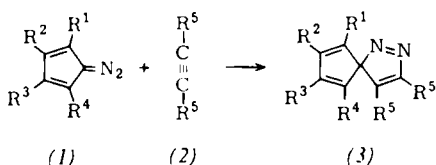


Photofragmentierung von Spiro-pyrazolen. – Stabile Norcaradiene und Spiro-heptatriene^[**]

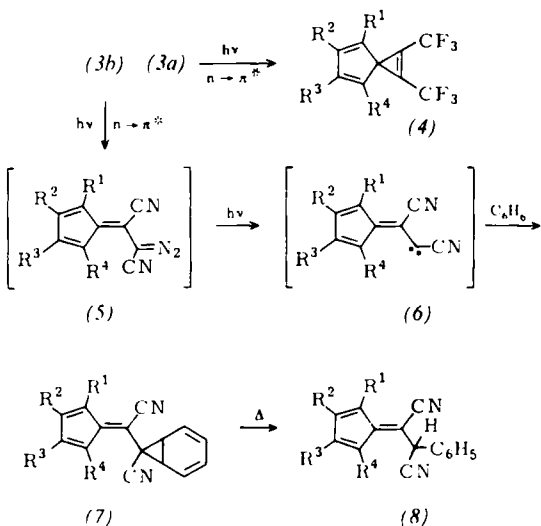
Von Heinz Dürr, René Sergio und Willy Gombler^[*]

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazo-cyclopentadienen (1) an Alkine (2) ergibt Spiro-pyrazole (3)^[1]. Substituierte Spiro-pyrazole (3) fragmentieren photochemisch in ausgezeichneten Ausbeuten zu Benzocyclopropanen^[2]. Wie wir jetzt fanden, reagieren Dibenzo-Derivate von (3) jedoch vollkommen anders.

Die Cycloaddition von Diazo-fluoren (1a) an das sehr reaktionsfreudige Hexafluorbutin (2a) (bei –30°C) oder Dicyanacetylen (2b) (bei 20°C) lieferte in 91- bzw. 85-proz. Ausbeute glatt die Spiro-pyrazole (3a) bzw. (3b)^[1]. (3a) zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei 57.6 und 62.1 ppm



(a), R¹–R²=R³–R⁴=Benzo, R⁵=CF₃,
(b), R¹–R²=R³–R⁴=Benzo, R⁵=CN



(bezogen auf CFCl₃ als inneren Standard) zwei Quartetts (⁵J_{FF}=6.8 Hz). Im IR-Spektrum treten bei 1325 und 1365 cm^{–1} die Valenzschwingungen für die CF₃-Gruppen neben den Signalen des Spirogerüsts auf.

Die Photolyse (Hg-Hochdrucklampe) von (3a) in Benzol (Pyrex-Filter) führte in 86% Ausbeute zum Spiro[2.4]-heptatrien (4). Es zeigt im IR-Spektrum bei 1900 cm^{–1} die typische Cyclopropanbande neben den Banden der Tri-fluormethylgruppen bei 1325 und 1365 cm^{–1}. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum tritt lediglich ein Singulett bei 59.0 ppm auf, das typisch für das hochsymmetrische (4) ist (C_{2v}-Symmetrie). Analog reagieren einige Mono- und Dialkoxy-carbonyl-Derivate von (3)^[2–4].

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. R. Sergio
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken
Chem.-Ing. W. Gombler
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] Photochemie kleiner Ringe, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung:
H. Dürr, P. Heitkampfer u. P. Herbst, Synthesis, im Druck.

Vollkommen anders vollzieht sich jedoch die Photolyse von (3b) in Benzol. Unter den gleichen Bedingungen wie bei (3a) entstand aus (3b) in 85% Ausbeute das Fulvenyl-norcaradien (7), der erste Vertreter dieses Verbindungstyps. In Gegenwart von Äther bildete sich aus (3b) ein Gemisch von Insertionsprodukten. Die Struktur von (7) ergibt sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum treten bei 2200 und 2230 cm^{–1} die CN-Valenzschwingungen auf. Eindeutig für eine Norcaradien-Struktur spricht das ¹H-NMR-Spektrum: τ(CDCl₃)=2.2–2.8 (m), 3.70 (m, Vinyl-H) und 6.95 ppm (br. s, Cyclopropan-H) im Verhältnis 8:4:2.

(7) liegt eindeutig als Norcaradien vor und geht selbst bei 110°C nicht in das valenzisomere Cycloheptatrien über (NMR-Studie), sondern lagert sich bei dieser Temperatur schon in das Phenylfulven (8) (Fp=183–184°C, korrekte Analyse) um (vgl. ^[5]). Die Synthese des ersten Fulvenyl-norcaradiens (7) verläuft über das Diazofulven (5) zum Fulvenylcarben (6), das in einer intermolekularen Cycloaddition (7) ergibt. Diese Reaktionsfolge ist auch bei der Photolyse von 5-Cyan-3H-pyrazolen gezeigt worden^[6].

7-Cyan-7-(6-cyan-dibenzo-fulvenyl)norcaradien (7):

1.00 g (3.73 mmol) (3b) wurden in 200 ml wasserfreiem Benzol unter N₂ mit einer HPK-125-W-Lampe 15 min belichtet. Nach Abziehen des Benzols im Vakuum wurde der gelbe Rückstand mit Chloroform versetzt, wobei 1.00 g (85%) (7), gelbe Kristalle vom Fp=132–133°C, ausfielen.

Eingegangen am 3. November 1971 [Z 560a]

- [1] H. Dürr u. L. Schrader, Z. Naturforsch. 24b, 536 (1969); dort weitere Lit.
[2] H. Dürr u. L. Schrader, Chem. Ber. 103, 1334 (1970).
[3] G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667.
[4] H. Reimlinger, Chem. Ber. 100, 397 (1967).
[5] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 87, 652 (1965).
[6] M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, Angew. Chem. 82, 549 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 526 (1970).

Spiro-heptatriene durch [1+2]-Cycloaddition^[1]

Von Heinz Dürr und Bernd Ruge^[*]

Spiro[2.4]heptatriene vom Typ (1)^[2] sind vor allem aus zwei Gründen interessant:

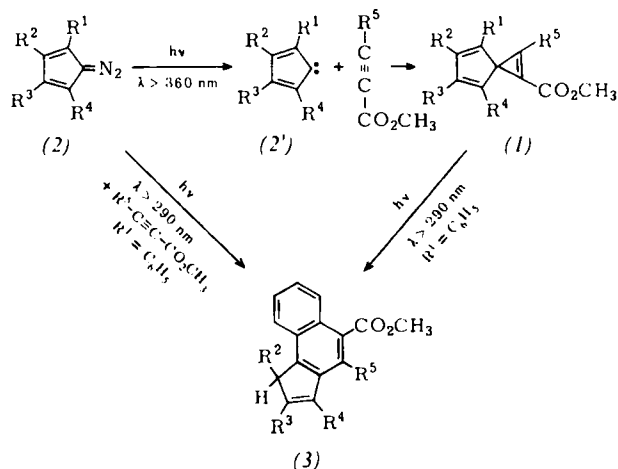
1. wird durch die Spiro-Klammer eine zusätzliche Ringspannung in die schon stark gespannte (Baeyer-Spannung) Cyclopropanengruppe eingeführt, weshalb man eine relativ geringe Stabilität oder eine hohe Reaktivität dieser Verbindungen erwarten sollte,

2. sind die Spiro-heptatriene (1) mit ihren senkrecht aufeinander stehenden π-Systemen zur Überprüfung des Konzepts der „Spiro-Konjugation“^[3] von Bedeutung.

Die Synthese dieser Spiro-heptatriene gelang bis jetzt nur in Einzelfällen^[2,4]. Eine allgemeine Synthese wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben:

Dazu photolysiert man Diazo-cyclopentadiene (2) (Hg-Hochdrucklampe) in Alkinen, wie Acetylen-dicarbonsäureester oder Propiolsäure-methylester. Hierbei muß im Falle phenylsubstituierter Diazo-cyclopentadiene mit lang-

[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. B. Ruge
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken



3-Methoxycarbonyl-2',3'-diphenyl-spiro[cyclopropen-1,1'-inden] (1d)

2.50 g (8.5 mmol) (2d) wurden in 155 ml Propiolsäuremethylester mit einer Philips-HPK-125-W-Lampe in Gegenwart eines GW_v-Filters ($\lambda > 360$ nm) 2 1/2 Std. belichtet. Nach dieser Zeit waren 85% der berechneten N₂-Menge freigesetzt worden. Der Propiölester wurde dann bei 40°C/30 mm abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol/CHCl₃ (19:1) wurden 1.70 g eines braunen Öls erhalten, aus dem mit Äther 0.87 g [29% bez. auf umgesetztes (2d)] (1d) ausfielen, Fp = 118–119°C nach Umkristallisieren aus Äther. IR: $\nu_{C\equiv C}$ (Cyclopropen) = 1775; $\nu_{C=O}$ = 1705; ν_{C-H} (Cyclopropen) = 3110 cm⁻¹.

Eingegangen am 3. November 1971 [Z 560b]

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. (%) (1)	Ausb. (%) (3)	IR (cm ⁻¹) [a]
(a)	Cl	Cl	Cl	Cl	CO ₂ CH ₃	22	—	1895
(b)	Cl	Cl	Cl	Cl	H	25	—	1795
(c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzo	Benzo	CO ₂ CH ₃	26	9	1855
(d)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzo	Benzo	H	29	—	1775
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	9	12	1778
(f)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	40 [5]	—	1865

[a] Cyclopropenbande von (1).

welliger UV-Strahlung (GW_v-Filter: $\lambda > 360$ nm) gearbeitet werden, um eine mögliche Photoumlagerung von (1) zu Benzindenen (3)^[5] auszuschließen.

Aus dem Photolysat ließen sich nach Entfernung des Alkins chromatographisch an Kieselgel in mittleren Ausbeuten Spiro[2.4]heptatriene (1) isolieren (siehe Tabelle).

Die Photolyse des Diazo-cyclopentadiens führt zunächst zu einem Carben (2'), das mit dem Alkin eine [1+2]-Cycloaddition zu (1) eingeht.

Die Struktur der Spiro[2.4]heptatriene (1) folgt aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten. Die NMR-Spektren sind sehr einfach und sprechen daher für die angegebene symmetrische Struktur. So treten im NMR-Spektrum von (1d) ein Singulett bei $\tau = 6.19$ ppm für die Methoxycarbonylgruppe, ein Singulett bei $\tau = 1.83$ für das Vinylproton und ein Multipllett bei $\tau = 2.45$ –3.13 ppm für die aromatischen Protonen auf. Die Flächen unter den Signalen stehen im Verhältnis 3:1:14. Besonders charakteristisch sind die IR-Spektren von (1), die die C=C-Valenzschwingung für 1,2-disubstituierte Cyclopropene bei 1850 bis 1900 cm⁻¹ oder für 1-substituierte Cyclopropene bei 1750–1800 cm⁻¹ aufweisen (siehe Tabelle).

Ist R¹ = C₆H₅, so entstehen in geringem Ausmaße Benz[e]-indene (3). Die Verwendung energiereicher UV-Strahlung ($\lambda > 290$ nm) bei der Photolyse von (2c)–(2e) in Alkinen führt jedoch ausschließlich zu Benz[e]indenen^[5], die aus (1) entstehen. So ergab die Photolyse von (1c) (Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter: $\lambda > 290$ nm) unter 1,7-sigmatroper Verschiebung und anschließender Rearomatisierung 80% (3c) (vgl. auch [5]), d. h. (1) wurde unter diesen Bedingungen sofort in (3) umgelagert.

Mit Hilfe der ¹J_{C-H}-Kopplung von (1b) wurde versucht, einen Hinweis auf die Ringspannung in (1) zu erhalten. Mit ¹J_{C-H} = 248 Hz errechnet man einen s-Anteil der Cyclopropen-C—H-Bindung von 49.6%^[6,7]. Untersuchungen über den Effekt der Spiro-Konjugation von (1) sind im Gange.

[1] 1. Mitteilung über Cycloalkencarbene.

[2] H. Dürr u. L. Schrader, *Angew. Chem.* 81, 426 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 446 (1969).

[3] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. G. D. Zeiss, *ibid.* 89, 5215 (1967).

[4] E. T. MacBee, G. W. Calundann u. T. Hodgins, *J. Org. Chem.* 31, 4260 (1966); G. Ege, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1667.

[5] H. Dürr, L. Schrader u. H. Seidl, *Chem. Ber.* 104, 391 (1971).

[6] G. L. Closs, *Advan. Alicycl. Chem.* 1, 76 (1966).

[7] K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1415.

Photooxygenierung von 3,4-Diäthyl-2,5-dimethylpyrrol^{[1][**]}

Von David A. Lightner und Gary B. Quistad^[*]

Die Photooxygenierung von Pyrrol-Derivaten wurde bisher fast ausschließlich am Pyrrol selbst^[2,3] und an phenylsubstituierten Pyrrolen^[4,5] studiert; Untersuchungen an alkylsubstituierten Pyrrolen fehlten bis vor kurzem^[2,6] völlig. Die Alkylpyrrole sind an Luft und Licht nicht beständig^[7], doch wurde nur ihre Autoxidation überprüft^[8]. Wir fanden jetzt, daß die sensibilisierte Photooxygenierung^[9] des 3,4-Diäthyl-2,5-dimethylpyrrols (1) in Methanol unter Abspaltung einer oder beider α -Methylgruppen verläuft. Diese neuartige Entalkylierung führte zu (6) und (7). Als weitere unerwartete Produkte erhielten wir (8) und (9).

Das Alkylpyrrol (1) stellten wir in drei Schritten durch Erhitzen des leicht zugänglichen Pyrrols (10)^[10] in Diäthylenglykol/Hydrazin/KOH auf 230°C dar. Dabei entstand 3,4-Diäthyl-2-methylpyrrol^[11] in 67-proz. Ausbeute,

[*] Prof. Dr. D. A. Lightner und Dipl.-Chem. G. B. Quistad [***]
Chemistry Department, University of California
Los Angeles, California 90024 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

[***] National-Defense-Education-Act-Stipendiat, 1969–1972.