

Wolfgang Kirmse und Hilmar Dietrich

Reaktionen des 2-Allyloxy-phenyldiazomethans

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 10. März 1967)

Belichtung von 2-Allyloxy-phenyldiazomethan (**2**) ergibt **3** (Produkt einer intramolekularen Einschlebung) und **4** (Produkt einer intramolekularen Addition) im Verhältnis 2,5 : 1. Im Dunkeln geht **2** in das Pyrazolin **5** über, dessen Zersetzung ausschließlich **4** liefert. Bei Belichtung von **2** in Äthanol entsteht hauptsächlich der Äther **9** neben wenig **3** und **4**.

In früheren Arbeiten konnten wir durch Photolyse von ω -Diazo-alkenen¹⁾ oder von Diazoessigsäure-allylester²⁾ keine intramolekulare Carben-Addition erreichen. Nur bei kupfer(salz)-katalysierter Zersetzung der Diazoverbindungen kam es zur Bildung von Bicyclen. Ein ähnliches Bild bieten die Untersuchungen anderer Arbeitskreise über ungesättigte Diazoketone³⁾.

Wir wählten daher im 2-Allyloxy-phenyldiazomethan (**2**) ein Ausgangsmaterial, das besonders günstige Voraussetzungen für eine intramolekulare Addition bietet:

a) Konkurrierende Reaktionen mit der 2-, 3- und 4-Stellung des Carbens sind nicht zu erwarten.

b) Arylcarbene zeigen geringe Neigung zu Einschlebungreaktionen und hohe Selektivität⁴⁾.

c) Carben-Kohlenstoff und Doppelbindung können bei **2** leicht in eine zur Addition geeignete räumliche Lage gebracht werden.

Die Verknüpfung der ungesättigten Seitenkette mit dem Benzolkern über Sauerstoff hat präparative Gründe. Wir erhielten **2** zunächst aus dem *p*-Toluolsulfonylhydrazon des 2-Allyloxy-benzaldehyds (**1**) durch alkalische Spaltung bei 40–50°. Belichtung derart dargestellter Lösungen von **2** in *n*-Pentan, Äther oder Tetrahydrofuran ergab wechselnde Mengen zweier isomerer Reaktionsprodukte der Bruttoformel C₁₀H₁₀O.

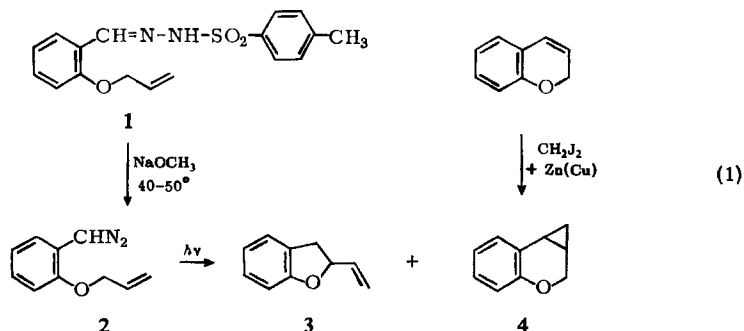
¹⁾ W. Kirmse und D. Graßmann, Chem. Ber. **99**, 1746 (1966).

²⁾ W. Kirmse und H. Dietrich, Chem. Ber. **98**, 4027 (1965).

³⁾ Vgl. Lit. in l. c.²⁾; ferner: W. v. E. Doering, E. T. Fossel und R. L. Kaye, Tetrahedron [London] **21**, 25 (1965); V. Ioan, M. Popovici, E. Mosanu, M. Elian und C. D. Nenitzescu, Rev. roum. Chim. **10**, 185 (1965), C. A. **63**, 4181 (1965); D. Becker und H. J. E. Loewenthal, Chem. Commun. [London] **1965**, 149, C. A. **63**, 1713 (1965); P. K. Freeman und D. G. Kuper, Chem. and Ind. **1965**, 424; J. Meinwald und G. H. Wahl jr., Chem. and Ind. **1965**, 425; A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams und J. B. DiGiorgio, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1613, 1615 (1965); V. Ioan, M. Popovici und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3383; H. O. House, S. G. Boots und V. K. Jones, J. org. Chemistry **30**, 2519 (1965).

⁴⁾ J. Hine, Divalent Carbon, S. 114, 115, Ronald Press Co., New York 1964; W. Kirmse, Carbene Chemistry, S. 84–87, Academic Press Inc., New York 1964.

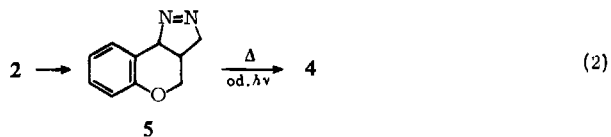
Sie wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt und entsprechen, wie im folgenden gezeigt wird, den Strukturen **3** und **4**.



Das NMR-Spektrum von **3** (Abbild. 1, S. 2717) weist auf eine Vinylgruppe hin (Multipletts bei 4.8–5.5 ppm und 5.7–6.3 ppm). Durch Hydrierung mit Adams-Katalysator in Äther ging **3** in 2-Äthyl-2.3-dihydro-benzofuran (**7**) über, das mit einer authentischen Probe in allen Eigenschaften übereinstimmte.

Im NMR-Spektrum von **4** (Abbild. 2, S. 2717) findet man keine Signale olefinischer Protonen; ein Multiplett bei 0.7–1.1 ppm weist auf einen Cyclopropanring hin. **4** wurde aus 2*H*-1-Benzopyran, Methylenjodid und verkupferten Zink nach der Methode von *Simmons* und *Smith*⁵⁾ dargestellt. Beide Präparate stimmten in allen Eigenschaften überein.

Bei längerem Aufbewahren im Dunkeln entfärbten sich die Lösungen von **2** ohne Stickstoffentwicklung. Wir konnten aus solchen Ansätzen ein farbloses Isomeres von **2** isolieren, dem sehr wahrscheinlich die Pyrazolinstruktur **5** zukommt. Die Verbindung zeigt ein Maximum der UV-Absorption bei 327 m μ und eine IR-Bande bei 1540/cm, in guter Übereinstimmung mit bekannten Δ^1 -Pyrazolinen^{6–8)}. Das NMR-Spektrum (Abbild. 3, S. 2718) ist mit der Struktur **5** vereinbar, bietet aber keinen eindeutigen Beweis. **5** geht bei der Pyrolyse zu 80%, bei der Photolyse nahezu vollständig in **4** über. **3** entsteht bei der Zersetzung von **5** nicht.



Bereits bei der Darstellung von **2** aus **1** dürften sich erhebliche Mengen an **5** bilden; bei der Photolyse solcher Lösungen entsteht **4** nicht (nur) aus **2** durch intramolekulare Carben-Addition, sondern (auch) aus **5**. Um zu klären, in welchem Verhältnis **3** und **4** direkt aus **2** hervorgehen, haben wir folgende Versuche durchgeführt:

⁵⁾ H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959); E. P. Blanchard und H. E. Simmons, ebenda **86**, 1337 (1964); H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, ebenda **86**, 1347 (1964).

⁶⁾ C. G. Overberger, N. Weinshenker und J. P. Anselme, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5364 (1964).

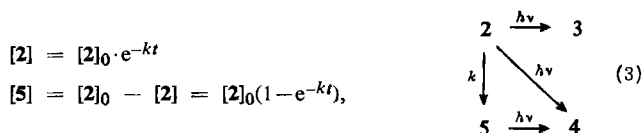
⁷⁾ H. Paul, I. Lange und A. Kausmann, Chem. Ber. **98**, 1789 (1965).

⁸⁾ R. J. Crawford, R. J. Dummel und A. Miskra, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3023 (1965).

1) Das Natriumsalz von **1** wurde in Diglykoldimethyläther belichtet. Hierbei wird die Diazoverbindung **2** durch Photolyse erzeugt und sogleich zerstört⁸⁾. Die Bildung von **5** sollte weitgehend zurückgedrängt werden. Bei dieser Arbeitsweise entstanden **3** und **4** im Verhältnis 2.5 : 1.

2) Während die Darstellung von **2** aus **1** Temperaturen von 40–50° erforderte, ließ sich **2** aus *N*-Nitroso-*N*-[2-allyloxy-phenyl]-harnstoff unter Eiskühlung erhalten. Die Umwandlung von **2** in **5** verläuft unter diesen Bedingungen nur langsam. Derart dargestellten Lösungen von **2** in Pentan wurden in Abständen von 2 Stdn. Proben entnommen und ausbelichtet. Das Produktverhältnis **3** : **4** nahm mit der Zeit stetig ab; Extrapolation auf den Zeitpunkt der Darstellung ergab **3** : **4** = 2.5 ± 0.1.

Quantitativ lassen sich diese Versuche nach Gl. (3) auswerten. **2** geht in einer unimolekularen Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k in **5** über. Diese Umsetzung ist bei tiefer Temperatur langsam im Vergleich zur Photolyse von **2** und **5**, so daß die Bildung von **5** während der Belichtung vernachlässigt werden kann. **2** geht zu einem Bruchteil α in **3** und zu einem Bruchteil $1 - \alpha$ in **4** über; **5** liefert quantitativ **4**. Zur Zeit t sind die Konzentrationen von **2** und **5**:



und das Produktverhältnis beträgt

$$\frac{[4]}{[3]} = \frac{(1 - \alpha)[2] + [5]}{\alpha [2]} = \frac{(1 - \alpha)e^{-kt} + 1 - e^{-kt}}{\alpha \cdot e^{-kt}} = \frac{1}{\alpha} \cdot e^{kt} - 1$$

Durch Auswertung von zwei Meßreihen fanden wir $\alpha = 0.72 \pm 0.02$ und $k = 3.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (2–3°). Kinetische Messungen der Umwandlung von **2** in **5** bei 20–40° ergaben $k = 106.47 \cdot \exp\left(-\frac{15000}{RT}\right)$; $\Delta H^\ddagger = 14.5 \pm 0.5 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S^\ddagger_{25^\circ} = -31 \pm 3 \text{ cal/grad} \cdot \text{Mol}$. Wie bei einer intramolekularen Cycloaddition zu erwarten, ist die Aktivierungsentropie stark negativ. Für eine Reaktionstemperatur von 2–3° folgt aus diesen Daten $k = 3.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. Die gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Photolyseversuche zeigt, daß Gl. (3) das System vollständig beschreibt.

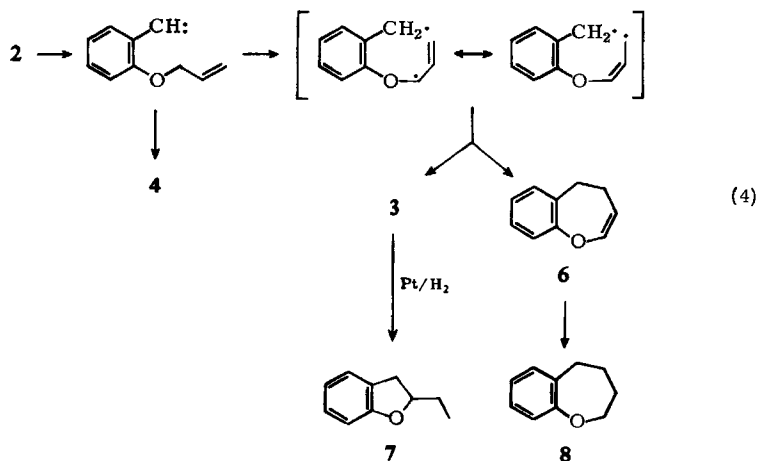
Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, erfolgt bei Belichtung von **2** tatsächlich eine intramolekulare Carben-Addition zu **4**, wenn auch die C–H-Einschiebung zu **3** den Vorrang hat.

Arylcarbene liegen im Grundzustand als Triplets vor⁴⁾. Ihre Additionen an Olefine sind nicht völlig stereospezifisch⁴⁾. Die Stereospezifität des Fluorenylidens nimmt mit wachsender Verweilzeit (zunehmender Verdünnung durch ein inertes Lösungsmittel) ab⁹⁾.

Auch für die Reaktionen des 2-Allyloxy-phenyl-carbens stellt sich die Frage nach einer Beteiligung verschiedener Spin-Zustände. Die Bildung von **3** ist wahrscheinlich eine Singulett-Reaktion. Triplett-Carbene geben keine direkte Einschiebung, jedoch

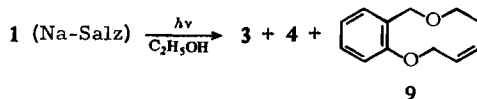
⁹⁾ M. Jones jr. und K. R. Rettig, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4013, 4015 (1965).

entstehen Einschiebungsprodukte bisweilen durch eine Folge von Wasserstoff-Abstraktion und Radikal-Rekombination⁴⁾. Bei einem solchen Mechanismus könnte aus **2** neben **3** auch **6** hervorgehen. Da **6** schwer zugänglich ist, haben wir geprüft, ob nach der Hydrierung der Reaktionsprodukte **8** vorlag. Wir fanden im Gaschromatogramm in geringer Menge (1.5%, bezogen auf **4** + **7**) eine Substanz mit der Retentionszeit von **8**.



Dieses Ergebnis schließt einen Abstraktions-Rekombinations-Mechanismus nicht mit Sicherheit aus. Das mesomere Allylradikal hat möglicherweise eine stark unsymmetrische Spindichte-Verteilung und ist außerdem in seiner stabileren *trans*-Form nicht zur Bildung von **6** befähigt.

Weitere Anhaltspunkte versuchten wir aus den Reaktionen des 2-Allyloxy-phenylcarbens in einem protonenhaltigen Medium zu gewinnen. Belichtung des Natriumsalzes von **1** in Äthanol ergab als Hauptprodukt Äthyl-[2-allyloxy-benzyl]-äther (**9**). **9** wurde durch Vergleich mit einem aus 2-Allyloxy-benzylalkohol und Äthyljodid dargestellten Präparat identifiziert. Neben **9** fanden wir **3** und **4** im Verhältnis 0.73. Es entsteht also in Äthanol relativ mehr **4** als in Diglykoldimethyläther (**3**: **4** = 2.5).



Die Bildung von **9** ist sehr wahrscheinlich eine Reaktion des Singulett-Carbens. Für Diphenylcarben wurde früher gezeigt, daß eine Protonierung des Carbens in Alkoholen erster Reaktionsschritt ist¹⁰⁾. Das alkoholische Medium sollte daher bevorzugt das Singulett-Carben abfangen. Da unter diesen Bedingungen die relative Ausbeute von **4** ansteigt, könnte an der Bildung von **4** auch der Triplett-Zustand beteiligt sein. Versuche zur sensibilisierten Photolyse scheiterten an der Überlagerung der Absorption von **2** und den üblichen Sensibilisatoren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁰⁾ W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **666**, 9 (1963).

Beschreibung der Versuche

2-Allyloxy-benzaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon (1): Zu einer Lösung von 37 g (0.2 Mol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid*¹¹⁾ in 400 ccm Methanol wurden 20 ccm 2*n* HCl und 32 g (0.2 Mol) *2-Allyloxy-benzaldehyd*¹²⁾ gegeben und kurz auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte ein Teil des Tosylhydrazons aus; die Fällung wurde durch Zugabe von Wasser vervollständigt. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen wurden 54 g (82%) 1 erhalten. Schmp. 119° (aus Methanol/Wasser).

C₁₇H₁₈N₂O₃S (330.4) Ber. C 61.80 H 5.49 N 8.48 Gef. C 61.94 H 5.44 N 8.61

IR (Nujol): 3125 (—NH—), 1613/cm (—CH=N—).

2-Allyloxy-benzaldoxim: Zu einer Mischung von 16.2 g (0.1 Mol) *2-Allyloxy-benzaldehyd* und 100 ccm 20-proz. Natronlauge wurden unter Rühren 8 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* gegeben. Nachdem sich der Aldehyd gelöst hatte, wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und das *Oxim* durch Einleiten von Kohlendioxid ausgefällt. Rohausb. nahezu quantitativ. Schmp. 40° (aus Petroläther 40—60°).

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 68.14 H 6.36 N 8.63

[2-Allyloxy-benzyl]-harnstoff: 35 g (0.2 Mol) *2-Allyloxy-benzaldoxim* in 100 ccm Äther wurden langsam unter Rühren zu einer Suspension von 15 g *Lithiumalanat* in 400 ccm Äther getropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde 5 Std. zum Sieden erhitzt, abgekühlt, nacheinander 8 ccm Wasser, 6 ccm 20-proz. Natronlauge und 28 ccm Wasser zugesetzt, 15 Min. gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* 16 g (40%) *2-Allyloxy-benzylamin-hydrochlorid* gefällt.

Eine Lösung von 20 g (0.1 Mol) des *Hydrochlorids* und 8.5 g (0.1 Mol) *Kaliumcyanat* in 200 ccm Wasser wurde auf dem Dampfbad erhitzt, wobei sich der *Harnstoff* in kurzer Zeit kristallin abschied. Nach Abkühlen, Absaugen und Waschen mit wenig Wasser 18 g (87%), Schmp. 120° (aus Wasser, unter Zusatz von Aktivkohle).

C₁₁H₁₄N₂O₂ (206.3) Ber. C 64.05 H 6.84 N 13.59 Gef. C 64.00 H 6.81 N 13.89

IR (Nujol): 3472, 3344 (—NH₂), 3125 (—NH—), 1667/cm (C=O).

N-Nitroso-N-[2-allyloxy-benzyl]-harnstoff: 2.0 g (0.01 Mol) *[2-Allyloxy-benzyl]-harnstoff* in 10 ccm Eisessig wurden durch Zugabe einer konz. wäßr. Lösung von 2 g *Natriumnitrit* bei 0° nitrosiert. Nach 15 Min. wurde mit Eiswasser versetzt, der Nitrosoharnstoff in Äther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen. Aus viel Petroläther (60—70°) oder Essigester/Petroläther 1.8 g (77%) gelbe Nadeln, Schmp. 70°.

C₁₁H₁₃N₃O₃ (235.2) Ber. C 56.17 H 5.57 N 17.86 Gef. C 56.44 H 5.67 N 17.77

IR (Nujol): 3472, 3344 (—NH₂), 1754/cm (C=O).

2-Allyloxy-phenyldiazomethan (2)

a) Aus 1: 6.3 g (0.02 Mol) 1 wurden in 50 ccm Glykoldimethyläther oder Diglykoldimethyläther gelöst und nach Zugabe von 2 g *Natriummethanolat* unter Rühren rasch (!) auf 50° erwärmt. Bei dieser Temp. wurde solange belassen (ca. 5 Min.), bis die rot gefärbte Lösung durch ausfallendes Natriumtoluolsulfinat breiig wurde. Man goß in 200 ccm Eiswasser und schüttelte mit 50 ccm *n*-Pentan (Äther, Benzol usw.) aus. Der Pentan-Auszug

¹¹⁾ K. Freudenberg und F. Blümmel, Liebigs Ann. Chem. 440, 45 (1924).

¹²⁾ Endo Products Inc. (Erf.: A. Schlesinger, N. Weiner und S. M. Gordon), Amer. Pat. 2667442 (1954), C. A. 49, 1818 (1955).

wurde 5mal mit Eiswasser gewaschen, filtriert und mit Natriumsulfat bei 0° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde die Diazolösung i. Vak. auf 10 ccm eingeeengt und auf -30° abgekühlt. Von ausgeschiedenen gelben Verunreinigungen wurde abfiltriert und über festem Ätzkali getrocknet. Ausb. 30–35% (nach Titration mit Benzoesäure); 25–30% (nach der Stickstoffentwicklung bei Belichtung).

IR (Film): 2088 mit Schulter bei 2083/cm ($-\text{CHN}_2$).

UV (in Pentan): 485, 316 (Schulter), 305, 279 und 274 m μ (Schulter).

Unverdünntes 2 kann heftig verpuffen. Lösungen dürfen nicht zu weit eingeeengt werden!

b) Aus *N-Nitroso-N-[2-allyloxy-benzyl]-harnstoff*: Zu einem Gemisch von 40 ccm Glykoldimethyläther und 40 ccm 50-proz. Kalilauge wurden bei 0° unter Rühren 2.4 g (0.01 Mol) des *Nitrosoharnstoffs*, gelöst in 10 ccm Glykoldimethyläther, langsam zugegeben. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde mit 20 ccm n-Pentan versetzt, mehrmals mit Eiswasser gewaschen und wie unter a) weiter verfahren. Ausb. 21% (nach Titration mit Benzoesäure), 14% (nach der Stickstoffentwicklung bei Belichtung).

Alkalisch-thermische Spaltung von 1: Eine Lösung von 9.4 g (0.03 Mol) **1** in 30 ccm Diglykoldimethyläther („Diglyme“) wurde in eine Suspension von 5 g *Natriummethanolat* und 5 g *Kupferpulver* in 100 ccm siedendem Diglyme getropft. Entstehendes Methanol destillierte während der Reaktion ab, der entwickelte Stickstoff (25%) wurde in einem Azotometer aufgefangen. Nach 30 Min. ließ man erkalten, saugte Kupferpulver und Natriumtoluolsulfinat ab, gab 100 ccm Äther und 200 ccm Wasser zu, trennte die Ätherphase ab, wusch sie 5mal mit je 20 ccm Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand bei ca. 1 Torr destilliert: 0.36 g (11%) flüchtige Produkte; die Hauptmenge war nicht destillierbar.

Gaschromatographische Analyse (Beckman GC 2, 4-m-Säule „H4“ = 20% Siliconöl 550 auf Sterchamol, 160°, 24 ccm/Min. Wasserstoff) ergab folgende Zusammensetzung des Destillats: 11% **3**, 83% **4**, 6% nicht identifiziert.

Ein analoger Versuch ohne Kupferpulver ergab nur 70 ccm (10%) Stickstoff und 176 mg (4%) Destillat folgender Zusammensetzung: 13% **3**, 81% **4**, 2% 2-Allyloxy-toluol, 4% nicht identifiziert.

Thermolyse von 2: Eine nach a) dargestellte Lösung von **2** in Methylcyclohexan wurde in siedendes Methylcyclohexan eingetropft. Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse wie oben ergab als einziges Reaktionsprodukt **4** in 18-proz. Ausb. (bez. auf **1**). Zusatz von Kupferpulver erhöhte die Ausb. an **4** auf 27%; bei Zusatz von Natriummethanolat wurden keinerlei flüchtige Reaktionsprodukte erhalten.

Photolyse von 2: Eine nach a) aus 6.3 g (0.02 Mol) **1** dargestellte Lösung von **2** in n-Pentan wurde bei 20° in einem Quarz-Ringgefäß mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) 10 Stdn. belichtet. Nach Abdampfen des Pentans wurde bei ca. 1 Torr destilliert, Ausb. 20–26% (bez. auf **1**), 80–85% (bez. auf die Stickstoffentwicklung bei der Belichtung); Zusammensetzung: ca. 40% **3** und ca. 60% **4** (schlecht reproduzierbar, $\pm 5\%$). Belichtung in Äther oder Tetrahydrofuran ergab ähnliche Resultate.

Aus 12 g (0.05 Mol) *N-Nitroso-N-[2-allyloxy-benzyl]-harnstoff* wurde nach b) eine Lösung von **2** in 50 ccm n-Pentan hergestellt (Dauer ca. 2 Stdn.). Die Lösung wurde in Eiswasser aufbewahrt und alle 2 Stdn. 10 ccm zur Belichtung (wie oben, jedoch unter Kühlung mit Eiswasser) entnommen. Die Belichtungszeit betrug 1.5 Stdn., doch war schon nach 20 Min. die Diazoverbindung größtenteils umgesetzt. Ausb. an flüchtigen Produkten: 10%, bez. auf Nitrosoharnstoff, 70–75%, bez. auf die Stickstoffentwicklung. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Aufbewahrungszeit zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Umwandlung **2** → **5** und Photolyse von **2** bei 2–3°

Standzeit (Std.)	Versuchsreihe A			Versuchsreihe B		
	% 3	% 4	3 : 4	% 3	% 4	3 : 4
2	70.6	29.4	2.40	69.2	30.8	2.25
4	68.7	31.3	2.24	67.7	32.3	2.10
6	67.7	32.3	2.10	66.5	33.5	1.97
8	65.5	34.5	1.90	64.3	35.7	1.80
10	64.0	36.0	1.78	63.0	37.0	1.70

Extrapolation auf $t = 0$ ergibt **3** : **4** = 2.56 (A); 2.40 (B).

Photolyse des 1-Natriumsalzes: 1.6 g (5 mMol) **1** wurden in 10 ccm Diglyme gelöst und mit 0.3 g Natriummethanolat 30 Min. gerührt. Das freigesetzte Methanol wurde bei 20° und 12 Torr abgezogen, die Lösung filtriert und in einem Quarz-Ringgefäß bei 20° belichtet (10 Std., Ausscheidung von Natrium-toluolsulfinat verringert die Lichtausbeute). Aufarbeitung wie bei der Thermolyse von **1** ergab 37% flüchtige Reaktionsprodukte: 71.5% **3**, 28.5% **4**; **3** : **4** = 2.51.

Analoge Belichtung von **1** in Äthanol in Gegenwart eines geringen Überschusses Natrium-äthanolat ergab 68% destillierbare Reaktionsprodukte: 7.2% **3**, 10.8% **4** (**3** : **4** = 0.73) und 82% Äthyl-[2-allyloxy-benzyl]-äther (**9**). Gaschromatographische Analyse: Beckman GC 2, 4-m-Säule, 15% Dinonylphthalat auf Sterchamol, 160°, 100 ccm/Min. Wasserstoff; Retentionszeiten s. Tab. 2.

Tab. 2. Analytische Gaschromatographie. Relative Retentionszeiten der Reaktionsprodukte und Vergleichspräparate

	a)	b)	c)
Tetralin (innerer Standard)	1.00	1.00	
7	1.18		1.00
3	1.22	1.47	1.02
2-Allyloxy-toluol	1.40		
8 ¹³⁾			1.15
4	1.79	2.00	1.42
9		5.35	

a) Beckman GC-2, 4-m-Säule: 20% Siliconöl 550 auf Sterchamol, 160°, 24 ccm/Min. Wasserstoff.

b) Beckman GC-2, 4-m-Säule: 15% Dinonylphthalat auf Sterchamol, 160°, 100 ccm/Min. Wasserstoff.

c) Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 50 m Golay-Säule mit Polypropylenglykol, 140°, 140 ccm/Min. Stickstoff, Strömungsteilung 1 : 200.

Zersetzung von **2** durch Perchlorsäure in Äthanol ergab ausschließlich **9**.

Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte: Durch präparative Gaschromatographie (Wilkins Aerograph A90–P3, 6-m-Säule Carbowax 20 M, 200°, 180 ccm/Min. Helium) konnten **3**, **4**, **7** (nach Hydrierung) und **9** abgetrennt werden.

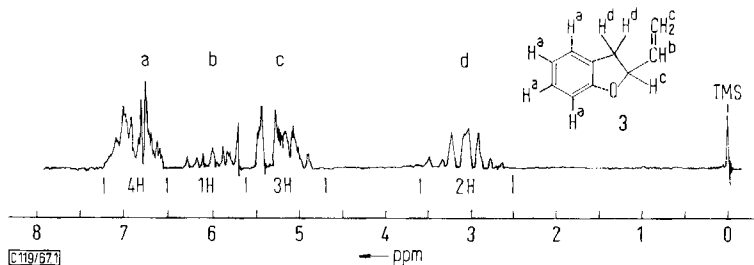
2-Vinyl-2.3-dihydro-benzofuran (**3**): Sdp. 218–220°, n_D^{20} 1.5408.

$C_{10}H_{10}O$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.89 Gef. C 81.41 H 7.01

Hydrierung mit Adams-Katalysator in Äther bei Raumtemp. ergab 2-Äthyl-2.3-dihydro-benzofuran (**7**), identisch (IR- und NMR-Spektrum, Retentionszeit) mit einer authent. Probe¹⁴⁾.

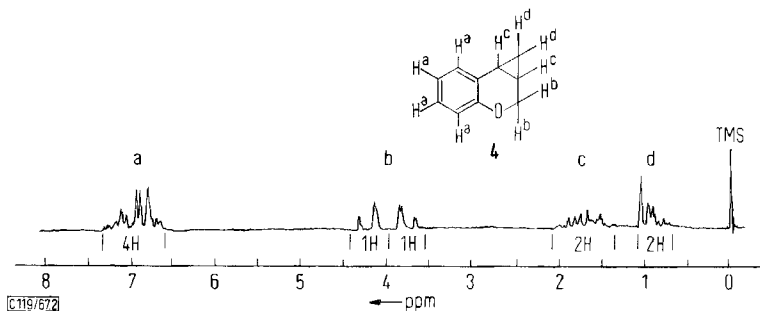
¹³⁾ G. Baddeley, N. H. P. Smith und M. A. Vickars, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2455.

¹⁴⁾ R. Landi-Vittory, F. Gatta, F. Toffler, S. Chiavarelli und G. L. Gatta, Farmaco [Pavia] Ediz. sci. **18**, 465 (1963), C. A. **59**, 9941 (1963).

Abbild. 1. NMR-Spektrum von **3** (in CCl_4 , 60 MHz)

1.1a.2.7b-Tetrahydro-benzo[b]cyclopropa[d]pyran (4): 6.5 g (0.1 Mol) frisch bereitetes Zink-Kupfer-Paar¹⁵⁾ wurden in 100 ccm Äther aufgeschlämmt, mit wenig Jod und 5.4 g (0.02 Mol) Methylenjodid gelinde erwärmt, 6.6 g (0.05 Mol) 2H-1-Benzopyran¹⁶⁾ und 13.5 g (0.05 Mol) Methylenjodid wurden innerhalb 20 Min. zugetropft, wobei die Reaktionsmischung durch Selbsterwärmung am Sieden blieb. Anschließend wurde eine Woche unter Rückfluß erhitzt, filtriert, mit 1×100 ccm und 2×50 ccm *n* HCl ausgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand bei 12 Torr destilliert und durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie oben) **4** von nicht umgesetztem Benzopyran abgetrennt. Ausb. 1.6 g (22%), Sdp. $240-242^\circ$, n_D^{20} 1.5620.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.89 Gef. C 81.86 H 6.99

Abbild. 2. NMR-Spektrum von **4** (in CCl_4 , 60 MHz)

Dieses Präparat stimmte in allen Eigenschaften (IR-Spektrum, Retentionszeit) mit dem Reaktionsprodukt aus **1** bzw. **2** überein.

Äthyl-[2-allyloxy-benzyl]-äther (9): 16.4 g (0.1 Mol) 2-Allyloxy-benzylalkohol¹⁷⁾ wurden langsam mit einer Suspension von 2.4 g (0.1 Mol) Natriumhydrid in 40 ccm Benzol versetzt und anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zu der Alkoholat-Suspension wurden 16 g (0.1 Mol) Äthyljodid getropft und nochmals 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wurde die Benzolphase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 15.4 g (80%), Sdp.₁₂ $131-132^\circ$, n_D^{20} 1.5104.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.3) Ber. C 74.96 H 8.39 Gef. C 74.65 H 8.26

¹⁵⁾ E. LeGoff, J. org. Chemistry **29**, 2048 (1964).

¹⁶⁾ W. E. Parham und L. D. Huestis, J. Amer. chem. Soc. **84**, 813 (1962); E. E. Schweizer, ebenda **86**, 2744 (1964).

¹⁷⁾ C. A. Burkhard, J. V. Schmitz und R. E. Burnett, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5957 (1953).

Das NMR-Spektrum von **9** (in CCl_4) zeigt die Signale der $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe bei 1.2 ppm (Triplett, 3H) und 3.5 ppm (Quadruplett, 2H); bei 4.5 ppm ein Singulett (2H) der Benzyl-Protonen; bei 4.4 ppm (2H) und 5.0–6.4 ppm (3H) Multipletts der $-\text{O}-\text{Allyl}$ -Gruppe; bei 7.0 ppm (4H) ein Multiplett der Phenyl-Protonen.

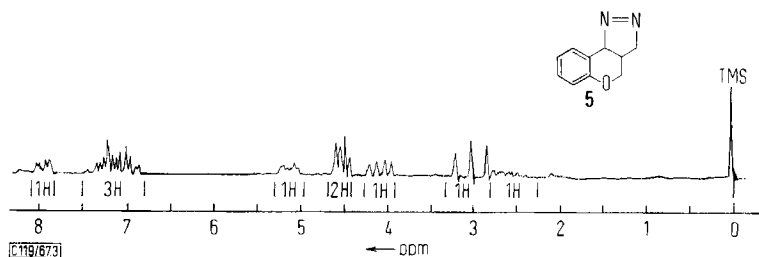
Dieses Präparat war identisch mit dem Produkt der Belichtung von 1-Na-Salz in Äthanol und dem Produkt der säurekatalysierten Zersetzung von **2** in Äthanol.

3.3a.4.9b-Tetrahydro-[1]benzopyrano[4.3-c]pyrazolin (5): Eine Lösung von **2** in n-Pentan, dargestellt nach Methode a), blieb im Dunkeln bei 20° stehen, bis die rote Farbe von **2** verschwunden war (3–4 Tage, keine Stickstoffentwicklung). Es schied sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, das beim Abkühlen auf -30° kristallisierte (Ausb. 31%). Nach Umkristallisieren aus Petroläther ($60-70^\circ$) farblose Kristalle, Schmp. 52° , Zers. ab 110° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (174.2) Ber. C 68.95 H 5.79 N 16.08 Gef. C 69.15 H 6.01 N 16.16

IR (Nujol): $1540/\text{cm}$ ($-\text{N}=\text{N}-$).

UV (in Pentan): 327, 282 und 275 μ .



Abbild. 3. NMR-Spektrum von **5** (in Hexadeuteroacetone, 60 MHz)

5 wird durch Säuren oder Alkalien unter Gelbfärbung verändert. Pyrolyse von **5** bei ca. 200° (im Einspritzblock des Gaschromatographen) lieferte 69% **4**, Belichtung in Äther ergab 95–98% **4** (Ausb. bestimmt mit Tetralin als innerem Standard).

Kinetik der Umwandlung von 2 in 5: An Lösungen von **2** in n-Pentan (über Natrium getrocknet) wurde die Abnahme der Extinktion bei 485 μ in thermostatisierbaren 1-cm-Küvetten verfolgt (Spektralphotometer RPQ 20 A, Carl Zeiss). Das Zeitgesetz 1. Ordnung war bis zu 70% Umsatz gut erfüllt. Graphische Auswertung ergab folgende Geschwindigkeitskonstanten:

Temp. ($^\circ\text{C}$)	20.0	30.0	35.0	40.0	(± 0.1)
$k \cdot 10^5$ (sec^{-1})	1.92	4.38	6.61	9.83	(± 0.05)

Die hieraus berechneten Aktivierungsparameter vgl. S. 2712.

[119/67]