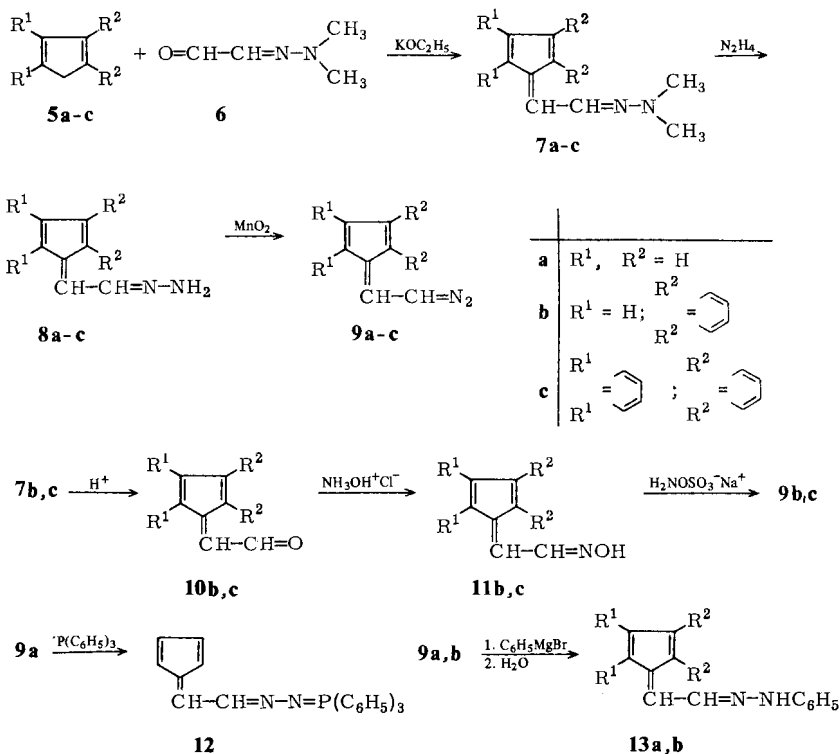


Eine Übertragung der Reaktionsfolge auf das unsubstituierte Cyclopentadien brachte nicht den gewünschten Erfolg. Cyclopentadien reagiert leicht mit 1-Dimethylamino-2-nitroethylen (**2**); es entstehen jedoch schwer trennbare Gemische. Wir haben daher nach einem anderen Verfahren zur Darstellung von Diazoethylen-Derivaten CH-acider Kohlenwasserstoffe gesucht.

Cyclopentadien, Inden und Fluoren⁵⁾ lassen sich mit dem Mono-dimethylhydrazon des Glyoxals unter Alkalkatalyse zu den entsprechenden Hydrazoneethylen-Derivaten **7** kondensieren. Durch Erhitzen mit Hydrazin in Gegenwart von etwas Säure erreicht man eine Umhydrazonisierung zu den Verbindungen **8**. Diese Hydrazone lassen sich mit Mangandioxid zu den Diazoverbindungen **9** oxidieren.

Im Falle des Indens und Fluorens kann man auch die Dimethylhydrazone **7b** und **c** zunächst zu den Aldehyden **10b** und **c** hydrolysieren⁶⁾ und diese dann nacheinander mit Hydroxylamin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure umsetzen. Dieser Weg zur Darstellung der Diazoverbindungen **9b** und **c** bringt jedoch keine Vorteile.

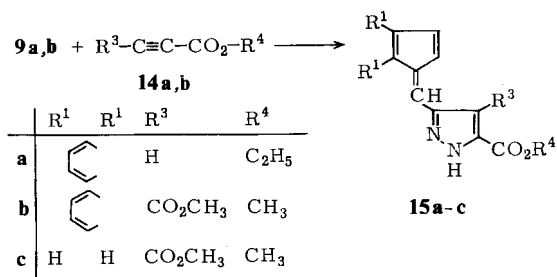


Die Konstitutionen der Diazoverbindungen **9a–c** folgen aus den IR-Spektren: Man erkennt in allen Fällen eine ausgeprägte Diazobande bei 2060 cm^{-1} . Die Diazoethylen-Derivate des Indens und Fluorens sind rote, gut kristallisierende und bei Raumtemperatur einige Zeit haltbare Verbindungen. Im Gegensatz dazu und auch im Gegensatz zum Diazocyclopentadien ist das (Diazoethylen)cyclopentadien **9a** auch unter Ausschluß

von Licht bei Raumtemperatur instabil, so daß eine korrekte Elementaranalyse nicht erhalten werden konnte. Die Konstitution ergibt sich jedoch eindeutig aus den Spektren und aus Folgereaktionen.

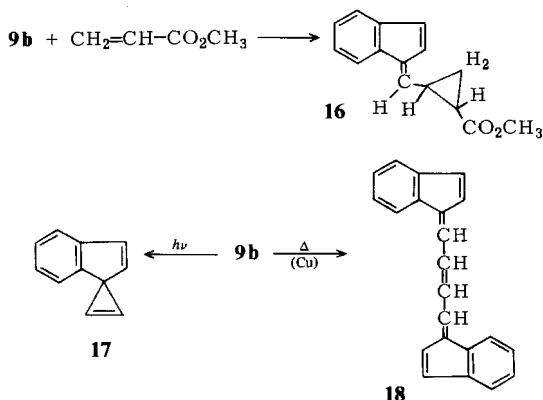
Mit den Substanzen **9a** und **b** (**9c** wurde nicht näher untersucht) lassen sich für Diazoverbindungen charakteristische Umsetzungen ausführen. Aus dem instabilen (Diazoethyliden)cyclopentadien und Triphenylphosphan erhält man das stabile Phosphoranyliden-Derivat **12**. Phenylmagnesiumbromid addiert sich an dem endständigen Stickstoff von **9a** und **b**, so daß man nach hydrolytischer Aufarbeitung die Phenylhydrazone **13a** und **b** isoliert.

9a und **b** reagieren mit Propiolsäure-ethylester bzw. Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu Pyrazolen **15a-c**.



Erhitzt man das Inden-Derivat **9b** mit Acrylsäure-methylester in Ether zum Sieden, so erhält man in über 70proz. Ausbeute das Cyclopropylfulven **16**. Die Konstitution dieser Verbindung folgt vor allem aus dem NMR-Spektrum: Für die H-Atome des Cyclopropanringes, die nicht in Nachbarschaft zur Estergruppe stehen, findet man Signale im Bereich um $\delta = 1.3$. Die Lage bei so hohem Feld ist charakteristisch für 3-Ring-Protonen⁷⁾.

Über die Photolyse von **9b**, bei der als Hauptprodukt die Spiroverbindung **17** gebildet wird, haben wir schon früher berichtet⁴⁾. Die thermische Zersetzung von **9b** führt dagegen in hoher Ausbeute zu dem Kohlenwasserstoff **18**⁸⁾. Diese Zersetzung wird durch metallisches Kupfer beschleunigt.



Analoge Reaktionen konnten wir für das Cyclopentadien-Derivat **9a** bisher nicht beobachten. **9a** zersetzt sich auch unterhalb Raumtemperatur rasch zu einer rotviolettten Verbindung. Dieses Zersetzungsprodukt konnte zwar chromatographisch gereinigt werden, es erwies sich jedoch bei der Isolierung als instabil. Ein (nach chromatographischer Reinigung) aus einer Lösung heraus angefertigtes Massenspektrum läßt die Interpretation zu, daß ein Dimeres von **9a** vorliegt. Eine Konstitutionsformel kann jedoch aufgrund dieses Befundes sowie aus dem NMR-Spektrum noch nicht abgeleitet werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Fräulein U. Kaibel danken wir für die experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian-T 60-Gerät (innerer Standard Tetramethylsilan, $\delta = 0.00$). – Massenspektren: Varian CH 7-Gerät bei 70 eV und 200°C Ionenquellentemperatur. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrared Spectrophotometer 197. – Trockensäulenchromatographie: Al_2O_3 , Woelm, Akt.-St. III.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Hydrazonoethyliden)-Verbindungen 7: Die Lösung von je 5.0 mmol der betreffenden CH-aciden Verbindung **5** und Glyoxal-mono(dimethylhydrazon) (**2**) in 50 ml Ethanol läßt man unter Zusatz einer Lösung von 5.0 mmol (200 mg) Kalium in 10 ml Ethanol 30 min bei Raumtemp. rühren. Die Lösung wird mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase trocknet man über $CaCl_2$ und dampft i. Vak. ein. Reinigung durch Filtrieren über Al_2O_3 mit Toluol.

5-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]-1,3-cyclopentadien (**7a**): Rotes Öl, Sdp. 25 C/0.1 Torr, Ausb. 666 mg (90%). – IR (Film auf NaCl): 1600, 1525 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.05$ [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.20–6.65 (m; 4H, 4CH), 6.95 und 7.40 (2 d, $J = 10$ Hz; 2H, 2CH).

$C_9H_{12}N_2$ (148.2) Ber. C 72.94 H 8.16 N 18.90

Gef. C 72.83 H 8.30 N 18.95 Molmasse 148 (MS)

1-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]inden (**7b**): Aus Toluol gelbe Kristalle, Schmp. 102°C, Ausb. 742 mg (75%). – IR (KBr): 1605, 1595, 1530 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.15$ [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.80–7.70 (m; 8H, CH).

$C_{13}H_{14}N_2$ (198.3) Ber. C 78.75 H 7.12 N 14.13 Gef. C 78.70 H 7.18 N 14.17

9-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]fluoren (**7c**): Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 120°C, Ausb. 1140 mg (92%). – IR (KBr): 1610 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.20$ [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.10–7.90 (m; 10H, arom. H u. CH).

$C_{17}H_{16}N_2$ (248.31) Ber. C 82.22 H 6.49 N 11.28

Gef. C 82.20 H 6.33 N 11.07 Molmasse 248 (MS)

Umhydrazonisierung von 7 zu 8: Eine Lösung von 1.0 mmol **7** in 10 ml Ethanol wird mit 15 mmol (750 mg) Hydraziniumhydroxid und 4.0 mmol (240 mg) Essigsäure 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man über Al_2O_3 mit Toluol, dampft i. Vak. ein, chromatographiert erneut an Al_2O_3 mit Dichlormethan und engt i. Vak. ein.

5-(2-Hydrazonoethyliden)-1,3-cyclopentadien (**8a**): Aus Toluol rote Kristalle, Schmp. 109°C (Zers.), Ausb. 30 mg (25%). – IR (KBr): 3350, 3180 (NH₂), 1600, 1530 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.8$ –6.1 (breites Signal; 2H, NH₂, verschwindet nach D_2O -Austausch), 6.20–6.65 (m; 4H, 4CH), 6.90 und 7.95, (2 d, $J = 10$ Hz; 2H, 2CH).

$C_7H_8N_2$ (120.2) Ber. C 69.97 H 6.71 N 23.31

Gef. C 69.75 H 6.92 N 23.17 Molmasse 120 (MS)

1-(2-Hydrazonoethyliden)inden (**8b**): Aus Toluol gelbe Kristalle, Schmp. 114°C, Ausb. 145 mg (85%). — IR (KBr): 3350, 3260 (NH₂), 1610 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.9–6.1 (breites Signal; 2 H, NH₂, verschwindet nach D₂O-Austausch), 6.80–7.70 (m; 7 H, CH), 8.55 (d, J = 10 Hz; 1 H, CH).

C₁₁H₁₀N₂ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46
Gef. C 77.75 H 5.83 N 16.59 Molmasse 170 (MS)

9-(2-Hydrazonoethyliden)fluoren (**8c**): Aus Toluol gelbe Kristalle, Schmp. 186°C, Ausb. 170 mg (77%). — IR (KBr): 3370, 3270 (NH₂), 1615 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.8–7.2 (breites Signal; 2 H, NH₂, verschwindet nach D₂O-Austausch), 7.20–7.95 (m; 9 H, 8 arom. H und 1 CH), 8.60 (d, J = 10 Hz; 1 H, CH).

C₁₅H₁₂N₂ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72
Gef. C 81.55 H 5.62 N 12.65 Molmasse 220 (MS)

Darstellung der Diazoverbindungen 9: Zu 1.0 mmol **8** in 10 ml Ether gibt man unter Rühren bei 0°C teilweise 0.5 g aktives Mangan(IV)-oxid. Nach 10 min wird filtriert, an Al₂O₃ mit Toluol chromatographiert und i. Vak. eingedampft.

5-(2-Diazoethyliden)-1,3-cyclopentadien (**9a**): Rote Substanz (instabil). — IR (CHCl₃): 2060 (C=N₂), 1590 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.30 und 6.65 (2 d, J = 10 Hz; 2 H, 2 CH), 6.00 bis 6.50 (m; 4 H, 4 CH). — Molmasse 118 (MS).

1-(2-Diazoethyliden)inden (**9b**): Aus CHCl₃ rote Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.), Ausb. 120 mg (72%). — IR (KBr): 2060 (C=N₂), 1590 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.35 und 6.80 (2 d, J = 10 Hz; 2 H, 2 CH), 6.85–7.60 (m; 6 H, 6 CH).

C₁₁H₈N₂ (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66
Gef. C 78.36 H 4.87 N 16.49 Molmasse 168 (MS)

9-(2-Diazoethyliden)fluoren (**9c**): Aus CHCl₃ rote Kristalle, Schmp. 159°C (Zers.), Ausb. 170 mg (78%). — IR (KBr): 2060 (C=N₂), 1610 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.70 und 6.95 (2 d, J = 10 Hz; 2 H, 2 CH), 6.95–7.80 (m; 8 H, arom. H).

C₁₅H₁₀N₂ (218.3) Ber. C 82.55 H 4.62 N 12.83
Gef. C 82.69 H 4.51 N 12.71 Molmasse 218 (MS)

{[2-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)ethyliden]hydrazono}triphenylphosphoran (**12**): Die aus 1.0 mmol (120 mg) **8a** in 10 ml Ether dargestellte Diazoverbindung **9a** läßt man mit 1.0 mmol (262 mg) Triphenylphosphan 10 h im Eisschrank stehen. Aus Ethanol gelbe Kristalle, Schmp. 138°C, Ausb. 275 mg (72%). — IR (KBr): 1610, 1595 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.20–6.65 (m; 4 H, 4 CH), 6.85 und 7.90 (2 d, J = 10 Hz; 2 H, 2 CH), 7.40–7.80 (m; 15 H, arom. H).

C₂₅H₂₁N₂P (380.4) Ber. C 78.93 H 5.56 N 7.37
Gef. C 79.08 H 5.42 N 7.29 Molmasse 380 (MS)

5-[2-(Phenylhydrazono)ethyliden]-1,3-cyclopentadien (**13a**): Die aus 1.0 mmol (120 mg) **8a** in 10 ml Ether gebildete Diazoverbindung **9a** versetzt man mit 1.0 mmol (181 mg) Phenylmagnesiumbromid in 10 ml Ether. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. gibt man 20 ml Wasser zu, extrahiert mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase über CaCl₂, engt i. Vak. ein und chromatographiert an Al₂O₃ mit Toluol/Essigsäure-ethylester (1:1). Aus Ethanol rote Kristalle, Schmp. 111°C, Ausb. 180 mg (92%). — IR (KBr): 3270 (NH), 1600, 1540 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.20–6.60 (m; 4 H, 4 CH), 7.00 und 7.90 (2 d, J = 10 Hz; 2 H, 2 CH), 7.05–7.45 (m; 5 H, arom. H).

C₁₃H₁₂N₂ (196.25) Ber. C 79.56 H 6.16 N 14.28
Gef. C 79.34 H 6.32 N 14.11 Molmasse 196 (MS)

1-[2-(Phenylhydrazono)ethyliden]inden (13b): Die Lösung von 1.0 mmol (168 mg) **9b** und 1.0 mmol (181 mg) Phenylmagnesiumbromid in 20 ml Ether wird 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser schüttelt man mit Dichlormethan aus. Die organische Phase wird über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Ethanol gelbe Kristalle, Schmp. 165 °C, Ausb. 220 mg (90%). – IR (KBr): 3300 (NH), 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90 und 8.00 (2 d, *J* = 10 Hz; 2 H, 2 CH), 7.15–7.80 (m; 11 H, arom. H).

C₁₇H₁₄N₂ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.37
Gef. C 82.77 H 5.91 N 11.25 Molmasse 246 (MS)

Umsetzungen von 9b zu den Pyrazolen 15a, b: 1.0 mmol **9b** und 1.0 mmol Propiolsäure-ethyl-ester (98 mg) bzw. Acetylcyclohexancarbonsäure-dimethylester (142 mg) werden in 20 ml Toluol 1 h bei Raumtemp. gerührt.

3-(1-Indenylidenmethyl)-5-pyrazolcarbonsäure-ethylester (15a): Aus CCl₄ gelbe Kristalle, Schmp. 144 °C, Ausb. 240 mg (90%). – IR (KBr): 3300 (NH), 1690 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (t, *J* = 7 Hz; 3 H, CH₃), 4.55 (q, *J* = 7 Hz; 2 H, CH₂), 7.00–7.80 (m; 8 H, arom. H u. CH).

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266.3) Ber. C 72.17 H 5.30 N 10.52
Gef. C 72.32 H 5.24 N 10.39 Molmasse 266 (MS)

3-(1-Indenylidenmethyl)-4,5-pyrazolidicarbonsäure-dimethylester (15b): Aus Toluol gelbe Kristalle, Schmp. 158 °C, Ausb. 235 mg (76%). – IR (KBr): 3270 (NH), 1735 und 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.95 (s; 6 H, 2 OCH₃), 7.05–7.75 (m; 7 H, arom. H und CH).

C₁₇H₁₄N₂O₄ (310.3) Ber. C 65.80 H 4.55 N 9.03
Gef. C 65.94 H 4.47 N 9.14 Molmasse 310 (MS)

3-(2,4-Cyclopentadien-1-ylidenmethyl)-4,5-pyrazolidicarbonsäure-dimethylester (15c): Eine Lösung von 10 mmol (1.42 g) Acetylcyclohexancarbonsäure-dimethylester in 10 ml Ether wird mit 0.5 g aktivem Mangan(IV)-oxid versetzt. Unter Rühren bei Raumtemp. tropft man langsam eine Lösung von 1 mmol (120 mg) **8a** in 10 ml Ether zu. Nach 15 min Rühren wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der überschüssige Acetylcyclohexancarbonsäure-dimethylester durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ mit Toluol abgetrennt. Anschließend eluiert man mit Dichlormethan und engt i. Vak. ein. Aus CCl₄ gelbe Kristalle, Schmp. 173 °C, Ausb. 85 mg (33%). – IR (KBr): 3280 (NH), 1730 und 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.90 (s; 6 H, 2 OCH₃), 6.10–6.70 (m; 4 H, 4 CH), 7.30 (s; 1 H, CH).

C₁₃H₁₂N₂O₄ (260.25) Ber. C 60.00 H 4.65 N 10.76
Gef. C 60.20 H 4.51 N 10.69 Molmasse 260 (MS)

2-(1-Indenylidenmethyl)-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (16): Die Lösung von 1.0 mmol (168 mg) **9b** und 1.0 mmol (86 mg) Acrylsäure-methylester in 10 ml Ether wird 30 min unter Rückfluß gekocht. Man engt i. Vak. ein und reinigt durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ mit Toluol. Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 65 °C, Ausb. 165 mg (73%). – IR (KBr): 1725 (C=O), 1640, 1605 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05–1.95 (m; 3 H, CH₂ und CH), 2.50 bis 2.90 (m; 1 H, CH), 3.85 (s; 3 H, OCH₃), 6.00 (d, *J* = 10 Hz; 1 H, CH), 6.95–7.70 (m; 6 H, arom. H).

C₁₅H₁₄O₂ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.48 H 6.33 Molmasse 226 (MS)

1,4-Di-(1-indenyliden)-2-buten (18): Die Lösung von 1.0 mmol (168 mg) **9b** in 10 ml Toluol wird mit 50 mg metallischem Kupfer versetzt und 5 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert ab, engt i. Vak. ein und reinigt durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ mit n-Hexan/Toluol (1:1). Aus THF rote Kristalle, Schmp. 163 °C (Zers.), Ausb. 100 mg (35%). – IR (KBr): 1620, 1600, 1450 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90 (s; 4 H, 4 CH), 7.20–7.45 (m; 12 H, arom. H).

C₂₂H₁₆ (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.39 H 5.63 Molmasse 280 (MS)

Zersetzungsprodukt von **9a**: **9a** läßt man in Ether 24 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. stehen und chromatographiert an Al_2O_3 mit Ether. Die rotviolette Zone wird aufgefangen und i. Vak. etwas eingeeengt. — IR (Ether): 3250 (NH), 1700, 1595, 1440 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.55$ (m; 1 H), 3.80 (m; 1 H), 7.00 (m; 1 H), 7.45 (m; 1 H), 9.05 (m; 1 H). — Molmasse 236 (MS).

Literatur

- ¹⁾ Th. Severin und B. Brück, Chem. Ber. **98**, 3847 (1965).
- ²⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 582, Thieme, Stuttgart 1968.
- ³⁾ Th. Severin, P. Adhikary und I. Bräutigam, Chem. Ber. **109**, 1179 (1976).
- ⁴⁾ Th. Severin, H. Krämer und P. Adhikary, Chem. Ber. **104**, 972 (1971).
- ⁵⁾ Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber. **110**, 491 (1977).
- ⁶⁾ Th. Severin, R. Adam und H. Lerche, Chem. Ber. **108**, 1756 (1975).
- ⁷⁾ Th. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, S. 83, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1970.
- ⁸⁾ Die stereochemische Anordnung wurde nicht untersucht.

[38/79]