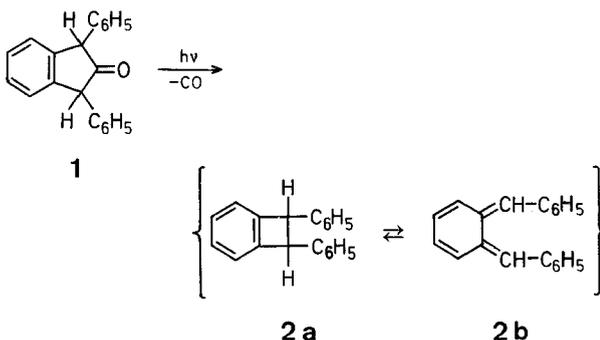


Zur Photochemie der „Ketocyclone“ – 1. Mitteilung. Photochemische Herstellung einer substituierten Phenyllessigsäure

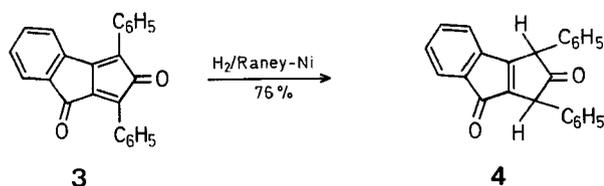
Walter RIED und Gottfried CLAUSS

Organisch-Chemisches Institut, Universität Frankfurt

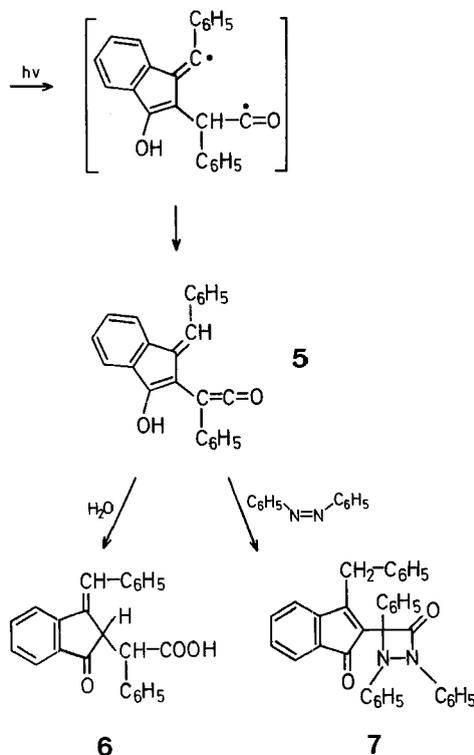
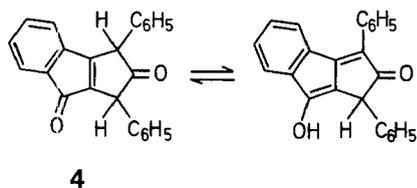
Wie Quinkert berichtet¹, entsteht bei der Photolyse von 1,3-Diphenyl-indanon-(2) (**1**) nahezu quantitativ unter Decarbonylierung Diphenylbenzocyclobuten (**2a**), das im Gleichgewicht mit einer offenen *o*-Chinodimethan-Form (**2b**) steht (Beweis durch Diels-Alder-Reaktion):



Wir haben das photochemische Verhalten einer ähnlichen Verbindung des 2,8-Dioxo-1,3-diphenyl-1,2,3,8-tetrahydro-<cyclopenta-[a]indens> (**4**) untersucht; Verbindung **4** wurde durch partielle Hydrierung von 2,8-Dioxo-1,3-diphenyl-2,8-dihydro-<cyclopenta-[a]inden>² (**3**; Indanocyclon) über Raney-Nickel in Essigsäure-äthylester erhalten:



Bei achtstündigem Belichten einer benzolischen Lösung der Verbindung **4** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe wird nur geringe Entwicklung von Kohlenmonoxid beobachtet, und es treten fünf neue Substanzen auf. Als Hauptprodukt fällt in 38,5%iger Ausbeute eine weiße Substanz an, die keine Eigenschaften eines Diens zeigt und der aufgrund ihres chemischen Verhaltens, der Analyse, des IR-, NMR- und Massen-Spektrums die Struktur **6**, 1-Oxo-2-(α -carboxybenzyl)-3-benzyliden-indan, zugeordnet werden kann. Die Bildung von **6** verläuft über ein Keten (**5**) als Zwischenstufe, das mit *cis*-Azobenzol als 4-Oxo-1,2,3-triphenyl-3-[1-oxo-3-benzyl-indenyl-(2)]-1,2-diazetid (**7**) abgefangen werden kann:



Die Aufklärung der Nebenprodukte und die Erweiterung auf andere Ketocyclone ist noch in Arbeit.

2-Phenyl-2-[1-oxo-3-benzyliden-indanyl-(2)]-essigsäure (6): 5 g (>0,01 Mol) 2,8-Dioxo-1,3-diphenyl-1,2,3,8-tetrahydro-<cyclopenta-[a]inden> (**4**) (mit 1 Mol Kristall-Chloroform) werden in 600 ml Benzol gelöst und unter Durchleiten von Stickstoff 8 Stunden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ, Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) bestrahlt. Nach der 1. Stunde gibt man 5 ml verdünnte Salzsäure zu³. Die ausfallende Säure **6** wird nach dem Ende der Belichtungszeit abfiltriert. Weitere Substanz **6** wird durch Chromatographie des eingedampften Filtrates an Kieselgel erhalten; Ausbeute: 1,5 g (38,5% d. Th., bezogen auf **4**); aus Benzol verfilzte, farblose Kristallnadeln, F: 226° (nicht korrigiert).

Die Substanz löst sich in Lauge und fällt beim Ansäuern wieder aus.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (354,4)	ber.	C 81,37	H 5,16	O 13,47
	gef.	81,34	5,12	13,54

IR-Spektrum (KBr): 3700–2800 cm^{-1} (Chelat-Topf); 1740 cm^{-1} (Säure-Carbonyl); 1690 cm^{-1} (Fünfring-Carbonyl).

NMR-Spektrum: 14 aromatische Protonen $\delta=7-8$ ppm; 1 Hydroxy-Proton $\delta=12,6$ ppm; 1 abgeschirmtes Vinyl-Proton, $\delta=3,9$ ppm; benachbarte tertiäre Protonen, die zu Dubletts aufspalten, $\delta=3,6$ ppm; 3,1 ppm; $j=4$ Hz.

Massenspektrum: Molekül-Peak bei $\frac{m}{e}=354$, Basis-Peak bei $\frac{m}{e}=219$.

¹ G. QUINKERT, J. Pure Appl. Chem. **9**, 607 (1964).

² W. RIED, D. FREITAG, Chem. Ber. **99**, 2675 (1966).

³ D. BORRMANN, *Umwandlung von Ketenen*, in: HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. MÜLLER, Bd. VII/4, S. 115f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.