

GÜNTHER MAIER

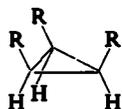
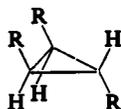
Über die von C. Paal und H. Schulze¹⁾ beschriebenen 1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

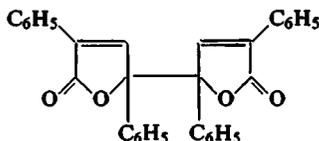
(Eingegangen am 3. August 1961)

Die als *cis*-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (I) beschriebene Verbindung erweist sich als das *trans*-Isomere II, die bisher als *trans*-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (II) bezeichnete Substanz als das Butenolid III. Das Kondensationsprodukt aus II und Hydrazin ist ein Derivat des Bis-aza-norcaradiens.

Nach Angaben der in der Überschrift genannten Autoren soll die Reaktion von ω -Jodacetophenon mit Natrium die beiden raumisomeren 1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropane I und II liefern, wobei dem niedriger schmelzenden Isomeren (Schmp. 215°) die *cis*-Konfiguration zugeschrieben wurde. Diese Zuordnung wurde übernommen, als diese Verbindung später auch auf anderem Wege dargestellt werden konnte²⁾.

I: R = CO-C₆H₅

II: R = CO-C₆H₅
 IV: R = CO₂H
 V: R = COCl
 VI: R = CONH₂
 VII: R = CN



III

vgl. „Anm. b. d. Korr.“
S. 615

Eigene Versuche, bei denen das *cis*-Isomere als Ausgangsprodukt für die Darstellung ähnlicher Cyclopropanderivate mit drei *cis*-ständigen Substituenten dienen sollte, zeigten aber, daß der Verbindung vom Schmp. 215° die *trans*-Konfiguration zukommen muß. Die höher schmelzende Verbindung (Schmp. 292°) ist ebenfalls nicht das *cis*-konfigurierte Isomere I, sondern das Butenolid III.

trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (IV), deren Konfiguration sicher bewiesen ist³⁾, konnte über das Tricarbonsäure-trichlorid V und anschließende Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in die Verbindung vom Schmp. 215° übergeführt werden. Der Misch-Schmp. und der Vergleich der IR- und UV-Spektren bewiesen die Identität mit einer nach PAAL und SCHULZE dargestellten Probe.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2425 [1903].

²⁾ a) C. GRUNDMANN, Liebigs Ann. Chem. 536, 29 [1938]; b) J. HARLEY-MASON, J. chem. Soc. [London] 1949, 518; c) F. KROLLPFEIFFER und H. HARTMANN, Chem. Ber. 83, 90 [1950]; d) M. SIEMIATYCKI und H. STRZELECKA, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 250, 3489 [1960].

³⁾ H. R. ING und W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 125, 1814 [1924].

Dagegen gab das aus dem Tricarbonsäure-triamid VI hergestellte Trinitril VII mit Phenylmagnesiumbromid kein definiertes Reaktionsprodukt⁴⁾.

Die Verbindung vom Schmp. 292°, die bei der Nacharbeitung der Methode von PAAL und SCHULZE nur in sehr geringer Ausbeute (0.4% d. Th.) gefunden wurde, konnte einfacher durch thermische Zersetzung von Diazoacetophenon in Xylol erhalten werden. Der Misch-Schmp., die IR- und die UV-Spektren zeigten, daß auf beiden Wegen das gleiche Produkt entsteht.

Daß bei der Thermolyse von Diazoacetophenon neben der Verbindung vom Schmp. 215° auch eine hochschmelzende Substanz gebildet wird, hat schon G. SCHROETER⁵⁾ gefunden. C. GRUNDMANN^{2a)} hat darauf hingewiesen, daß letztere mit dem *trans*-Isomeren von PAAL und SCHULZE identisch sein könnte.

Nach PAAL und SCHULZE sollen die höher- und die tieferschmelzende Verbindung mit Jodwasserstoffsäure das Naphthofuran-Derivat VIII, mit Hydrazin das Bis-azancaradien-Derivat IX geben.

Die Prüfung ergab, daß VIII und IX nur aus dem *trans*-Tribenzoyl-cyclopropan, dagegen nicht aus der hochschmelzenden Verbindung gebildet werden.

Letztere reagierte unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Hydrazin und lieferte bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure anstatt VIII β -Phenylnaphthalin. Damit war ziemlich sicher, daß die hochschmelzende Verbindung nicht das *cis*-Isomere I sein konnte. Zur Identifizierung wurde sie mit authentischem Butenolid III⁶⁾ verglichen. Der Misch-Schmp. gab keine Depression. Die IR- und UV-Spektren stimmten überein.

PAAL und SCHULZE scheinen bei den Umsetzungen ihres hochschmelzenden „Isomeren“ mit einem Gemisch von *trans*-Tribenzoyl-cyclopropan II und Butenolid III gearbeitet zu haben. III ist kürzlich bei der photolytischen⁷⁾, in allerjüngster Zeit auch bei der thermischen⁸⁾ Zersetzung von Diazoacetophenon in Benzonnitril gefunden worden. Da diese Reaktionen wahrscheinlich über das Benzoylcarben als Zwischenstufe verlaufen⁸⁾, wird die Annahme von PAAL und SCHULZE, daß auch die Reaktion von ω -Jodacetophenon mit Natrium über dieses Ketocarben verläuft, bestätigt. Die gleiche Zwischenstufe ist auch bei den unter²⁾ angeführten Reaktionen anzunehmen. Dagegen verläuft die Einwirkung von Natrium auf ω -Phenoxy-acetophenon nach einem anderen Mechanismus⁹⁾.

Das Kondensationsprodukt aus II und Hydrazin konnte mit konzentrierter Salzsäure quantitativ zum 3.6-Diphenyl-4-phenacyl-pyridazin (X) isomerisiert werden. Schmp., IR- und UV-Spektrum des Umlagerungsprodukts stimmten mit den für X angegebenen⁹⁾ überein.

⁴⁾ G. ERRERA und F. PERCIABOSCO, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3704 [1901], beschreiben ein Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trinitril unbekannter Konfiguration. Der Schmp. (188–189°) läßt vermuten, daß es mit dem hier beschriebenen Trinitril VII (Schmp. 190°) identisch ist.

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 2743 [1916].

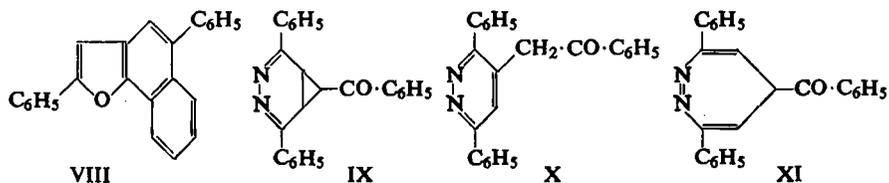
⁶⁾ a) R. ANSCHÜTZ und W. F. MONTFORT, Liebigs Ann. Chem. 284, 1 [1895]; b) R. PUMMERER und E. BUCHTA, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1005 [1936].

⁷⁾ K. B. WIBERG und T. W. HUTTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 [1954].

⁸⁾ R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH und H. J. STURM, Angew. Chem. 73, 368 [1961].

⁹⁾ P. YATES, D. G. FARNUM und G. H. STOUT, J. Amer. chem. Soc. 80, 196 [1958].

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus, der z. B. für die Umlagerung von Benzo-norcaradien-carbonsäure zu Naphthyl-(1)-essigsäure formuliert wurde^{10a)}.



Das NMR-Spektrum des primären Kondensationsproduktes zeigt die Phenylgruppen bei 1.8 bzw. 2.4 ppm¹¹⁾. Daneben weist es ein Dublettsignal bei 6.53 ppm (2 Protonen) und ein Triplettssignal bei 7.57 ppm (1 Proton) auf.

Diese Aufspaltung ist nur mit den Strukturen IX und XI zu vereinbaren. Siebenring-Strukturen mit anderer Verteilung der Doppelbindungen als in XI sind damit ausgeschlossen. Das Dublettsignal liegt einerseits für Protonen an einem Dreiring sehr niedrig, andererseits für Vinylprotonen außerordentlich hoch. Einen starken Hinweis dafür, daß das Signal bei 6.53 ppm den Dreiringprotonen in IX zuzuordnen ist, gibt das Spektrum des *trans*-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (II). Dieses zeigt, zusätzlich zu den Phenylgruppen bei 1.9 bzw. 2.3 ppm, ein Triplett bei 5.67 ppm und ein Dublett bei 6.14 ppm. Das Triplettssignal hat die halbe Intensität des Dublettsignals. Die Lage dieser beiden Signale zeigt den stark erniedrigenden Einfluß der Benzoylgruppen auf die Dreiringprotonen. Der gleiche Effekt ist aber auch von den C=N-Doppelbindungen zu erwarten.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) des Kondensationsproduktes hat außer den für die Benzoylgruppe und die Phenylgruppen zu erwartenden Banden (1665, 1600, 1580, 1500, 1450/cm) eine Bande bei 1540/cm, welche der C=N-Valenzschwingung der phenylsubstituierten cyclischen Azingruppierung zugeordnet werden kann. 3.7-Diphenyl-1.2-diaza-cycloheptadien-(2.7)^{12a)} und 3.8-Diphenyl-1.2-diaza-cyclooctadien-(2.8)^{12b)} haben entsprechende Banden bei 1560/cm.

Die UV-Spektren dieser beiden cyclischen Azine haben Absorptionsmaxima zwischen 260 und 270 m μ ¹²⁾. Das Kondensationsprodukt dagegen absorbiert im UV-Gebiet bei 252 m μ (in Methanol, log ϵ = 4.37) und 319.5 m μ (log ϵ = 4.28). Trotz der gelben Farbe zeigt die Verbindung kein ausgeprägtes Maximum im sichtbaren Bereich. Die gelbe Farbe ließe sich leichter mit der monocyclischen Struktur XI vereinbaren. Unter der Voraussetzung, daß IX die richtige Konstitution ist, muß der Dreiring für die längerwellige Absorption verantwortlich sein.

Daß das Kondensationsprodukt die bicyclische Struktur IX haben soll, ist zunächst wenig glaubhaft. Das Norcaradien selbst und die meisten seiner Substitutionsprodukte liegen in der monocyclischen Cycloheptatrien-Form vor¹³⁾. Das gleiche gilt für die Derivate des Aza-cycloheptatriens¹⁰⁾.

10) a) R. HUISGEN und M. APPL, Chem. Ber. 91, 12 [1958]; b) R. HUISGEN, D. VOSSUS und M. APPL, Chem. Ber. 91, 1 [1958].

11) τ -Werte nach G. v. D. TIERS, J. physic. Chem. 62, 1151 [1958].

12) a) C. G. OVERBERGER und J. J. MONAGLE, J. Amer. chem. Soc. 78, 4470 [1956]; b) C. G. OVERBERGER und I. TASHLICK, J. Amer. chem. Soc. 81, 217 [1959].

13) Lit.-Zusammenfassung über das Norcaradienproblem siehe z. B. bei J. SCHREIBER, W. LEINGRUBER, M. PESARO, P. SCHUDEL, T. THRELFALL und E. ESCHENMOSER, Helv. chim. Acta 44, 540 [1961].

Die glatt verlaufende Umlagerung zu dem Pyridazin-Derivat X, das IR- und das NMR-Spektrum sprechen aber eindeutig für Formel IX. Dabei ist die Benzoylgruppe *trans*-ständig zu dem am Dreiring ankondensierten heterocyclischen Sechsering anzunehmen.

Herrn Prof. Dr. R. CRIGEE danke ich für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit. Für die Aufnahme der NMR-Spektren bin ich Herrn Dr. W. BRÜGEL und Mitarbeiter, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-dimethyl-monoäthylester: 0.1 Mol Diazoessigsäure-äthylester wurde mit der äquimolekularen Menge Fumarsäure-dimethylester gemäß der Vorschrift zur Darstellung des Trimethylesters¹⁴⁾ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt war ein farbloses Öl. Sdp._{0.04} 92°. Ausb. 7.6 g (33% d. Th.).

C₁₀H₁₄O₆ (230.2) Ber. C 52.17 H 6.13 O 41.70 Gef. C 51.8 H 6.3 O 41.7

Der Ester wurde mit alkoholischer Kalilauge zur *trans*-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (IV) vom Schmp. 220° verseift.

trans-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (II): Das *trans*-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trichlorid (V) wurde, wie beschrieben¹⁵⁾, durch Umsetzung der Tricarbonsäure IV mit PCl₅ dargestellt. Aus 1.74 g Tricarbonsäure wurden 800 mg einer Fraktion vom Sdp._{0.3} 90° erhalten (35% d. Th.). Diese Fraktion wurde sofort in 10 ccm Benzol gelöst und zu einer Lösung von 2 g AlCl₃ in 20 ccm Benzol gegeben. Das rote Reaktionsgemisch wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht und anschließend 10 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, der gebildete Niederschlag abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Aus der benzolischen Schicht konnte weitere Substanz gewonnen werden. Feine Nadeln, Schmp. 215° Ausb. 330 mg (24% d. Th.).

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt eine breite Carbonylbande bei 1670/cm. Im UV-Gebiet liegt das Maximum (in Chloroform) bei 253 m μ (log ϵ = 4.59).

trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trinitril (VII): 6.9 g Dimethyl-monoäthylester wurden analog dem Triäthylester¹⁵⁾ in das *trans*-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triamid (VI) übergeführt. Spröde, farblose Kristalle. Ausb. 2.10 g (41% d. Th.). Schmp. 265–268° (Zers. unter Gasentwicklung).

C₆H₉N₃O₃ (171.1) Ber. C 42.10 H 5.30 N 24.55 O 28.05
Gef. C 42.0 H 5.5 N 24.5 O 28.2

2.56 g Triamid VI wurden in 100 ccm Pyridin auf 100° erhitzt und unter Rühren 20 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in mehreren Portionen zugefügt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde noch 3 Std. bei dieser Temp. gerührt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt dreimal mit je 200 ccm Äther ausgekocht. Der feste, braune Rückstand wurde zweimal mit 200 ccm Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterextrakte wurden durch eine Al₂O₃-Säule filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Glitzernde Blättchen. Schmp. 190°. Ausb. 1.05 g (60% d. Th.).

C₆H₃N₃ (117.1) Ber. C 61.53 H 2.58 N 35.88 Gef. C 61.1 H 2.7 N 36.1

Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) findet sich eine starke Nitrilbande bei 2265/cm.

¹⁴⁾ E. BUCHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2637 [1888].

¹⁵⁾ H. A. HOFFMANN und A. BURGER, J. Amer. chem. Soc. 74, 5485 [1952].

Butenolid III: Die Zersetzung des *Diazoacetophenons* wurde nach der Vorschrift von G. SCHROETER⁵⁾ durchgeführt. Die Ausbeuten an *Butenolid III* und *trans*-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan (II) waren auch unter dem Anschein nach gleichen Reaktionsbedingungen nicht konstant.

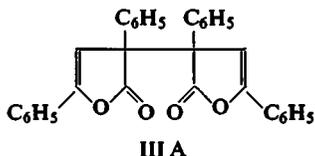
Das *Butenolid* hat die Carbonylbande im IR-Spektrum (KBr-Preßling) bei 1760/cm. Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum (in Chloroform) bei 282 m μ (log ϵ = 4.38).

β -Phenylnaphthalin: 260 mg *Butenolid III* wurden mit 2 ccm *Jodwasserstoffsäure* ($d = 1.70$) und 20 mg rotem Phosphor 2 Stdn. in einem Bombenrohr auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde mit Natriumhydrogensulfid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein braunes Öl, das nach längerer Zeit zu schmierigen Kristallhäufchen erstarrte. Diese wurden auf Ton getrocknet, in Pentan durch eine Al₂O₃-Säule filtriert und nach dem Abdampfen des Pentans i. Hochvak. sublimiert. Farblose Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 102°. Ausb. 60 mg (40% d. Th.).

Die Identifizierung mit authentischem *β -Phenylnaphthalin*¹⁶⁾ erfolgte durch Misch-Schmp. und Vergleich der IR- und UV-Spektren.

3.6-Diphenyl-4-phenacyl-pyridazin (X): 88 mg des Kondensationsproduktes aus II und *Hydrazin* wurden in 10 ccm Eisessig gelöst. Bei der Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure entstand kurzfristig eine orange Färbung. Nach 1stdg. Rühren bei 100° wurde auf 100 ccm Wasser gegossen, der gebildete Niederschlag in Äther aufgenommen, die schwach gelb gefärbte äther. Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben 85 mg (98% d. Th.) lange, fast farblose Nadeln vom Schmp. 150–153° zurück. Umkristallisation aus Methanol brachte den Schmp. auf 155–156°.

Anm. b. d. Korr.: Die im Manuskript für das *Butenolid* angegebene Struktur IIIA wurde zugunsten von III verbessert. Inzwischen haben nämlich H. H. WASSERMAN, R. M. WATERS und J. E. McKEON, *Chem. and Ind.* 1961, 1795, und unabhängig davon P. YATES und T. J. CLARK, *Tetrahedron Letters* [London] 13, 435 [1961], gezeigt, daß Struktur III wesentlich



besser mit den chemischen und spektroskopischen Eigenschaften des *Butenolids* übereinstimmt als die von PUMMERER und BUCHTA^{6b)} vorgeschlagene Struktur IIIA. Eine dritte Formel, die in der Literatur diskutiert und neuerdings von H. STRZELECKA und M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 252, 3821 [1961], übernommen worden war, bedarf derselben Korrektur.

¹⁶⁾ D. H. HEY und S. E. LAWTON, *J. chem. Soc.* [London] 1940, 374.