

Kleine Ringe, 33¹⁾**Versuche zur Darstellung von Diphenyltetrahedran**

*Emil H. White^a, Rudolph E. K. Winter^a, Rolf Graeve^a, Ulrich Zirngibl^a, Earl W. Friend^a, Howard Maskill^a, Ulrich Mende^b, Gerda Kreiling^b, Hans Peter Reisenauer^b und Günther Maier^{*b}*

Department of Chemistry, The Johns Hopkins University^a,
Baltimore, Maryland 21218, USA, und

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 2. April 1981

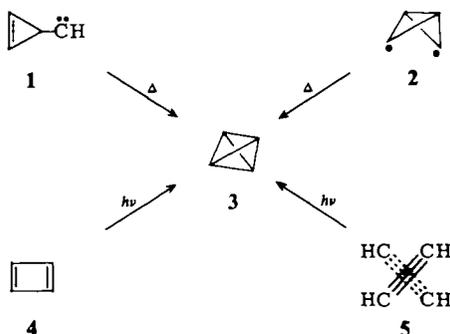
Das bei photochemischer oder thermischer Anregung von (2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)diazomethan (**6i**) entstehende Carben **7** geht anstatt einer intramolekularen Cycloaddition bevorzugt eine Fragmentierung in die beiden Acetylene **8** und **9** ein. Bei Belichtung des *Masamune*-Ketons **16** kann abhängig von den Reaktionsbedingungen entweder *p*-Terphenyl oder ein Gemisch der beiden Cyclooctatetraene **18** und **19** isoliert werden. Die intermediäre Ausbildung des Tetrahedrans **10** fügt sich gut in das mechanistische Bild ein.

Small Rings, 33¹⁾

Attempts to Synthesize Diphenyltetrahedrane

Carbene **7**, formed on photochemical or thermal excitation of (2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)diazomethane (**6i**), splits mostly into two acetylenes **8** and **9** instead of undergoing an intramolecular cycloaddition. Photolysis of the *Masamune* ketone **16** depending on the reaction conditions gives either *p*-terphenyl or a mixture of the two cyclooctatetraenes **18** and **19**. The intermediate formation of tetrahedrane **10** would fit into the mechanistic picture of this fragmentation.

Aus den über das Tetrahedran-Molekül veröffentlichten theoretischen Arbeiten²⁾ lassen sich für eine Synthese von **3** vier Wege konzipieren: Ein thermischer Ringschluß

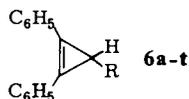


Chem. Ber. 114 (1981)

im Cyclopropenylcarben **1** oder Diradikal **2** sowie eine intra- bzw. intermolekulare photochemische Cycloaddition ausgehend von Cyclobutadien (**4**) oder zwei Acetylenmolekülen (**5**). In dieser Mitteilung wird über Versuche berichtet, auf den beiden erstgenannten Wegen zu Diphenyltetrahedran zu gelangen.

A. Reaktionen des Cyclopropenylcarbena 7

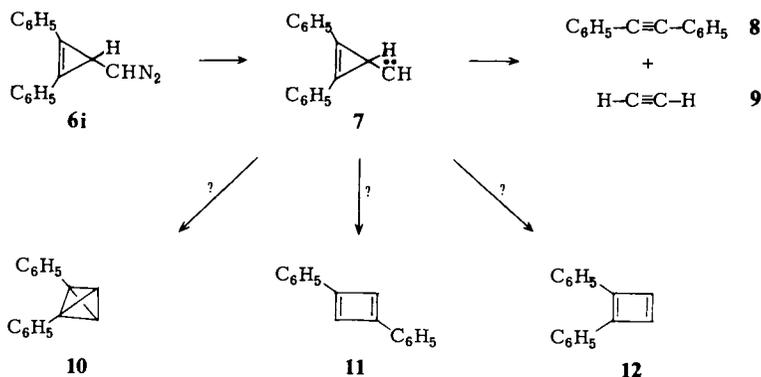
Die zur Erzeugung von Carben **7** notwendige Diazoverbindung **6i** ist aus der Carbonsäure **6b**³⁾ in einer siebenstufigen Synthese via **6c** → **6h** zugänglich. Anhand der spektroskopischen Daten – das Diphenylcyclopropenyl-Ringsystem **6** zeichnet sich u.a. durch eine charakteristische UV-Absorption aus – sind die angegebenen Strukturen sichergestellt. Das Diphenylcyclopropenyldiazomethan **6i** läßt sich durch Abziehen des Lösungsmittels zwar als feste Substanz erhalten, die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft läßt eine Reinigung und Isolierung jedoch nicht zu. Der Syntheseweg und die spektroskopische Verfolgung der Einwirkung von Natriummethylat⁵⁾ auf das Nitrosourethan **6h** sprechen jedoch eindeutig für die Bildung von **6i** ($\approx 80\%$). Im IR-Spektrum tritt eine Diazobande bei 2050 cm^{-1} auf. Das Cyclopropen-Ringgerüst wird durch die Base nicht verändert, Reaktion der Diazoverbindung mit 3,5-Dinitrobenzoesäure oder Benzoesäure selbst führt zu den gleichen Estern (z. B. **6l**), die auch bei der Acylierung von Carbinol **6k** entstehen.



	6a	6b	6c	6d	6e	6f
R	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ H	COC1 ¹²⁾	CONH ₂	CN	CH ₂ NH ₂ · HCl
Schmp. [°C]	78	209	101	276	117	222-224
	6g	6h			6i	6k
	CH ₂ NHCO ₂ CH ₃	CH ₂ N(NO)CO ₂ CH ₃			CHN ₂	CH ₂ OH ⁶⁾
	107	86			unbek.	69
	6l			6m	6n	6o
	CH ₂ OCOC ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ - (3,5)			CHO ⁸⁾	CHNNHTos ⁸⁾	COCHN ₂ ⁸⁾
	155			97-99	192-193	130
	6p	6q	6r	6s	6t	
	COCHCl ₂	COCH ₂ Cl	COCHBr ₂	COCHI ₂	COCH ₂ I	
	118-119	88,5	143	102	113-114	

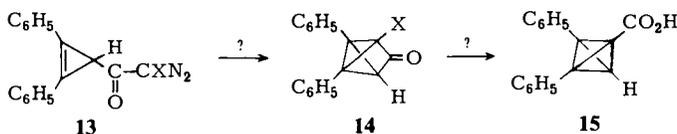
Bei der thermischen oder photochemischen (Höhensonne, -78°C) Zersetzung von **6i** wird Stickstoff (60–90%) eliminiert. Diphenylacetylen (**8**) (10–40%) ist als einziger definierter Kohlenwasserstoff nachzuweisen. Der Rest besteht aus polymerem Material. Das heißt, der Vorläufer **6i** geht wie gewünscht in das Carben **7** über, dieses erfährt

eine Spaltung in Tolan (**8**) und Acetylen (**9**). Ob das Polymere ebenfalls direkt dem Carben entstammt oder von einem intermediär gebildeten Tetrahedran **10** herrührt, muß offenbleiben. Gegen ein zwischenzeitliches Auftreten von **10** spricht jedenfalls, daß keine Dimeren von 1,3-Diphenylcyclobutadien (**11**) gefunden werden (siehe Abschnitt B). Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Cyclobutadien **11** in geringer Menge gebildet wird, denn bei einem Versuch (thermische Zersetzung bei Raumtemp.) wurde 4-Oxo-2,4-diphenyl-2-butenal isoliert. Dieses Diketon ist – sofern bei der Reaktion Sauerstoff nicht völlig ausgeschlossen wird – als Produkt der Autoxidation von **11** zum entsprechenden Dioxetan und anschließenden thermischen Spaltung zu erwarten⁷⁾. Zusätzlich deutet die Isolierung eines Cyclobutenophenanthrens^{4,8)} auf das stellungsisomere Cyclobutadien **12** als potentielles Zwischenprodukt hin.



Unabhängig von uns hat *Masamune*⁸⁾ den Zugang zur Diazoverbindung **6i** bzw. Carben **7** über den Aldehyd **6m** und das zugehörige Tosylhydrazon **6n** gewählt. Belichtung des Natriumsalzes von **6n** liefert als Hauptprodukt wiederum die beiden Acetylene **8** und **9**. Wie wir gefunden haben, zeitigt auch die Pyrolyse des Salzes ein ähnliches Ergebnis. Der Unterschied ist lediglich, daß hierbei zusätzlich 3,4-Diphenylpyridazin entsteht.

Den nachstehend aufgeführten Versuchen liegt folgende Überlegung zugrunde: Bei der von *Eaton et al.*⁹⁾ beschriebenen Synthese von Cuban besteht der letzte Reaktionschritt in einer Ringverengung mittels einer *Favorskij*-Reaktion. In Analogie dazu könnten Verbindungen vom Typ **14** in Tetrahedrancarbonsäuren **15** umgewandelt werden. Die notwendige Vorstufe **13** sollte bei der Umsetzung des Diazoketons **6o** mit *tert*-Butylhypochlorit¹⁰⁾ entstehen.

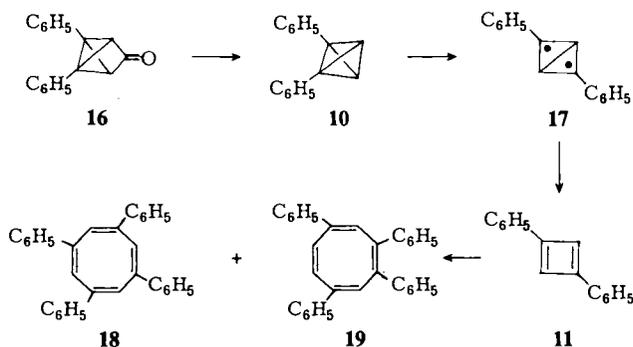


Anstatt **13** haben wir bei der Umsetzung von **6o** mit Hypochlorit nur die halogenierten Ketone **6p** (1%) und **6q** (17%) isoliert. Die Bildung von **6p** erklärt sich daraus, daß das Reagenz immer noch eine kleine Menge freien Chlors enthält. Versuche, mittels ei-

ner α -Eliminierung¹¹⁾ zum Ziele zu kommen, sind ebenfalls fehlgeschlagen. Zwar lassen sich die geminalen Dihalogenide **6p**, **r** und **s** durch direkte Einwirkung des entsprechenden Halogens auf das Diazoketon **6o** leicht gewinnen, die Umsetzung mit den verschiedensten Basen führt jedoch in keinem Falle zu einer Verbindung der Struktur **14**. Es treten Nebenreaktionen auf. So wird bei der Anwendung von Kalium-*tert*-butylat z. B. das Diiodketon nach Art einer Iodoform-Reaktion zur Carbonsäure **6b** gespalten. Methylithium bewirkt in **6s** keinen Lithium/Wasserstoff-, sondern Lithium/Iod-Austausch, und als Reaktionsprodukt isoliert man das Monoiodketon **6t**.

B. Photolyse von **16**

Um eine Information bezüglich der Alternative **2** \rightarrow **3** zu bekommen, haben wir das photochemische Verhalten des *Masamune*-Ketons **16**, das sich aus dem Säurechlorid **6c** über das Diazoketon **6o** leicht herstellen läßt, untersucht.



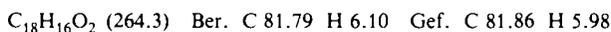
Die beschriebenen Versuche zeigen, daß auf den geschilderten Wegen kein direkter Nachweis von Diphenyltetrahydro (10) gelingt, obwohl die Isolierung von Folgeprodukten des 1,3-Diphenylcyclobutadiens (11) auf eine intermediäre Bildung von 10 hinweist.

Diese Arbeit wurde vom *Petroleum Research Fund* der *American Chemical Society*, von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Diesen Institutionen sagen wir unseren aufrichtigen Dank.

Experimenteller Teil

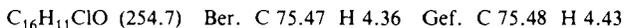
Diazoessigsäure-ethylester: Da große Mengen Diazoessigester notwendig waren, wurde nicht die gängige direkte Diazotierung von Glycinester¹⁵⁾ nach *Curtius*, sondern die *Reimlinger*-Variante¹⁶⁾ über die Acetylierung von Glycinester¹⁷⁾ (92–97% nach 12stdg. Kochen mit Acetylchlorid), anschließende Nitrosierung mit N_2O_4 ^{16,18)} (94–97%) und nachträgliche Spaltung mit BaO in Methanol¹⁶⁾ gewählt.

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonsäure-ethylester (6a): Die Zersetzung von Diazoessigsäure-ethylester in Gegenwart von Tolan³⁾ lieferte nach Chromatographie des Rohprodukts reinen Ester **6a**. Schmp. 78°C (aus Ether/Hexan). – IR ($CHCl_3$): 1695 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.34), 232 (4.20), 306 (4.56), 322 nm (4.45).



2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonsäure (6b) wurde, wie angegeben³⁾, durch Hydrolyse von **6a** dargestellt. Schmp. 209°C (Lit.³⁾ 209–211°C).

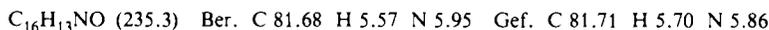
2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonylchlorid (6c): Nach Zugabe eines Überschusses an Oxalylchlorid⁶⁾ oder Thionylchlorid (3 ml, destilliert über Leinöl) zu einer Lösung von 1.00 g (4.24 mmol) **6b** in 25 ml Chloroform, 2 d Stehenlassen bei Raumtemp., Verdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des festen Rückstandes aus Ethylacetat/Hexan erhielt man 998 mg (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 100.7–101.2°C (Lit.¹²⁾ 101–102°C). – IR (CCl_4): 1775, 685 cm^{-1} . – UV (Ether): λ_{max} (lg ϵ) = 222 (4.38), 235 (4.32), 305 (4.67), 321 nm (4.61).



Das Säurechlorid konnte auch durch 3stdg. Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Ether bei 0°C erhalten werden.

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carboxamid (6d)

a) *Aus dem Ester 6a*: Zu 80 ml flüssigem Ammoniak (über Kalium destilliert), das 39 mmol Kaliumamid enthält, tropfte man während 10 min eine Lösung von 4.67 g (17.6 mmol) **6a** in 40 ml 1,2-Dimethoxyethan. Anschließend wurde Ammoniumchlorid (1.12 g, 21 mmol) zugegeben, Ammoniak und Lösungsmittel wurden i. Vak. abgezogen, der Rückstand wurde mit Wasser digeriert, mit Benzol extrahiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels das kristalline Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.25 g (78%), Schmp. 276°C. – IR (KBr): 1641 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 225 (4.34), 233 (4.26), 307 (4.52) und 325 nm (4.41).



b) *Aus dem Säurechlorid 6c*: Es erwies sich als einfacher, Ammoniakgas in eine Lösung von **6c** in Benzol/Hexan einzuleiten, nach 30 min den Niederschlag abzufiltrieren, diesen mit Wasser zu waschen, zu trocknen und das rohe Amid (70–80%) wie oben zu reinigen.

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonitril (6e): Das aus dem Säurechlorid (1.06 g, 4.2 mmol) mit Ammoniak erhaltene Rohamid wurde in 40 ml trockenem Pyridin gelöst. Zugabe von 5 g (26 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid bei 0°C, 10 h Rühren, bis die Lösung klar war, und Eingießen in 300 ml Wasser führte zu einem braunen Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus Hexan 790 mg (4.0 mmol, 87%) reines Nitril lieferte. Schmp. 117°C. – IR (KBr): 2220, 1850 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 222.5 (4.51), 231 (4.46), 287.5 (4.55), 294 (4.58), 302 (4.71), 318 nm (4.64).
C₁₆H₁₁N (217.3) Ber. C 88.45 H 5.10 N 6.45 Gef. C 88.10 H 4.95 N 6.62

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-methanamin-hydrochlorid (6f): Man tropfte 100 ml einer gesättigten Lösung von Lithiumaluminiumhydrid (ungefähr 4facher Überschuß) in Ether bei –30°C zu einer Lösung von 4.17 g (19.2 mmol) **6e** in 400 ml Ether, gab nach 20 min feuchten Ether und anschließend 50 ml Wasser zu und fällte das Hydrochlorid mit 150 ml 5 N HCl. Ausb. 4.85 g (98%, nach Waschen mit 2 N HCl und Trocknen), Schmp. 222–224°C (Zers.). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 226 (4.41), 234 (4.31), 310 (4.43), 320 nm (4.30).

C₁₆H₁₆ClN (257.7) Ber. C 74.79 H 6.27 N 5.43 Gef. C 74.79 H 5.82 N 5.22

(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-ylmethyl)carbaminsäure-methylester (6g): Zu einer Suspension von 4.51 g (17.5 mmol) **6f** in Ether wurden bei –20°C 100 ml 1 N NaOH (65 mmol Überschuß) gegeben. Unter Rühren wurden während 10 min bei einer Temp., welche die Mischung gerade oberhalb des Gefrierpunktes der wäßrigen Phase hielt (etwa –15°C), 2.5 ml (32.5 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 250 ml Ether zugegeben. 10 min zusätzliches Rühren, Abtrennen der Etherphase, Trocknen mit Natriumsulfat, Abziehen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in Ethylacetat und Ausfällen mit Pentan führte zu 3.35 g (69%) **6g**. Schmp. 107°C (nach Chromatographie an Al₂O₃ und Umfällen aus Ethylacetat/Pentan). – IR (KBr): 3300, 1815, 1786, 1266 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 228.5 (3.96), 237 (3.84), 317.5 (4.12), 333 nm (3.94).

C₁₈H₁₇NO₂ (279.3) Ber. C 77.38 H 6.15 N 5.02 Gef. C 77.88 H 5.66 N 5.10

(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-ylmethyl)nitrosocarbaminsäure-methylester (6h): Zu einer auf –75°C gekühlten Lösung von 3.13 g (11.2 mmol) **6g** in 8.5 ml Pyridin und 100 ml Methylenchlorid tropfte man unter Rühren eine Lösung von 0.76 ml N₂O₄ (12.3 mmol) in 20 ml Methylenchlorid. Die Farbe wechselte von gelb nach grün, und Pyridiniumnitrat begann auszufallen. Nach 30 min wurde der Überschuß N₂O₄ mit 2 ml flüssigem Ammoniak zerstört, nach Zusetzen von 100 ml Wasser die Lösung auf 0°C erwärmt, die organische Phase abgetrennt und nach Trocknen das Lösungsmittel verdampft. Die öligen Rückstände gaben beim Verreiben mit Methanol oder Hexan gelbe Kristalle (1.65–2.24 g, 48–65%), Schmp. 86°C (aus Ethylacetat/Pentan). – IR (KBr): 1818, 1745, 1529, 1151, 917 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 230.5 (4.18), 236 (4.20), 246 (3.87), 313 (4.09), 331 nm (3.87).

C₁₈H₁₆N₂O₃ (308.3) Ber. C 70.11 H 5.23 N 9.09 Gef. C 70.47 H 4.93 N 8.83

(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)diazomethan (6i): Es wurde ein spezielles Schlenk-Gefäß mit zwei seitlichen Anschlüssen verwendet, welche die Zugabe der Reagentien und anschließendes Abschmelzen gestatteten. Außerdem war es mit einer 3-mm-Zelle mit Saphirfenstern verschmolzen, um den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgen zu können. In dem einen Arm wurde eine Lösung von Natriummethylat in Methanol (40% Überschuß) i. Vak. eingedampft, bis das feste Methylat übrigblieb (zu langes Pumpen führte zu einem Methylat, das mit Lösungen des Nitrosourethans keine Diazoverbindung gab). Die Lösung von **6h** (63 mg, 0.20 mmol) in 15 ml trockenem CCl₄ wurde in den zweiten Seitenarm gegeben und nach Entgasen und Abschmelzen der Glasrohr-Anschlüsse mit dem Natriummethylat bei 0°C vereinigt. Beim Aufwärmen auf etwa 15°C begann sich **6i** zu bilden, erkenntlich an einer tiefen gelben Farbe und am Auftreten einer IR-Bande bei 2050 cm⁻¹. Die Reaktion war nach etwa 5 min beendet. Verwendete man anstatt ei-

ner Saphir- eine 0.5-mm-Quarzelle, ließ sich auch die für **6i** charakteristische UV-Absorption (breite Bande bei 310 nm, $\lg \epsilon = 4.33$) registrieren.

Zur Absicherung der spektroskopischen Befunde wurde **6i** in den Dinitrobenzoesäure- bzw. Benzoesäureester übergeführt und deren Identität mit aus dem Carbinol **6k** durch Acylierung erhaltenen Proben festgestellt.

Photochemische Zersetzung von 6i: Die Bestrahlung mit einer Höhensonne oder Hg-Hochdrucklampe geschah im allgemeinen in der für die Darstellung von **6i** benutzten Schlenk-Apparatur mit Saphirfenstern, die in ein Kältebad eingetaucht war. Die Handhabung der Lösung von **6i** gestaltete sich schwierig, da die Diazoverbindung sehr empfindlich gegen protische Lösungsmittel (H_2O , CH_3OH usw.) und Sauerstoff war. In verdünnten Lösungen betrug die Halbwertszeit bei Raumtemp. ungefähr 30 min, in hoher Konzentration war **6i** sehr viel instabiler.

Eine Serie von Belichtungsversuchen (Höhensonne, Temp. zwischen -78 und 0°C) ergab als Produkte Stickstoff (60–90%) und Diphenylacetylen (**8**) (10–45%). Thermische Zersetzung bei Raumtemp. lieferte außerdem wenig Azin von **6m** und in einem Falle – in welchem vermutlich Sauerstoff in die Apparatur gelangt war – 4-Oxo-2,4-diphenyl-2-butenal.

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-methanol (6k): Diese schon von Breslow et al.⁶⁾ beschriebene Substanz wurde durch Reduktion des Säurechlorids **6c** mit Lithiumaluminiumhydrid (anstatt Lithiumtri-*tert*-butoxyaluminiumhydrid⁶⁾) gewonnen. Dazu tropfte man unter Rühren bei -75°C eine Lösung von 250 mg (0.98 mmol) **6c** in 20 ml Ether langsam zu einer Suspension von 100 mg (2.64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml Ether. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 230 mg eines schwachgelben kristallinen Produktes, das nach Destillation in einer Kugelrohrapparatur (125°C , 0.02 Torr) und Umkristallisation aus Ether/Hexan bei $68.3 - 69.6^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁾ $71 - 72^\circ\text{C}$) schmolz.

(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-ylmethyl)-3,5-dinitrobenzoat (6l)

a) *Aus der Diazoverbindung 6i:* Eine aus 124 mg (0.403 mmol) **6h** in 35 ml CCl_4 mit 0.8 mmol Natriummethylat bereitete Probe von **6i** wurde bei -75°C mit einer entgasten Lösung von 460 mg (2.17 mmol) 3,5-Dinitrobenzoesäure in 100 ml $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (1:9) versetzt, das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt, mit 5proz. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und das nach Trocknen und Eindampfen erhaltene gelbe Öl (142 mg) mit Hilfe präparativer Dünnschichtchromatographie getrennt. Die Hauptzone enthielt eine Substanz, die mit dem nachstehend beschriebenen authentischen Ester identisch war.

b) *Aus dem Carbinol 6k:* Eine Lösung von 250 mg (1.14 mmol) **6k** und 382 mg (1.66 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in einer Mischung von 4 ml Benzol und 2 ml Pyridin lieferte nach 12stdg. Rühren, Verdünnen mit Ether, der üblichen Aufarbeitung und Umkristallisation des Rohprodukts aus $\text{CCl}_4/\text{Hexan}$ 392 mg (83%) Ester **6l**, Schmp. $154.8 - 155.3^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $1840, 1725 \text{ cm}^{-1}$. – UV (Ether): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 225 (4.65), 234 Sch. (4.57), 295 Sch. (4.37), 303 Sch. (4.48), 312 (4.51), 328 nm (4.39). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.32$ (aromat. H, mc), 5.30 (CH_2 , d), 7.35 (CH, t).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ Ber. C 66.34 H 3.87 N 6.73 Gef. C 66.27 H 4.02 N 6.78

(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-ylmethyl)-benzoat: Sowohl aus der Diazoverbindung **6i** als auch aus dem Carbinol **6k** wurde mit Benzoesäure bzw. Benzoylchlorid wie oben das Benzoat als farbloses Öl erhalten. Die Struktur folgte aus den spektroskopischen Daten. – IR (CCl_4): $1725, 1266, 1101, 704 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.32$ (aromat. H, mc), 5.30 (CH_2 , d), 7.38 (CH, t).

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbaldehyd (6m): Eine Lösung von 1.00 g (3.93 mmol) **6c** in 5 ml Ethylenglycol-dimethylether wurde bei -75°C langsam unter Rühren (40 min) mit einer Suspension von 1.25 g (4.92 mmol) Lithium-tri-*tert*-butoxyaluminiumhydrid im gleichen Lösungsmittel versetzt. Nach 2 h goß man auf 300 ml Eiswasser, arbeitete wie gewohnt auf und kristalli-

sierte das Rohprodukt aus Hexan um. Ausb. 827 mg (96%), Schmp. 96.8–98.6°C (Lit.⁸) 103.5–104°C). – IR (CCl₄): 2800, 2720, 1720, 685 cm⁻¹. – UV (Ether): λ_{max} (lg ε) = 225 (4.32), 234 (4.28), 286 (4.26), 298 (4.40), 327 (4.26), 338 nm (4.15). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.04 (CHO, d), 2.52 (aromat. H, mc), 7.17 (CH, d).

C₁₆H₁₂O (220.3) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 86.87 H 5.60

2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbaldehyd-tosylhydrazon (6n): Zu einer Lösung von 3.90 g (17.7 mmol) **6m** in 300 ml Ethanol gab man eine Lösung von 5.20 g (27.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 50 ml Ethanol und kochte 5 min unter Rückfluß. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, diese wurden abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 3.93 g (56.5%), Schmp. 192–193°C (Zers.) (Lit.⁸) 196–198°C). – IR (KBr): 3175, 1830, 1620, 1600, 1500, 1450, 1350, 1325, 1165, 755, 690 cm⁻¹.

Na-Salz von Tosylhydrazon 6n: Zu einer Suspension von 4.05 g (10.3 mmol) **6n** in 50 ml absol. Methanol wurde solange eine 1 N Natriummethylat-Lösung in Methanol gegeben, bis das Tosylhydrazon gelöst war, die Lösung anschließend i. Vak. auf 10 ml eingeengt und das Salz durch Zugabe von 150 ml absol. Ether gefällt, nach 12 h abfiltriert (4.35 g, 100%) und i. Vak. getrocknet. – IR (KBr): 1830, 1600, 1500, 1450, 1230, 1130, 910, 815, 755, 690, 665 cm⁻¹.

Pyrolyse des Na-Salzes von Tosylhydrazon 6n: 248 mg (0.604 mmol) wurden als dünner Film auf der Innenseite eines Sublimationsapparates aufgebracht, dessen Kühlfinger, wie auch eine nachgeschaltete Kühlfalle, auf –196°C gekühlt war. Der Abstand zwischen Kühlfinger und Gefäßwand betrug 6 mm. Bei 10⁻⁶–10⁻⁷ Torr wurde innerhalb von 2 h auf 95°C erhitzt, nach 3.5 h der Kühlfinger auf Raumtemp. gebracht und die Apparatur zusätzlich 15 h im Hochvak. gehalten. Nachdem die Kühlfalle auf –78°C aufgewärmt war, wurde eine IR-Gaszelle angeschlossen. Das so gewonnene IR-Spektrum zeigte die für Acetylen typischen Banden bei 3228 und 725 cm⁻¹. Der in der Kühlfalle verbliebene Rückstand war nach den Spektren Diphenylacetylen (**8**). Der auf dem Kühlfinger haftende gummiartige Niederschlag wurde sublimiert (80°C, 20 Torr). Das Sublimat ließ sich durch Digerieren mit Hexan in Diphenylacetylen und 67 mg 3,4-Diphenylpyridazin (identifiziert durch Schmp., Lit.¹⁹) 106–107°C, und Spektren) auftrennen.

Semicarbazon von 6m: Nach Zugabe von festen Natriumacetat und 50 mg **6m** zu einer konzentrierten Lösung von 100 mg Semicarbazid-hydrochlorid in Ethanol wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Viermaliges Umkristallisieren aus wäßrigem Ethanol lieferte 10 mg (16%) Semicarbazon vom Schmp. 220°C (Zers.). – IR (KBr): 1840, 1690, 685 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 225 (4.54), 233 (4.58), 294 (4.27), 301 (4.41), 308 (4.51), 327 nm (4.43).

C₁₇H₁₅N₃O (277.3) Ber. C 73.63 H 5.45 N 15.15 Gef. C 73.51 H 5.41 N 15.41

2-Diazo-1-(2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)ethanon (6o): Man versetzte bei 0°C **6c** (991 mg, 3.89 mmol) in Ether mit einem Überschuß Diazomethan, zog nach 5 h das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand aus Methylacetat/Hexan um. Gelbe Nadeln (900 mg, 89%), Schmp. 130.2–130.6°C (Zers.) (Lit.¹²) 115°C). – IR (KBr): 2110, 1629, 690 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 223 (4.32), 230 (4.30), 265 Sch. (4.25), 288 (4.35), 313 Sch (4.25), 322 nm Sch. (4.25). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.47 (aromat. H, mc), 5.02 (CHN₂, s), 7.14 (CH, s).

C₁₇H₁₂N₂O (260.3) Ber. C 78.44 H 4.65 N 10.76 Gef. C 78.57 H 4.74 N 11.13

2,2-Dichlor-1-(2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)ethanon (6p) und 2-Chlor-1-(2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)ethanon (6q): Zu 3.50 g (13.5 mmol) **6o** in 800 ml Ether tropfte man unter Rühren bei –15°C während 30 min 1.46 g (13.5 mmol) *tert*-Butylhypochlorit, ließ nach 1 h auf Raumtemp. aufwärmen, zog den Ether ab und chromatographierte an SiO₂. Elution mit Pentan/Ether (8:1) lieferte 40.8 mg (1%) **6p** und 620 mg (17%) **6q**.

6p: Farblose Kristalle, Schmp. 118–119°C (aus Ether/Pentan). – IR (CCl₄): 1712 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 224 (4.40), 232 (4.31), 305 nm (4.58). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.5 (aromat. H, mc), 4.04 (CHCl₂, s), 6.59 (CH, s).

C₁₇H₁₂Cl₂O (303.1) Ber. C 67.33 H 3.90 Gef. C 66.97 H 3.75

6q: Farblose Kristalle, Schmp. 88.5°C (aus Ether/Pentan). – IR (CCl₄): 1705 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 225 (4.34), 233 (4.28), 305 nm (4.38). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): τ = 2.9 (aromat. H, mc), 6.16 (CH₂Cl, s), 7.36 (CH, s).

C₁₇H₁₃ClO (268.8) Ber. C 75.98 H 4.88 Cl 13.18 Gef. C 75.65 H 4.84 Cl 13.48

2,2-Dibrom-1-(2,3-diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)ethanon (6r): Innerhalb 15 min wurden 1.23 g (7.68 mmol) Brom in 50 ml CCl₄ zu 2.00 g (7.68 mmol) **6o** in 200 ml CCl₄ getropft, nach 2 h wurde das Lösungsmittel abgezogen und wie oben aufgearbeitet. Farblose Kristalle (aus Ether/Pentan), 515 mg (17%), Schmp. 143°C. – IR (CCl₄): 1704 cm⁻¹.

C₁₇H₁₂Br₂O (392.1) Ber. C 52.08 H 3.09 Gef. C 51.82 H 3.15

1-(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)-2,2-diiodethanon (6s): Zu einer Lösung von 260 mg (1.00 mmol) **6o** in 20 ml Ether gab man portionsweise 254 mg (1.00 mmol) Iod. Dieses wurde unter Stickstoffentwicklung momentan verbraucht, am Ende der Reaktion fiel das Diiodketon in langen farblosen Nadeln (280 mg, 58%) aus. Schmp. 102°C (Zers.). – IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 310 nm (4.43).

C₁₇H₁₂I₂O (486.1) Ber. C 42.00 H 2.49 Gef. C 42.30 H 2.56

1-(2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-yl)-2-iodethanon (6t): Zu einer aus 283 mg (1.09 mmol) **6o** und 276 mg (1.09 mmol) Iod bereiteten etherischen Lösung des Diiodketons wurden 8.7 ml einer 0.125 M CH₃Li-Lösung getropft. Nach 2 h wurde wie oben aufgearbeitet. Farblose Kristalle (85 mg, 23%), Schmp. 113–114°C (Zers.). – IR (CCl₄): 1685 cm⁻¹.

C₁₇H₁₃IO (344.2) Ber. C 59.33 H 3.81 Gef. C 59.04 H 3.94

Umsetzung der Dihalogenketone mit K-tert-butylat: **6r** oder **6s** wurde in Ether mit sublimiertem K-tert-butylat versetzt, die Mischung 12 h gerührt, auf Wasser gegossen, die wäßrige Phase angesäuert und ausgeethert. Man isolierte reine Carbonsäure **6b** vom Schmp. 207–209°C.

1,5-Diphenyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on (16): Die Belichtung von 3.60 g (13.8 mmol) Diazoketon **6o** in 800 ml Cyclohexan/Benzol (2:1) mit einer 250-W-Hanovia-Hg-Hochdrucklampe (Pyrexmantel) bei 8°C wurde IR-spektroskopisch verfolgt, nach Verschwinden der Diazobande (12 h) das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an SiO₂ chromatographiert. Elution mit Ether/Benzol (1:5) lieferte 400 mg (12.5%) **16**, Schmp. 137–138°C (Zers.) (Lit.¹²⁾ 139–140°C). – 2.5 h Bestrahlung in Tetrahydrofuran mit einer 450-W-Hanovia-Lampe (Duraneinsatz) bei Raumtemp. gab die gleiche Ausb. an **16**.

Bestrahlung von 16: Belichtete man 220 mg (0.95 mmol) **16** bei Raumtemp. in 230 ml Tetrahydrofuran 7 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanovia, 450 W, Vycor-Filter), so eluierte man bei der Chromatographie des Rohprodukts an SiO₂ mit Pentan/Ether (20:1) 27 mg (26%) *p-Terphenyl* vom Schmp. 208–209°C (Identifizierung durch Misch.-Schmp. und Spektren).

Bestrahlung von 1.60 g (6.89 mmol) **16** in 100 ml CH₂Cl₂ in einem Hg-Niederdruck-Photoreaktor (400 W, Vycor-Filter) bei Raumtemp. lieferte nach einer Belichtungszeit von 2 h und Aufarbeitung wie oben 145 mg (11%) *1,3,5,7-Tetraphenylcyclooctatetraen (18)* und 60 mg (4.2%) *1,2,4,7-Tetraphenylcyclooctatetraen (19)* (identifiziert durch Vergleich mit Literaturdaten¹³). Mit Pentan/Ether (2:1) wurden zusätzlich 45 mg (2.7%) eines Diels-Alder-Dimeren von Diphenylcyclopentadienon von der Säule gewaschen. – IR (CHCl₃): 1775, 1690, 1605 cm⁻¹.

Für die Untersuchung des Photoverhaltens von **16** in einer organischen Matrix wurden 30 mg in 60 ml 2-Methyltetrahydrofuran gelöst, die Lösung in dünnen Quarzrohren in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Quarzdewargefäß in dem oben verwendeten Photoreaktor 6 h bestrahlt. Beim Auftauen verschwand die rosa Farbe der Matrix sofort. Das Ausgangsprodukt konnte nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Das UV-Maximum bei 495 nm wurde mit einer 2×10^{-5} M Lösung von **16** in einer Tieftemperaturküvette (0.1 cm) bei -196°C gemessen.

Zusätzlich wurde **16** mit Argon auf ein auf 10 K gekühltes Fenster aufgedampft und mit Licht der Wellenlänge 280 nm belichtet. Selbst nach 11 h war kaum ein Umsatz festzustellen. Nach 32 h Belichtung mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen waren die IR-Banden der Ausgangsverbindung praktisch vollständig verschwunden und neue bei 2110 (Keten) sowie 1705 und 1715 cm^{-1} (Cyclopentadienon) entstanden. Die für CO zu erwartende Bande war nicht zu registrieren.

- 1) 32. Mitteil.: *G. Maier* und *W. A. Jung*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3875.
- 2) Zusammenfassungen: *H. A. Staab*, *E. Wehninger* und *W. Thorwart*, *Chem. Ber.* **105**, 2290 (1972); *L. T. Scott* und *M. Jones*, *Chem. Rev.* **72**, 181 (1972); *G. Maier*, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974); *J. F. Liebmann* und *A. Greenberg*, *Chem. Rev.* **76**, 311 (1976); *N. S. Zefirov*, *A. S. Koz'min* und *A. V. Abramnikov*, *Russ. Chem. Rev. (Engl.)* **47**, 163 (1978). Neuere Berechnungen: *N. C. Baird* und *M. J. S. Dewar*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3966 (1976); *N. C. Baird* und *M. J. S. Dewar*, *J. Chem. Phys.* **50**, 1262 (1969); *R. J. Buenker* und *S. D. Peyerimhoff*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4342 (1969); *I. J. Miller*, *Tetrahedron* **25**, 1349 (1969); *N. C. Baird*, ebenda **26**, 2185 (1970); *I. J. Miller*, *Aust. J. Chem.* **24**, 2013 (1971); *J. M. Schulman* und *T. J. Venanzi*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4739 (1974); *W. J. Hehre* und *J. A. Pople*, ebenda **97**, 6941 (1975); *M. J. S. Dewar*, *Pure Appl. Chem.* **44**, 767 (1975); *M. C. Böhm* und *R. Gleiter*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1179; *H. Kollmar*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2617 (1980).
- 3) *R. Breslow*, *R. Winter* und *M. Battiste*, *J. Org. Chem.* **24**, 415 (1959); *J. K. Blatchford* und *M. Orchin*, ebenda **29**, 839 (1964).
- 4) Vorläufige Mitteil.: *E. H. White*, *G. Maier*, *R. Graeve*, *U. Zirngibl* und *E. W. Friend*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 611 (1966).
- 5) Das Natriummethylat muß noch mit Methanol solvatisiert sein. Über eine entsprechende Untersuchung in der Dipropylcyclopropenyl-Serie vgl. *A. E. Feiring* und *J. Ciabattoni*, *J. Org. Chem.* **37**, 3784 (1972).
- 6) *R. Breslow*, *J. Lockhart* und *A. Small*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2793 (1962).
- 7) *G. Maier*, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974), und zwar S. 498; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 424 (1974), und zwar S. 432.
- 8) *S. Masamune* und *M. Kato*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4190 (1965). Die dort beschriebene Synthese von **10** ist nachträglich revidiert worden: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 610 (1966).
- 9) *P. E. Eaton* und *T. W. Cole*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 962, 3157 (1964).
- 10) *G. L. Closs* und *J. J. Coyle*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4270 (1965).
- 11) *G. L. Closs* und *V. N. M. Rao*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4116 (1966).
- 12) *S. Masamune*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 735 (1964).
- 13) *E. H. White* und *H. C. Dunathan*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 453 (1964); *E. H. White* und *R. L. Stern*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 193; *E. H. White*, *R. L. Stern*, *T. J. Lobl*, *S. H. Smallcombe*, *H. Maskill* und *E. W. Friend*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3247 (1976).
- 14) Führt man die Photolyse in CH_2Cl_2 durch, findet neben der Fragmentierung eine säurekatalysierte (photochemische Abspaltung von HCl aus dem Lösungsmittel) Umlagerung von **16** zu einem Diphenylcyclopentadienon statt.
- 15) *N. E. Searle*, *Org. Synth.* **36**, 25 (1956).
- 16) *H. Reimlinger*, *Angew. Chem.* **72**, 33 (1960); *H. Reimlinger* und *L. Skattebøl*, *Chem. Ber.* **93**, 2162 (1960).
- 17) *T. Curtius*, *J. Prakt. Chem.* **94**, 116 (1916).
- 18) *E. H. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6008 (1955); *E. H. White* und *R. J. Baumgarten*, *J. Org. Chem.* **29**, 2070 (1964).
- 19) *G. K. Almström*, *Liebigs Ann. Chem.* **400**, 139 (1913).

[124/81]