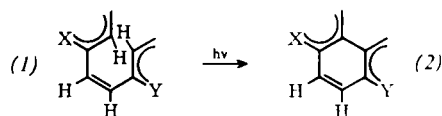


Photochemische Cyclodehydrierungen in der Indolreihe^[1]

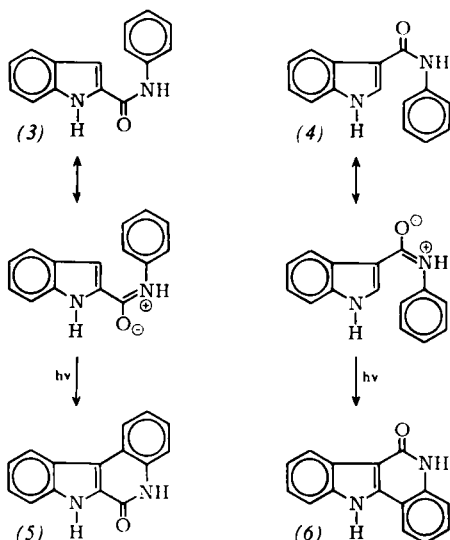
Von E. Winterfeldt und H. J. Altmann^[*]

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.

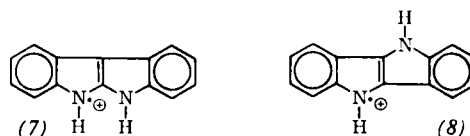


(5): Schmilzt ab 280 °C unter Sublimation.	(6): Schmilzt ab 280 °C unter Sublimation.
UV: λ_{\max} (e) 245 (36200), 268,5 (14900), 292 (4270), 305 (6400), 320 (5620), 333 (10200), 349 nm (11500).	UV: λ_{\max} (e) 222 (47500), 246 (49000), 293 (6590), 306 (7300), 322 (13900), 337 nm (19000).
IR: 1530, 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 beschwerlichen 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. Clemon 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.

