle vom Schmp. 230–231°.

$C_{29}H_{22}O_4$ (434.5) Ber. C 80.17 H 5.10 Gef. C 80.2 H 5.13

3-Phenyl-4.5-bis-methoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (5h): 2.00 g (8.2 mMol) **3c** wurden $2\frac{1}{4}$ Stdn. in Acetylendicarbonester belichtet. Nach Abdestillieren des Esters und Säulenchromatographie wurden 0.22 g (7%) eines DC-einheitlichen Produkts isoliert, dessen Lösung in CH_2Cl_2 farblose Kristalle vom Schmp. 80–100° ergab. Nach dem NMR-Spektrum

handelte es sich um 2 Substanzen, von denen eine als **5h** identifiziert wurde (Ausb. 3%). Das Gemisch konnte weder chromatographisch noch durch fraktionierte Kristallisation in seine Komponenten zerlegt werden.

11-Phenyl-5.6-bis-methoxycarbonyl-11H-benzo[a]fluoren (5i): 2.00 g (6.8 mMol) **3e** wurden 2.5 Stdn. in *Acetylendicarbonester* bestrahlt. Ausb. 0.11 g (4%), aus $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$ hellgelbe Kristalle vom Schmp. 217°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (408.6) Ber. C 79.39 H 4.94 Gef. C 78.9 H 4.82

3-Phenyl-5-äthoxycarbonyl-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden (6): 2.40 g (7.6 mMol) **5c** in 100 ccm absol. Essigester wurden mit einer Spatelspitze PtO_2 versetzt und hydriert. Nach beendeter H_2 -Aufnahme wurde vom Katalysator abfiltriert, der Essigester entfernt und der Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ umkristallisiert. 2.00 g (83%) derbe, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 85–86°. — IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1705/cm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (316.4) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.0 H 6.38*)

*) **6** enthielt auch nach längerem Trocknen in der Trockenpistole bei 0.1 Torr noch etwas Methanol.

3-Phenyl-5-carboxy-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden (7): 1.00 g (3.1 mMol) **6** wurden in einer Lösung von 0.90 g *KOH* in 30 ccm Methanol (5facher Überschuß) 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert, die wäbr. Phase mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgezogen und die Äther-Phase über MgSO_4 getrocknet. Aus Äther/Benzin A fielen langsam 0.70 g (77%) farbloses **7** vom Schmp. 209–210° (Zers.). — IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1690, ν_{OH} 2500–3100/cm (breite Bande).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (288.3) Ber. C 83.13 H 5.59 Gef. C 82.2 H 5.60

3-Phenyl-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden (8): 0.60 g (2.1 mMol) **7** wurden in 30 ccm absol. siedendes *Chinolin*, dem eine Spatelspitze *Cu-Pulver* zugefügt war²⁶⁾, eingetragen und nach beendeter CO_2 -Entwicklung (Barytwasser) noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde unter Kühlung in verd. Salzsäure eingerührt, mehrmals ausgeäthert und die Äther-Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Solvens erhielt man ein rotes Öl. Nach Lösen in Methanol fielen bräunliche Kristalle aus. Zweimal aus Methanol: 0.32 g (63%) fast farblose Nadelchen vom Schmp. 77–79° (Lit.: 78–79°¹³⁾, 79°¹⁴⁾).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.3 H 6.77

UV (Äthanol): λ_{max} 265, 269, 275, 280, 290, 308, 314, 322 nm ($\lg \epsilon$ 3.69, 3.74, 3.76, 3.78, 3.65, 3.11, 3.02, 3.23).

UV von 3-Methyl-2.3-dihydro-1H-benz[e]inden¹⁶⁾: λ_{max} 276, 281, 310, 316, 324 nm ($\lg \epsilon$ 3.69, 3.70, 3.05, 2.94, 3.17).

4.5.6.7-Tetraphenyl-1.2-bis-methoxycarbonyl-spiro[2.4]heptatrien-(1.4.6) (9a): 2.00 g (5.05 mMol) **3a** wurden 1 Stde. in *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* bestrahlt. Aus den 25-ccm-Fractionen 15–26 der Säulenchromatographie wurden 0.80 g (31%) **9a** isoliert. Aus Äther/ CHCl_3 rote Kristalle vom Schmp. 144°. — IR (KBr): $\text{C}=\text{C}$ -Cyclopropen 1865/cm.

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (510.6) Ber. C 82.33 H 5.13 Gef. C 82.1 H 5.07

Die folgenden Fraktionen lieferten insgesamt 0.20 g (7%):

6.7.8.9-Tetraphenyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-1.2-diaza-spiro[4.4]nonatetraen-(1.3.6.8) (10a), aus CHCl_3 Schmp. 194°. — IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1725/cm.

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (538.6) Ber. C 78.05 H 4.87 N 5.20 Gef. C 77.7 H 4.91 N 5.1

²⁶⁾ C. Weygand und G. Hilgetag, *Organ. Chem. Experimentierkunst*, 3. Aufl., S. 936, Barth Verlag, Leipzig 1964.

Wurde die Polarität des Fließmittels erhöht (96% CHCl_3 /4% Methanol), konnte ein farbiger, öliger Anteil isoliert werden, aus dem nach Versetzen mit Methanol nach längerer Zeit Kristalle ausfielen. Aus CHCl_3 /Methanol 0.19 g (5%) farblose Kristalle von 4.5.6.7-Tetraphenyl-1.1.2.3-tetrakis-methoxycarbonyl-inden (**11a**) vom Schmp. 251–253°. — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730, 1760/cm.

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (640.7) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.00 H 4.90

1.2.3-Triphenyl-4.5-bis-methoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (**5f**): 1.00 g (2.0 mMol) **9a** wurde in 150 ccm absol. Benzol 4 Stdn. bestrahlt. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach Entfernen des Benzols wurde der Rückstand mit CHCl_3 chromatographiert: 0.40 g (40%) gelbliche Kristalle, aus CHCl_3 /Methanol Schmp. 204–206°. — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1720/cm.

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (510.6) Ber. C 82.33 H 5.13 Gef. C 82.2 H 5.19

2'.3'-Bis-methoxycarbonyl-fluoren-9-spiro-cyclopropen (**9f**): 2.00 g (10.9 mMol) **3f**¹⁰ wurden 1.5 Stdn. in Acetylendicarbonsäure-dimethylester bestrahlt. Aus Äthanol/Benzin A 2.10 g (66%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 147° (Lit.¹⁷): 146°. — IR: C=C-Cyclopropen 1860/cm.

[172/70]