

Theodor Severin, Hugo Krämer und Parimal Adhikary

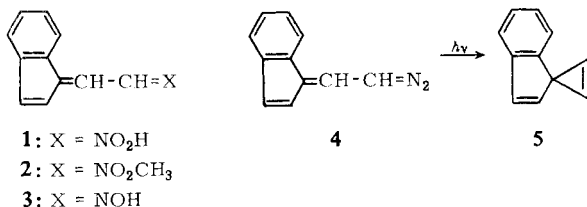
## Notiz zur Synthese und Photolyse von 1-[2-Diazo-äthyliden]-inden

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 1. Dezember 1970)

Bei der Photolyse von 1.2.3.4-Tetraphenyl-5-diazo-cyclopentadien in Acetylendicarbon-säure-dimethylester erhielten *Dürr* und *Schrader* den Dimethylester der 2.3.4.5-Tetraphenyl-2.4-cyclopentadien-spiro-(2'-cyclopropen-2'.3'-dicarbonsäure)<sup>1)</sup>. Analog reagiert 1.2.3.4-Tetrachlor-5-diazo-cyclopentadien mit Dimethylacetylen oder Tolan<sup>2)</sup>. Auch das 3.3-Biphenylen-1.2-bis-methoxycarbonyl-cyclopropen wurde beschrieben<sup>3)</sup>. Wir haben das unsubstituierte Inden-spiro-cyclopropen (**5**) dargestellt.

Das Kalium-Salz des 1-[2-*aci*-Nitro-äthyliden]-indens (**1**) ist durch Umsetzung von Inden mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und Kaliumäthylat leicht zugänglich<sup>4)</sup>. Mit Diazo-methan erhält man aus **1** die *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindung **2**, die beim Erhitzen unter Abspaltung von Formaldehyd in das Oxim **3** übergeht<sup>4)</sup>. Das Salz von **1** läßt sich mit Dimethylsulfat auch direkt methylieren. **3** reagiert in wäßrig/alkalischer Lösung mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure zum 1-[2-Diazo-äthyliden]-inden (**4**), einer roten, kristallinen, bei Raumtemperatur stabilen Verbindung.



Bei Bestrahlung von **4** mit einem Hochdruck-Quecksilberdampf-Strahler HPK (Philips) erhält man als Hauptprodukt eine farblose, ölige, bei 50°/0.1 Torr destillierbare Substanz, die auf Grund von Elementaranalyse und Spektren als die Spiroverbindung **5** anzusehen ist. Im NMR-Spektrum von **5** erscheinen die H-Atome des 3-Ringes als ein Singulett bei  $\tau$  2.30, die H-Atome des 5-Ringes als Dubletts bei  $\tau$  3.05 und 3.75 ( $J = 3.0$  Hz), die des 6-Ringes als Multiplett von  $\tau$  2.50–2.95<sup>5)</sup>.

1-Nitro-2-dimethylamino-1-deutero-äthyliden ist aus Dimethylformamid-dimethylacetal und Trideuteronitromethan darstellbar. Setzt man diese Verbindung bei der oben beschriebenen Reaktionsfolge ein, so ist in der resultierenden Spiroverbindung ein 3-Ring-H-Atom durch Deuterium ersetzt. Im NMR-Spektrum ist dann das Singulett für die 3-Ring-H-Atome entsprechend abgeschwächt. Das UV-Spektrum von **5** ( $\lambda_{\text{max}}$  258 nm,  $\lg \epsilon = 3.87$  in Methanol) unterscheidet sich nicht sehr von dem des Indens ( $\lambda_{\text{max}}$  248 nm,  $\lg \epsilon = 3.96$  in Methanol).

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

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

3) *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **100**, 3097 (1967); *G. Ege*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1667.

4) *Th. Severin* und *I. Schnabel*, *Chem. Ber.* **102**, 1707 (1969).

5) In Deuteriochloroform, Tetramethylsilan als innerer Standard.

## Beschreibung der Versuche

*1-[2-Diazo-äthyliden]-inden (4)*: 16 g *1-[2-Oximino-äthyliden]-inden (3)* werden in 250 cm<sup>3</sup> 1 n NaOH gelöst und bei 5–10° unter Rühren mit 14 g *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* versetzt. Die in 3 Stdn. abgeschiedene Diazoverbindung wird abgesaugt. Man nimmt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, wäscht mit Wasser, trocknet über CaCl<sub>2</sub> und dampft i. Vak. ein: 63% rote Kristalle vom Schmp. 99–101° (aus CHCl<sub>3</sub>). — IR (KBr): Diazobande bei 2050/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.45 H 4.94 N 16.25

*Inden-1-spiro-cyclopropen (5)*: Das Rohprodukt **4** wird in absol. THF gelöst und unter Kühlung auf etwa –15° in einer Quarzapparatur 4 Stdn. mit einem Hochdruck-Quecksilberdampf-Strahler HPK (Philips) bestrahlt. Man dampft i. Vak. ein und versetzt mit Äthanol, wobei eine amorphe Substanz ausfällt. Das Filtrat wird erneut eingedampft und der Rückstand mit Petroläther an Kieselgel (PSC-Platten, F<sub>254</sub>, Merck) chromatographiert. Ein rasch laufendes Produkt wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert und bei 50–55°/0.1 Torr destilliert. Farbloses Öl, Ausb. 21%.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub> (140.2) Ber. C 94.25 H 5.75  
Gef. C 94.22 H 5.71 Mol.-Gew. 140 (osmometr.)

[425/70]

---

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 — Printed in Germany.  
Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 3635, Telex 465516 vchwh d  
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30.— (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.