

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: $\nu_{C=C}$ (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^[*]

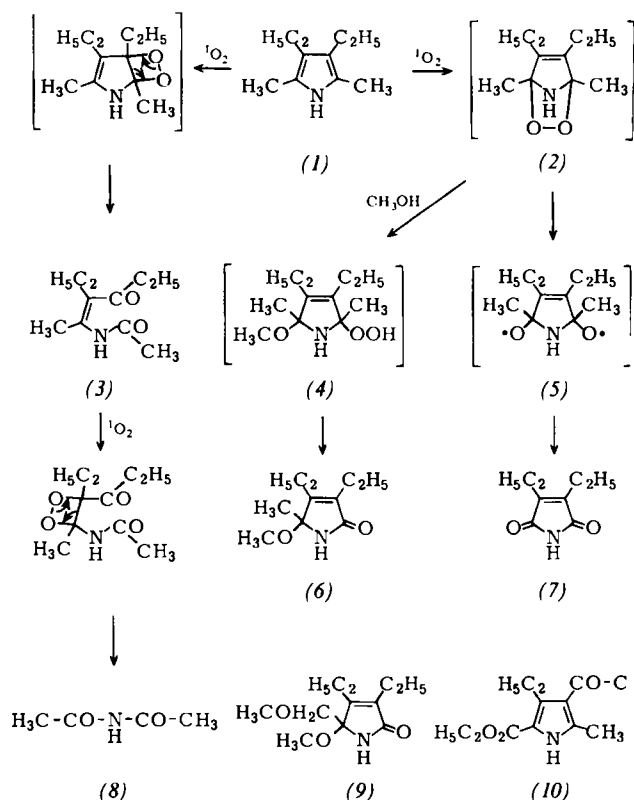
Die Photooxygenierung von Pyrrol-Derivaten wurde bisher fast ausschließlich am Pyrrol selbst^[2,3] und an phenylsubstituierten Pyrrolen^[4,5] studiert; Untersuchungen an alkylsubstituierten Pyrrolen fehlten bis vor kurzem^[2,6] völlig. Die Alkylpyrrole sind an Luft und Licht nicht beständig^[7], doch 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.



Vakuum wurden die rohen Photoprodukte an Aluminium-oxid (neutral, Aktivitätsstufe V, E. Merck) chromatografiert. Die Elution mit Äthylacetat gab sechs Komponenten, die durch präparative Dünnschichtchromatographie (Silica-Gel F, M. Woelm Eschwege, 1 mm, Äther) gereinigt wurden. Fünf Produkte (54%) wurden durch ihre Spektren charakterisiert, zwei davon – (7) und (8) – außerdem durch Vergleich mit authentischem Material.

Die Entstehung von (6) und (7) aus (1) ist das erste Beispiel einer Entalkylierung durch Photooxygenierung eines Heterocyclus. Ähnliche Entalkylierungen oder Entarylierungen bei phenylsubstituierten Pyrrolen^[4, 5] oder Alkylfuranen^[14–16] sind bisher nicht beobachtet worden.

Wir nehmen an, daß sich die Produkte (3), (6), (7) und (8) wie angegeben bilden. Unsere Annahme des Weges (5) → (7) stützt sich auf den Zerfall des tert.-Butoxy-Radikals in Aceton und Methyl-Radikal^[17]. (4) formulieren wir in Anlehnung an das bei der Photooxygenierung von 2,5-Dimethylfuran^[15] isolierte Hydroperoxid^[16], das allerdings nicht zu einem (6)-Analogon entmethyliert wird. (3) und (8) dürften sich wie ihre Analoga bei der sensibilisierten Photooxygenierung von 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol^[4] bilden. Für die Entstehung der ungewöhnlichen Verbindung (9) haben wir noch keine Vorschläge. Mechanistische Untersuchungen sind im Gange.

Eingegangen am 5. November 1971 [Z 549]

Verb. Ausb. (%) Fp (°C)	MS m/e	1H -NMR (CCl_4 gegen TMS, δ in ppm)	IR (CCl_4 , cm^{-1})
(3) 9 118–119	183 (M^+) 182.1166 ($M-1$) 126.0920 ($M-C_2H_5CO$)	0.98 (CH_3/t , $J=8$ Hz) 1.00 (CH_3/t , $J=8$ Hz) 1.48 ($=C-CH_3/s$) 1.83 (CH_2/q , $J=8$ Hz) 1.85 (CH_2/q , $J=8$ Hz) 2.02 ($COCH_3/s$)	1703 ($\nu \overset{O}{C}N-C\equiv C$) 1670 ($\nu \overset{O}{C}-C\equiv C$)
(6) 19 Öl	183.1263 (M^+) 152 ($M-OCH_3$)	1.03 (CH_3/t , $J=8$ Hz) 1.12 (CH_3/t , $J=8$ Hz) 1.43 (CH_3/s) 2.22 (2 CH_2/q , $J=8$ Hz) 2.91 (OCH_3/s) 7.72 (NH/br. s)	1700 ($\nu C=O$)
(7) 17–22 68–70 [a]	153 (M^+)	1.17 (2 CH_3/t , $J=7$ Hz) 2.44 (2 CH_2/q , $J=7$ Hz)	1710 ($\nu C=O$)
(8) 5–11 74–76 [b]	101 (M^+)	2.23 (2 CH_3/s)	
(9) 4 Öl	213.1360 (M^+) 182 ($M-OCH_3$) 168 ($M-CH_2OCH_3$)	1.06 (CH_3/t , $J=8$ Hz) 1.09 (CH_3/t , $J=8$ Hz) 2.23 (2 CH_2/q , $J=8$ Hz) 2.99 (OCH_3/s) 3.29 (OCH_3/s) 3.46 (OCH_2/s) 7.20 (NH/br. s)	1715 ($\nu C=O$) 1130 ($\nu C-O$)

[a] Siehe [11], dort S. 398.

[b] Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories Inc., Philadelphia, Spektrum 26009, 1965.

das nach Vilsmeier-Haack in 3,4-Diäthyl-2-formyl-5-methylpyrrol^[12] umgewandelt wurde (Ausb. 83%). Dann reduzierten wir den Aldehyd nach Wolff-Kishner direkt zu (1) (Ausb. 72%).

Durch eine verdünnte methanolische Lösung (0.1–0.2% w/v) von (1) mit ca. 0.03% Bengalrosa (1O_2 -Sensibilisator) ließen wir unter Belichtung^[13] 4 Std. einen langsamen Sauerstoffstrom perlen. Nach Abziehen des Methanols im

[1] Photooxidation von Pyrrol, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung siehe [6].

[2] G. B. Quistad u. D. A. Lightner, Chem. Commun. 1971, 1099.

[3] P. de Mayo u. S. T. Reid, Chem. Ind. (London) 1962, 1576.

[4] H. H. Wasserman u. H. Liberles, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2086 (1960); H. H. Wasserman u. A. H. Miller, Chem. Commun. 1969, 199; G. Rio, A. Ranjon, O. Pouchet u. M.-J. Scholl, Bull. Soc. Chim. France 1969, 1667.

[5] R. W. Franck u. J. Auerbach, J. Org. Chem. 36, 31 (1971).

[6] G. B. Quistad u. D. A. Lightner, Tetrahedron Lett. 1971, 4417.

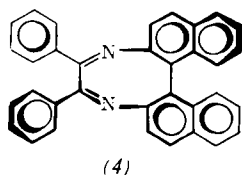
- [7] W. Metzger u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 527, 1 (1937).
 [8] A. R. Katritzky, M. R. Nesbit u. E. Höft, Tetrahedron Lett. 1968, 2028; 1967, 3041.
 [9] D. R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971).
 [10] H. W. Whitlock u. R. Hanauer, J. Org. Chem. 33, 2169 (1968).
 [11] H. Fischer u. H. Orth: Die Chemie des Pyrrols. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, Bd. I, S. 57.
 [12] Siehe [11], dort S. 158.
 [13] Colortran Wolfram-Halogen-Quarzlampe, Berkey-Colortran Inc., 120 V, 1000 W Nr. B-5-32, mit 50 V betrieben.
 [14] S. T. Reid, Advan. Heterocycl. Chem. 11, (1970); K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 255.
 [15] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck u. K.-H. Schulte-Elte, Tetrahedron 23, 2583 (1967).
 [16] Direkte Belichtung von 2,5-Dimethylfuran-endo-peroxid in Methanol ergab 5-Methoxy-5-methylfuran-2-on; C. S. Foote u. H. Kane, unveröffentlicht.
 [17] R. Hiatt, Intra-Sci. Chem. Rep. 5, 163 (1971).

Infrarot-Rotationsdispersion (IRD)^[**]

Von Bernhard Schrader und E. H. Korte^[*]

Nach der Theorie der Rotationsdispersion^[1] ist zu erwarten, daß im Infrarot-Bereich Anomalien der optischen Drehung durch Molekülschwingungen auftreten können. Die Amplitude der Anomalien ist umgekehrt proportional der Masse der an dem Übergang beteiligten Teilchen. Man kann daher für Molekülschwingungen nur Effekte erwarten, die ungefähr um vier Größenordnungen kleiner sind als bei elektronischen Übergängen. Außerdem haben die verfügbaren Elemente eines IR-Spektral-Polarimeters (Nernststift, Polarisator, Thermolement) ungünstigere Eigenschaften als die entsprechenden Elemente eines UV-Geräts. Die Suche nach Anomalien im IR war so bisher ohne Erfolg geblieben^[2].

Frühere Messungen der Rotationsdispersion von Molekülen erfaßten nur das nahe Infrarot bis hinunter zu 2500 cm⁻¹. Im Bereich der Gerüstschwingungen sind jedoch die größten und aussagekräftigsten Effekte zu erwarten. Unsere Untersuchungen in diesem Spektralbereich mit einem Einstrahl-Spektralpolarimeter^[3] mit einer Empfindlichkeit von 0.01° (bei 1000 cm⁻¹, 2 cm⁻¹ Spaltbreite und 60% Absorption) an beiden Antipoden von Carvon (1), α -Pinen (2), Phenyläthylamin (3) und



2,3-Diphenyl-dinaphtho[2,1-e; 1,2-g]-[1,4]-diazocin^[4] (4) zeigten jedoch außer der normalen Abnahme des Drehwertes mit der Wellenzahl keine meßbaren Anomalien.

[*] Prof. Dr. B. Schrader
 Abteilung für Theoretische Organische Chemie der Universität
 46 Dortmund, Postfach 500
 Dipl.-Phys. E. H. Korte
 Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
 46 Dortmund, Postfach 778

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Fräulein Dr. E. Steigner, Frankfurt, für Beiträge.

Hingegen treten Anomalien auf, wenn man die Moleküle (1)–(4) in einem nematischen flüssigen Kristall löst. Diese optisch inaktive Mesophase wird durch Zugabe geringer Mengen chiraler Moleküle in die optisch aktive cholesterische Phase umgewandelt^[5]. Wir haben gefunden, daß eine Lösung von 2 Mol-% d-Carvon in Licristal® (5) (eutektisches Gemisch der isomeren *N*-Oxide des *p*-Methoxy-*p*'-n-butylazobenzols) in einer Schichtdicke von 13 μ m zwischen NaCl-Fenstern den in Abbildung 1a gezeigten Verlauf der Rotationsdispersion mit Anomalien der unerwartet großen Amplitude von ca. 7000 grad/mm ergibt. Eine entsprechende Kurve umgekehrter Polarität wird durch eine Lösung von l-Carvon verursacht. Lösungen von (2), (3) sowie (4)

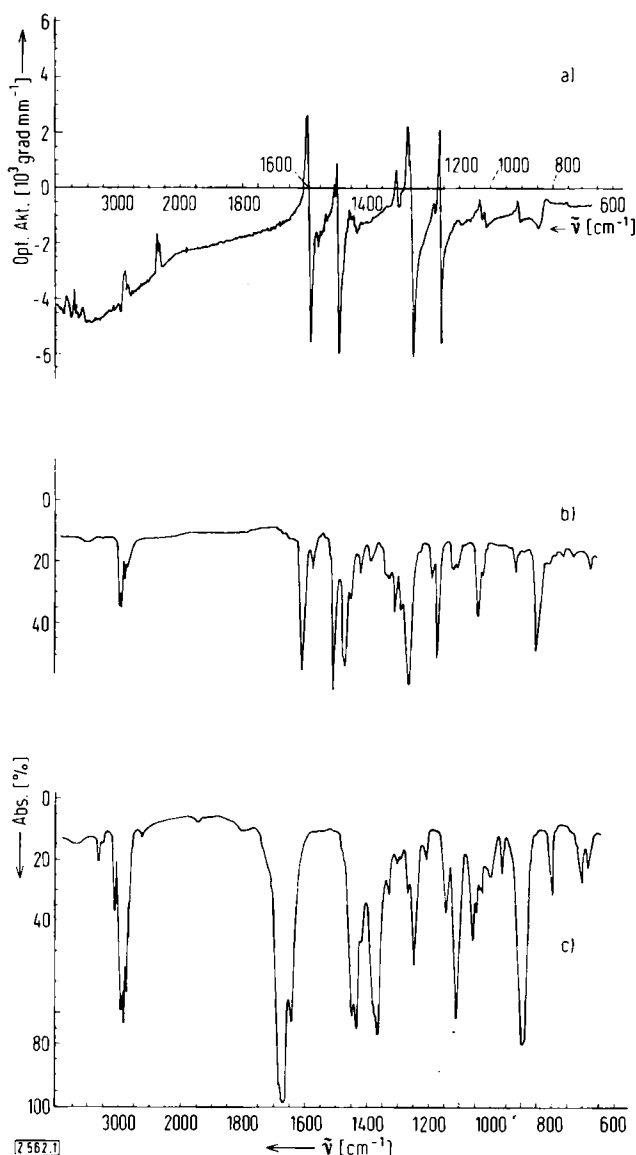


Abb. 1. a) IRD-Kurve von 2 Mol-% d-Carvon (1) in Licristal® (5), Schichtdicke 13 μ m, NaCl-Fenster; b) IR-Absorptionsspektrum zu a); c) IR-Absorptionsspektrum von d-Carvon (1), Schichtdicke 50 μ m.

in (5) zeigen Kurven mit Anomalien bei gleichen Frequenzen, jedoch von unterschiedlicher Größe und Gestalt. Lösungen von (1)–(4) in einem Gemisch von *N*-(*p*-Methoxybenzyliden)- und *N*-(*p*-Äthoxybenzyliden)-*p*-n-