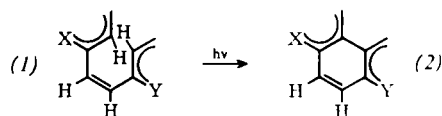


Photochemische Cyclodehydrierungen in der Indolreihe^[1]

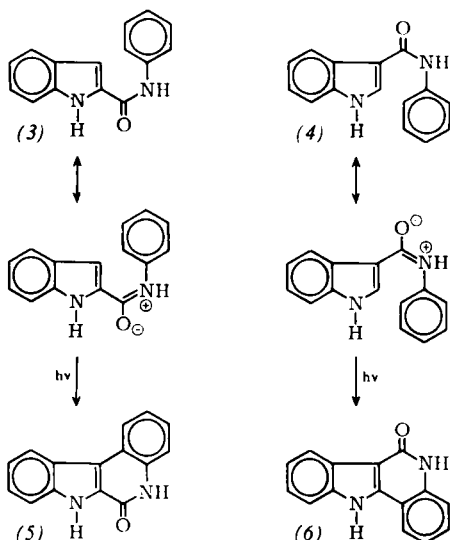
Von E. Winterfeldt und H. J. Altmann^[*]

Die Photocyclisierung von Stilbenderivaten (1) liefert in einfacher Weise höher kondensierte Aromaten (2)^[2]. Der Benzolring ist dabei auch durch Heterocyclen ersetzt worden^[3].



Da der Amidbindung ein gewisser Grad an Doppelbindungscharakter innewohnt (Behinderung der Rotation), kann auch diese Gruppe zur Verknüpfung der Aromaten dienen, was am Benzanilid demonstriert wurde^[4].

Wir haben jetzt die Anilide der α - und β -Indolcarbonsäure (3) und (4) bestrahlt und dabei glatt die Cyclisierungsprodukte (5) und (6) erhalten, die sich als Hauptprodukte bilden und aufgrund ihrer UV-Spektren leicht zu erkennen sind. Zusätzlich ist das Fehlen des Signals des α - bzw. β -Indolprotons im NMR-Spektrum ein Beweis für die vollzogene Cyclisierung.

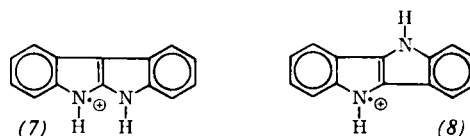


(5): Schmilzt ab 280 °C unter Sublimation.	(6): Schmilzt ab 280 °C unter Sublimation.
UV: λ_{\max} (e) 245 (36200), 268,5 (14900), 292 (4270), 305 (6400), 320 (5620), 333 (10200), 349 nm (11500).	UV: λ_{\max} (e) 222 (47500), 246 (49000), 293 (6590), 306 (7300), 322 (13900), 337 nm (19000).
IR: 1530, 1565, 1585, 1610, 1650 cm^{-1} .	IR: 1550, 1580, 1610, 1635 cm^{-1} .
NMR: τ = -2,4 (1), -1,9 (1), 1,5 (2), 2,5 (6).	NMR: τ = -2,6 (1), -1,5 (1), 1,75 (2), 2,5 (6).
MS: 234 ME (100 %) \rightarrow 216 ME (8 %) M ⁺ 199,4 234 ME (100 %) \rightarrow 205 ME (19 %) M ⁺ 180,5 117 ME (8 %) 103 ME (12 %)	MS: 234 ME (100 %) \rightarrow 205 ME (12 %) M ⁺ 180 117 ME (11 %) \rightarrow 103 ME (15 %) M ⁺ 90,5 102,5 ME = 205/2 68,33 ME = 205/3

Beide Substanzen sind früher auf einem etwas beschwerlicheren Weg dargestellt worden^[5,6]; (6) konnte nicht in reiner Form isoliert werden^[6]. Durch die Cyclodehydrierung werden diese Verbindungen bequem zugänglich.

In den Massenspektren beider Substanzen (siehe Tabelle) ist das Molekularion Basisspitze, und der Übergang dieses Ions

in das Fragment (7) bzw. (8) unter Verlust von CO – belegt durch eine metastabile Spitze bei 180 – ist charakteristisch.



Arbeitsvorschrift:

100 mg des Anilids wurden in 10 ml Dioxan und 1 ml Aceton gelöst und in einem Quarzkolben 60 Stunden mit einer 500-Watt-Quecksilber-Mitteldruckquarzlampe bestrahlt. Man dampfte zur Trockene ein und filtrierte den Rückstand über Kieselgel. Die cyclisierten Verbindungen eluierte man mit Methylenchlorid/Aceton (1:1 v/v). Ausbeute 15 %.

Eingegangen am 29. März 1968 [Z 768]

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt und H. J. Altmann
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[1] IX. Mitteilung über Reaktionen an Indolderivaten. – VIII. Mitteilung: E. Winterfeldt, H. Radunz u. T. Korth, Chem. Ber., im Druck.

[2] C. E. Loader u. C. J. Timmons, J. chem. Soc. (London) C 1966, 1078; M. V. Sargent u. C. H. Timmons, ibid. C 1964, 5544; F. B. Mallory u. C. S. Wood, J. org. Chemistry 29, 3373 (1964).

[3] H. H. Perkampus u. P. Senger, Ber. Bunsen-Gesellschaft 67, 876 (1963); C. E. Loader u. C. J. Timmons, J. chem. Soc. (London) C 1968, 330; dort weitere Zitate.

[4] B. S. Thyagarajan, N. Kharasch, H. B. Lewis u. W. Wolf, Chem. Commun. 1967, 614.

[5] G. R. Clemo u. D. G. I. Felton, J. chem. Soc. (London) 1951, 671.

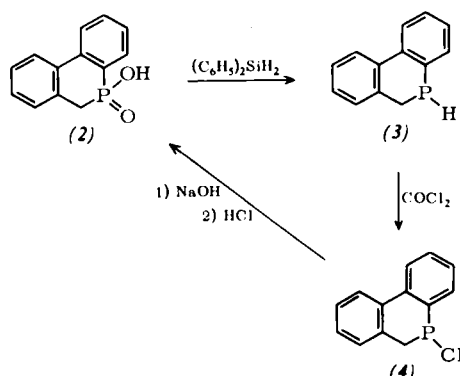
[6] H. D. Diesbach, J. Gross u. W. Tschanne, Helv. chim. Acta 34, 1050 (1951).

Dibenzo[b,d]phosphorin

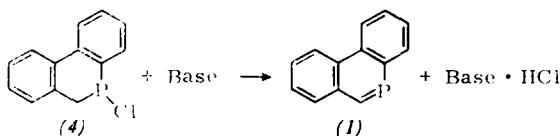
Von P. de Koe, R. van Veen und F. Bickelhaupt^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über aromatische Verbindungen, die dreiwertigen, $p\pi$ -hybridisierten Phosphor als Heteroatom enthalten, haben wir nach dem linear annellierten Dibenzo[b,e]phosphorin^[1] nun auch das Dibenzo[b,d]-phosphorin (= 9-Phosphaphenanthren) (1) in Lösung dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente 5-Hydroxy-5-oxo-5,6-dihydrodibenzo[b,d]phosphorin (2)^[2], das mit Diphenylsilan^[3] mit 92 % Ausbeute zum 5,6-Dihydrodibenzo[b,d]phosphorin (3)^[4], Kp = 132 °C/0,01 Torr, reduziert wurde. 20,15 g (3) in 350 ml Methylenchlorid wurden unter Stickstoff mit 7,3 ml Phosgen je eine halbe Stunde bei -30 °C und bei Raumtemperatur gerührt^[5]. Der nach dem Eindampfen im Vakuum erhaltene Rückstand lieferte bei der Kurzwegdestillation (Badtemperatur 160 °C, 0,001 Torr) als Hauptfraktion mit 35 % Ausbeute 5-Chlor-5,6-dihydrodibenzo[b,d]phosphorin (4)^[4], Fp = 58–62 °C.



Zur HCl-Abspaltung wurden 490,6 mg (4) in 90 ml wasserfreiem, entgastem Äther bei -196°C mit 394,6 g 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (5) [6] (23 % Überschuß) versetzt und nach Zuschmelzen des Gefäßes im Hochvakuum auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag [nach 3 Stunden 368,5 mg, wovon 291,9 mg (5)-Hydrochlorid (~ 73 % Ausbeute)], von dem die farblose Lösung zur Messung des UV-Spektrums in eine angeschmolzene, 0,1 cm dicke Küvette filtriert wurde.



Das erhaltene Spektrum (Abb. 1), das wir der Verbindung (1) zuschreiben, erreichte nach 3 Stunden seine höchste Absorption (Extinktion $E = 0,45$ bei $\lambda = 372$ nm). Es zeigt im Vergleich zu den Spektren von Phenanthren und Phenanthridin die bekannte bathochrome Verschiebung, die mit $\Delta\tilde{\nu} = 1950$ cm^{-1} bzw. 2350 cm^{-1} kleiner ist als bei anderen Phosphaaromaten [1, 7]. Im Gegensatz zur Anthracenreihe [1] zeigt die Form des Spektrums von (1) eine größere Ähnlichkeit mit der des Stickstoffanalogons als mit der des Kohlenstoffanalogons.

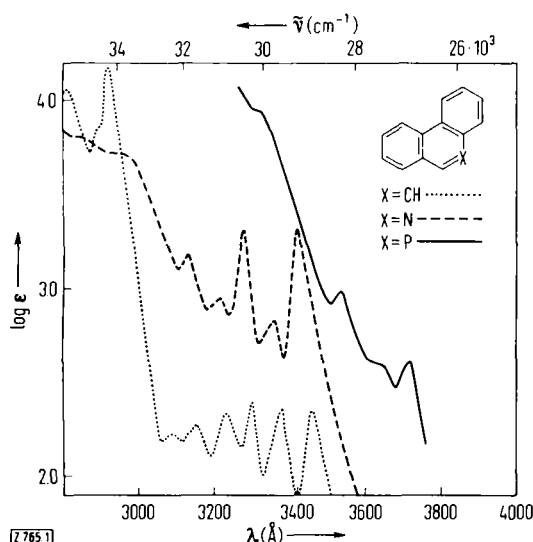


Abb. 1. UV-Spektren von Phenanthren (in Cyclohexan), Phenanthridin (in Cyclohexan) und (1) (in Äther). (Die Höhe der Kurve für (1) ist willkürlich gewählt.)

Dibenzo[*b,d*]phosphorin (1) konnte bisher nicht in reiner Form isoliert werden. Seine Stabilität scheint der des Dibenzo[*b,e*]phosphorins vergleichbar zu sein: Die UV-Absorption einer Ätherlösung von (1) sinkt in drei Tagen auf etwa die Hälfte und nimmt beim Abkühlen auf -196°C irreversibel ab. (1) ist nicht stabil gegen Luft.

Im Massenspektrum von (4) fallen das einfach und das doppelt geladene Ion von (1) auf: $m/e = 232$, 28 %, (4) $^{+}$; $m/e = 196$, 100 %, (1) $^{+}$; $m/e = 165$, 37 %, Fluorenyl $^{+}$; $m/e = 152$, 7,5 %, Biphenyl $^{+}$; $m/e = 98$, 8,2 %, (1) $^{2+}$ [8].

Eingegangen am 4. April 1968 [Z 765]

[*] Drs. P. de Koe, cand. chem. R. van Veen und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Lairesestraat 174, Amsterdam-Z. (Niederlande)

[1] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 79, 533 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 567 (1967).

[2] E. R. Lynch, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 3729.

[3] H. Fritzsche, U. Hasserodt u. F. Korte, *Chem. Ber.* 98, 1681 (1965).

[4] Die Strukturen von (3) und (4) wurden durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren bestätigt.

[5] W. A. Henderson, S. A. Buckler, N. E. Day u. M. Grayson, *J. org. Chemistry* 26, 4770 (1961).

[6] H. Oediger u. Fr. Möller, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 76 (1967).

[7] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78, 907 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 846 (1966).

[8] Wir danken Prof. Th. J. de Boer und Drs. N. M. M. Nibbering, Organisch-Chemisches Institut der Universität Amsterdam, für die Aufnahme des Massenspektrums und die Hilfe bei der Interpretation.

Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Anhydriden aromatischer Carbonsäuren

Von P. Rambacher und S. Mäke[*]

Zur Darstellung der Anhydride aromatischer Carbonsäuren läßt man entweder ein Säurechlorid auf das Natriumsalz der gleichen Säure oder einer anderen Säure einwirken [1] oder man behandelt das Säurechlorid mit Pyridin und zerlegt das Reaktionsgemisch mit Wasser [2]. Die Arbeitsweise wird wesentlich einfacher, wenn man das Säurechlorid auf eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat einwirken läßt, der eine kleine Menge einer schwachen, wasserlöslichen tertiären Base, z.B. Pyridin, zugesetzt worden ist. Verwendet man statt Hydrogencarbonat wasserunlösliche Basen oder Ätzalkalien, so erhält man wesentlich schlechtere Ausbeuten [3]. Die Reaktion eignet sich auch zur Gewinnung großer Anhydrid-Mengen bei sehr guter Ausbeute und hoher Reinheit.

o-Äthoxybenzoesäureanhydrid: in 300 ml Wasser werden 16,8 g (0,2 mol) Natriumhydrogencarbonat gelöst. Nach Zugabe von 4 ml Pyridin (0,05 mol) läßt man innerhalb 30 min 36,9 g (0,2 mol) *o*-Äthoxybenzoylchlorid zutropfen. Durch Kühlung wird die Temperatur auf 20°C gehalten. Nach 1-stündigem Rühren können 29,1 g (92,7 %) des Anhydrids isoliert werden. Fp = $74-75^{\circ}\text{C}$. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolalkohol stäbchenförmige Kristalle mit Fp = $77,5^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 8. April 1968 [Z 763]

[*] Dr. P. Rambacher und S. Mäke
Forschungslaboratorium des Werkes Pharmazell der
Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.
8201 Redenfelden

[1] N. V. Ipatieff u. B. S. Friedman, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 684 (1939).

[2] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1952, Bd. VIII, S. 477.

[3] L. Edeleanu u. A. Zaharia, *Bull. Soc. Sciinte Fizice* 3, 80 (1894).

Kristallstruktur von Triisopropylidencyclopropan

Von H. Dietrich und H. Dierks[*]

Das von Köbrich et al. [1] hergestellte Triisopropylidencyclopropan kristallisiert in der Raumgruppe $P6_1$ (C_6^2), $a = 9,39$ Å; $c = 21,36$ Å; $V = 1631$ Å³, $n = 6$, Röntgendichte $0,9912$ g cm^{-3} . Raumgruppe und Elementarzelle wurden schon früher von Dunitz und Mugnoli [2] bestimmt, wobei sich aber andere Zellabmessungen und eine viel größere Dichte ergaben.

Wir benutzten dreidimensionale Röntgenbeugungsdaten (gefilterte Cu-K α -Strahlung, Multifilmtechnik). Die Reflexintensitäten wurden visuell mit Hilfe von Vergleichsskalen geschätzt.

Die Moleküle sind in ebenen Schichten senkrecht zur c-Achse angeordnet, wie schon Dunitz und Mugnoli [2] aus der großen Intensität der Reflexe (001) geschlossen hatten. In den durch Umkristallisieren aus Äthanol erhaltenen Kristallen sind diese Schichten offenbar unregelmäßig aufeinander gestapelt, was sich in den Beugungsdiagrammen durch längs c^* aus-