

keitskonstante k . Die langwelligen Absorptionsmaxima von (3) zeigen auffallend starke Hypsochromie (Tabelle 1), ein Hinweis dafür, daß ein intramolekularer Ladungsübergang – wie er bei den vinylogenen Pyridinium-cyclopentadieniden beobachtet wird^[8] – die Farbe der Betaine (3) hervorruft. Die Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierung (3a) → (4a) betragen in Benzol: $\Delta G^\ddagger = 6.3$ kcal/mol, $E_A = 15.9$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -32$ cal K⁻¹ mol⁻¹ (UV-spektroskopisch bestimmt).

Auch die durch Hydrierung von (4) zugänglichen 1,2,3,8a-Tetrahydroindolizine sind – wenn auch in geringerem Maße als (4) – photochrom^[9].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (4c): Zu einer Suspension von 1.47 g (4.80 mmol) Spiro[cyclopropen-1,9'-fluoren]-2,3-dicarbonsäuredimethylester in 40 ml wasserfreiem Diethylether werden unter Rühren bei Raumtemperatur und Lichtausschluß 0.52 g (4.80 mmol) 4-Methoxypyridin gegeben. Nach 24 h wird ein Teil des Solvens abgezogen, wobei sich unter Abkühlung der Lösung hellgelbe Kristalle abzuscheiden beginnen, die abgesaugt und mit vorgekühltem Ether nachgewaschen werden; Ausbeute 1.74 g. IR: 1740 und 1700 (C=O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.10$ (s, 3H, OCH₃), 3.27, 4.00 (s, je 3H, CO₂CH₃), 3.35 (mc, 8-H), 5.08 (dd, $J_{6,5} = 8$ Hz, 6-H), 5.63 (s, 8a-H), 6.49 (d, $J_{5,6} = 8$ Hz, 5-H), 7.3–7.9 (8 arom. H); MS: $m/e = 415$ (M⁺), 356 (M⁺ – CO₂CH₃).

Eingegangen am 27. August 1979 [Z 342]

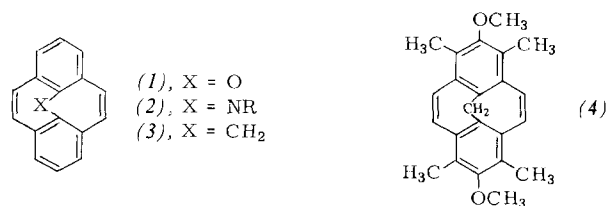
- [1] G. H. Brown in: Photochromism. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [2] T. Laird, Chem. Ind. (London) 1978, 186.
- [3] K.-H. Knauer, R. Gleiter, Angew. Chem. 89, 116 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 113 (1977).
- [4] H. Dürr, B. Ruge, Angew. Chem. 84, 215 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 225 (1972); L. Schrader, Chem. Ber. 104, 941 (1971); G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667; H. Reimlinger, Chem. Ber. 100, 3097 (1967).
- [5] Bei Verkürzung des Chromophors durch Benzoanellierung entstehen farblose 1,8a-Dihydroindolizine; vgl. λ_{\max} von (4h) und (4j).
- [6] M. L. Deem, Synthesis 1972, 675.
- [7] E. Pohjola, Tetrahedron Lett. 1972, 2585; N. S. Basketter, A. O. Plunkett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 594; E. Winterfeldt, Chem. Ber. 98, 3537 (1965).
- [8] E. M. Kosower, B. G. Ramsey, J. Am. Chem. Soc. 81, 856 (1959).
- [9] H. Dürr, K.-D. Zils, G. Hauck, noch unveröffentlicht.

8,16-Methano[2.2]metacyclophan-1,9-dien; ein Valenzisomer von 10b,10c-Methano-cis-10b,10c-dihydropyren^[**]

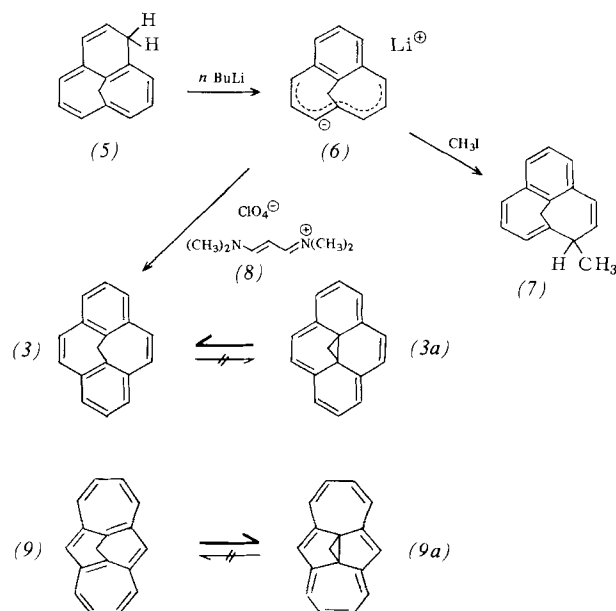
Von Kazuhiro Nakasuji, Masanori Katada und Ichiro Murata^[*]

trans-10b,10c-Dihydropyrene und ihre Photoisomerisierung zu den valenzisomeren Metacyclophanen sind viel beachtet worden^[2]. Im System *cis*-10b,10c-Dihydropyrene/Metacyclophane waren dagegen nur die überbrückten und/oder hochsubstituierten Derivate (1)^[3a], (2)^[3b] und (4)^[3c] bekannt. Wir berichten über die Synthese des methano-über-

brückten [2.2]Metacyclophan-1,9-diens (3), eines Valenzisomers von 10b,10c-Methano-*cis*-10b,10c-dihydropyren (3a).



10,11-Homophenalen (5) reagiert leicht mit *n*-Butyllithium/Methyliodid über das Anion (6) zum methylierten Kohlenwasserstoff (7)^[1]. Demnach konnte erwartet werden, daß sich an (5) in Analogie zur Bildung von Pyren aus Phenalen nach Jutz^[4] ein sechsgliedriger Ring anellieren läßt. Dies war in der Tat der Fall. Durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium zu einer Lösung von (5) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid entstand eine tiefgrüne Lösung des Anions (6), die bei –55 °C mit Dimethyl(3-dimethylaminopropenyliden)ammoniumperchlorat (8)^[5] umgesetzt wurde (0.5 h). Das erhaltene Fulven wurde nicht isoliert, sondern nach Austausch des Solvens gegen Chinolin durch 12 h Erhitzen auf 170 °C zu (3) cyclisiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Al₂O₃, Hexan) wurden 35% (3) als farblose Nadeln vom Fp = 140 °C (geschlossene Kapillare) erhalten^[6]. Die Strukturzuordnung wird durch das ¹H-NMR-Spektrum gestützt [$\delta = 2.53$ (2H), 7.29 (4H), 6.83 (A-Teil eines AB₂-Systems), 7.30 (B-Teil, $J_{AB} = 8.7$ Hz)]. Das UV-Spektrum ist den Spektren von (1)^[3a] und (2)^[3b] sehr ähnlich [λ_{\max} (Cyclohexan) = 223 ($\epsilon = 28\,800$), 236 (27 400), 246 (28 200), 305 nm (14 700)]. Im Massenspektrum [$m/e = 216$ (M⁺, 100%), 215 (M⁺ – H, 75%)] ist (sehr schwach) auch die Abspaltung der Methanobrücke zu erkennen [$m/e = 202$ (M⁺ – CH₂, 3%)]. Aus allen diesen Spektraldaten geht hervor, daß von den Valenzisomeren (3) und (3a) bei Raumtemperatur nur das Metacyclophan (3) existiert.



Im Gegensatz zu (3) liegt der von Vogel synthetisierte isomere Kohlenwasserstoff nur als Cyclopropandiylden[14]anulen (9a) mit 14 π -Perimeter und nicht als Cyclophan (9) vor^[7].

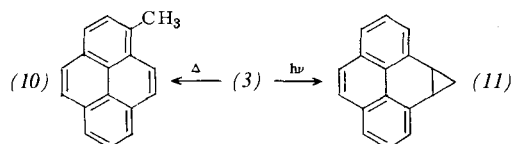
Beim Erhitzen im Quarzrohr (500 °C/4 Torr/0.5 h) wandelt sich (3) quantitativ in 1-Methylpyren (10) um, farblose

[*] Dr. K. Nakasuji, M. Katada, Prof. Dr. I. Murata [⁺]
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Chemie des Phenalenium-Systems, 28. Mitteilung. – 27. Mitteilung: [1].

Plättchen, $F_p = 66-68^\circ\text{C}^{[8]}$ (durch Vergleich mit authentischer Probe identifiziert^[4,9]). (4) ergibt dagegen bei der Pyrolyse unter Abspaltung der Methanobrücke das hexasubstituierte Pyren^[3e]. Versuche zur Photoisomerisierung von (3) zu (3a) waren erfolglos. Durch Bestrahlung einer Lösung von (3) in Cyclohexan (6 W-Niederdruck-Quecksilberlampe, $\text{N}_2/2$ h) wurde (3) jedoch quantitativ in 4,5-Cyclopropano-4,5-dihydropyren (11)^[10] umgewandelt (durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert).



Das Metacyclophanderivat (3) lagert sich demnach bei Raumtemperatur nicht in das Dihydropyrenderivat (3a) um. Thermische und photochemische Isomerisierungen von (3) lassen sich jedoch am besten erklären, wenn man (3a) als Zwischenstufe postuliert.

Eingegangen am 26. April 1978
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 344]

- [1] K. Nakasuji, M. Katada, I. Murata, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2515.
- [2] Übersicht: V. Boekelheide in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata: *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*. Hirokawa Publ. Co., Tokyo 1973, Bd. 1, S. 47 ff.
- [3] a) B. A. Hess, Jr., A. S. Bailey, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2746 (1967); B. A. Hess, Jr., A. S. Bailey, B. Bartusek, V. Boekelheide, *ibid.* 91, 1665 (1969); b) B. A. Hess, Jr., V. Boekelheide, *ibid.* 97, 1672 (1969); c) H. B. Renfro, *ibid.* 90, 2199 (1968).
- [4] Ch. Jutz, R. Kirchlechner, H.-J. Seidel, *Chem. Ber.* 102, 2301 (1969).
- [5] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812.
- [6] Verbindung (3) ergab korrekte Elementaranalysenwerte.
- [7] E. Vogel, persönliche Mitteilung.
- [8] Wir danken Dr. K. Yamamoto für seine Hilfe bei der Pyrolyse von (3).
- [9] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 531, 1 (1937); L. K. Keefer, L. Wallcave, J. Loo, R. S. Peterson, *Anal. Chem.* 1971, 1411.
- [10] E. Müller, H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2673.

Synthese und Reaktionen von Diazoacetylchlorid - Nachweis des Diazoketens

Von Hans Jürgen Bestmann und Fouad M. Soliman^[*]

Die Umsetzung von Diazomethan (2) mit Säurechloriden zu Diazoketonen ist eine seit langem bekannte Standardreaktion^[1]. Erstaunlicherweise wurde jedoch noch niemals über die Umsetzung von Phosgen mit (2) berichtet.

Wir konnten bei der Reaktion von Phosgen (1) mit Diazomethan (2) im Molverhältnis 1:2 das bisher unbekannte Diazoacetylchlorid (3) (94%) neben Chloracetylchlorid (4) (2%) und 1,3-Dichloraceton (6) (4%) isolieren. Aus (3) bildet sich mit freierwerdendem HCl (4), das seinerseits mit (2) zu 1-Chlor-3-diazoaceton (5) reagiert, aus dem mit HCl (6) entsteht.

Bei der Reaktion von (1) mit (2) im Molverhältnis 1:4 erhält man neben (6) das Diazoketon (5). Führt man die gleiche Umsetzung in Gegenwart von Triethylamin durch (1:4:1), so entsteht nur (5).

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. F. Soliman ^[**]
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Alexander-von-Humboldt-Stendipendiat; ständige Adresse: National Research Center Dokki, Cairo (Ägypten)

(3) ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei $15^\circ\text{C}/0.5$ Torr siedet und sich unterhalb 0°C nur langsam zersetzt; IR: 2120 ($\text{CH}-\text{N}_2$), 1720 cm^{-1} (CO); MS: $m/e = 104/106$ (M^+), $76/78$ ($M^+ - \text{N}_2$), 69 ($M^+ - \text{Cl}$), 68 ($M^+ - \text{HCl}$) etc. Letzteres Fragment deutet auf die Entstehung von Diazoketen (10) in der Gasphase hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3) (in CCl_4) ist temperaturabhängig^[2]; es zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale bei $\delta = 5.2$ und 5.5 . Die Koaleszenztemperatur liegt bei 33°C .

(3) ist ein ausgezeichnetes Diazoacetylierungsreagens. Gibt man zu einer Lösung von (3) und $\text{X}-\text{H}$ (7) ($\text{X} = \text{R}-\text{O}$, $\text{R}-\text{S}$, $\text{R}-\text{NH}$) in aprotischen Lösungsmitteln eine tertiäre Base (Molverhältnis 1:1:1), so entsteht in hoher Ausbeute ein Diazoessigesterderivat (8); das Hydrochlorid fällt aus. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

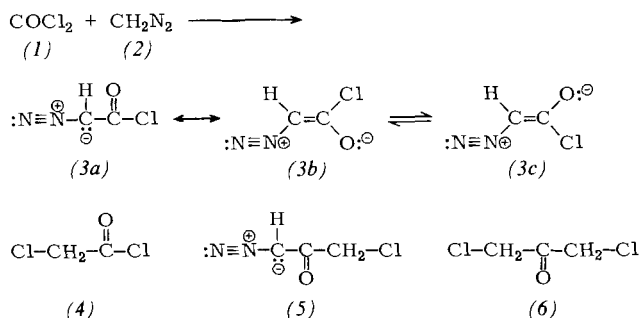
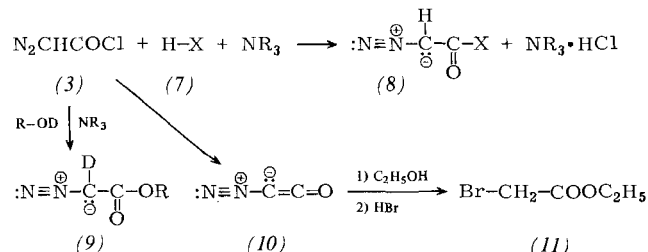


Tabelle 1. Diazoessigesterderivate (8) aus (3) und (7) mit Triethylamin in Ether; Phosphazine $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CHCOOR}$ (12) aus (8) und Triphenylphosphan.

	X	Ausb. [%]	(8) Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$] Fp [$^\circ\text{C}$]	(12) Fp [$^\circ\text{C}$]
a	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	90	40/0.01	129 (Zers.)
b	$p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$	92	94	125 (Zers.)
c	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}$	86	[a]	112 (Zers.)
d	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}$	94	140	

[a] Chromatographisch gereinigt, da sich (8c) bei der Destillation zersetzt.

Läßt man (3) mit einem deuterierten Alkohol $\text{R}-\text{OD}$ in Gegenwart einer tertiären Base reagieren, so findet man neben deuterierter Base zu einem Drittel die (8) entsprechende Verbindung (9) mit Deuterium. Ob dabei das lange gesuchte Diazoketen (10)^[3] durchlaufen wird, vermögen wir noch nicht zu entscheiden.



Wir konnten Diazoketen (10) wie folgt erzeugen und nachweisen: Zu einer siedenden Lösung von (3) in Ether, aus der das Lösungsmittel farblos überging, tropfte man bei einer Badtemperatur von 40°C eine etherische Lösung von Diaza-bicyclooctan. Sofort wurde das Destillat schwach gelb. Es wurde in einer Vorlage mit Ethanol aufgefangen. Nach Vertreiben des Ethers aus dem Destillat zeigte der Rückstand im IR-Spektrum bei 2100 cm^{-1} die für Diazoessigester (8), $\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$, typische Bande. Bei Zugabe von HBr zum Destillat wurde Stickstoff freigesetzt, und es ließ sich gaschromatographisch Bromessigester (11) nachweisen (Ausbeute