

Heinz A. Staab und Junes Ipaktschi

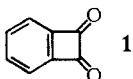
## Photochemische Reaktionen des Benzocyclobuten-dions-(1.2)<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 27. Oktober 1967)

Photoreaktionen des Benzocyclobuten-dions-(1.2) (**1**) lassen auf die primäre Isomerisierung zum *o*-chinoiden Bis-keten **12** schließen, das unter Rearomatisierung zu dem Carben **13** umlagern kann. Die Bildung dreier Photodimerer von **1**, deren Struktur aufgeklärt wird, die Reaktion mit Äthanol zu 3-Äthoxy-phthalid (**9**), die Abfangreaktionen von **12** mit Dienophilen und die Carben-Reaktionen von **13** mit Alkenen und Alkinen stützen diese Annahme. Die letztgenannte Reaktion führt zu Spirolactonen der Cyclopropan- und Cyclopropen-Reihe. Einige Versuche zur Darstellung von Benzocyclopropenen werden mitgeteilt.

Im Anschluß an einige Versuche zur Darstellung von Benzocyclopropen-Derivaten, über die in einem Anhang zu dieser Arbeit berichtet wird, wurden photochemische Reaktionen des Benzocyclobuten-dions-(1.2) (**1**) untersucht. *Cava*, *Napier* und *Pohl*<sup>2)</sup> haben vor einigen Jahren die Darstellung und einige Reaktionen von **1** („Benzocyclobutadienchinon“) beschrieben. Über die Photochemie von **1** war jedoch nichts bekannt; sie interessierte uns wegen der besonderen Struktur und der Ringspannung dieses 1.2-Diketons.



### Photodimerisierung von **1**

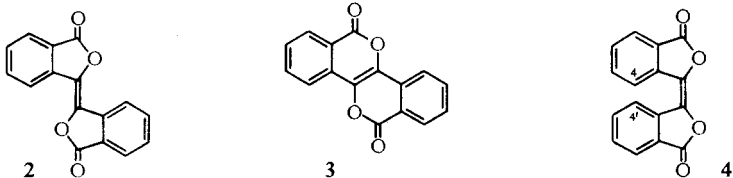
**1** wurde in *n*-Pentan/Methylenchlorid (2:1) in 0.01—0.02 *m* Lösung 10 Stdn. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Abtrennung von Ausgangsprodukt ließen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig drei isomere Verbindungen C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> isolieren. Von diesen drei Photodimeren von **1** wurde **I**, bei unseren Versuchen in etwa 25proz. Ausbeute isoliert, mit unabhängig dargestelltem *trans*-Biphthalyl (**2**)<sup>3)</sup> identifiziert. Ein in 4proz. Ausbeute erhaltenes Dimeres **II**

<sup>1)</sup> Kurzzmittel.: *H. A. Staab* und *J. Ipaktschi*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 583.

<sup>2)</sup> *M. P. Cava*, *D. P. Napier* und *R. J. Pohl*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2076 (1963); eine Synthese von **1** durch Pyrolyse von Indantrion wurde von *R. F. C. Brown* und *R. K. Solly* [*Chem. and Ind.* **1965**, 1462] angegeben.

<sup>3)</sup> *P. Karrer*, *W. Wehrli*, *E. Biedermann* und *M. dalla Vedova*, *Helv. chim. Acta* **11**, 233 (1928); *F. Ramirez*, *H. Yamanaka* und *O. H. Basedow*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 173 (1961).

vom Schmp. 333–335° erwies sich als identisch mit einer bei der Synthese von 1 anfallenden und schon von *Cava* und Mitarbb.<sup>2)</sup> beschriebenen Substanz, der die Diisocumarin-Struktur **3** zugeschrieben worden war.



Für das Photodimere III (Schmp. 290° u. Zers.) haben wir zunächst die Struktur **4** eines *cis*-Biphthalyls als wahrscheinlich angesehen<sup>1)</sup>. Wie für **2** zeigte das IR-Spektrum auch für das Dimere III eine Carbonyl-Bande bei 1780/cm (KBr), die für ein  $\gamma$ -Lacton zu erwarten ist; alkalische Hydrolyse gibt nach Ansäuern Diphthalyl-lactonsäure **6**, die auch aus **2** unter den gleichen Bedingungen erhalten wird; schließlich läßt sich das Dimere III thermisch in das *trans*-Biphthalyl (**2**) umlagern, was sich bei mehrstdg. Erhitzen des KBr-Preßlings auf 200° IR-spektroskopisch gut verfolgen läßt. Der Annahme der Struktur **4** für das Photodimere III stand aber eine Angabe von *Becker*<sup>4)</sup> im Wege, der 1964 durch basenkatalysierte Kondensation von



3-Alkoxy-phthaliden sowie durch Behandeln von **2** mit konz. Schwefelsäure eine als „*cis*-Biphthalyl“ angesprochene Substanz dargestellt hat. Die *Beckersche* Verbindung war jedoch nicht mit III, sondern mit unserem Photodimeren II, d. h. mit der von *Cava* und Mitarbb.<sup>2)</sup> als **3** aufgefaßten Substanz, identisch. Die Eigenschaften dieser Verbindung stehen besser mit **3** als mit **4** im Einklang: Für **4** wäre ebenso wie für **2** eine Carbonyl-Bande um 1780/cm zu erwarten, wie der Vergleich z. B. mit *cis*- und *trans*-Bifuradionen<sup>5)</sup> zeigt. Tatsächlich liegt aber die Carbonyl-Absorption (1745/cm, KBr) im gleichen Bereich wie die des einfachen Isocumarins (1736/cm, CCl<sub>4</sub>)<sup>6)</sup>. Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum spricht mehr für die von *Cava* vorgeschlagene Diisocumarin-Struktur, da es die für **4** zu erwartende Sonderstellung der 4- und 4'-Protonen, die dem Anisotropieeinfluß des benachbarten aromatischen Ringes stärker ausgesetzt sein sollten als die übrigen Protonen, vermissen läßt.

Obleich somit für das Dimere III die Struktur **4** nun doch verfügbar wäre, müssen wir unseren früheren Strukturvorschlag für diese Verbindung korrigieren. Unabhängig von uns haben *Brown* und *Solly*<sup>7)</sup> die Photodimerisierung von **1** — wenn auch

<sup>4)</sup> H. D. Becker, J. org. Chemistry **29**, 3070 (1964).

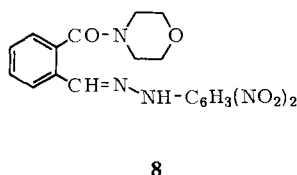
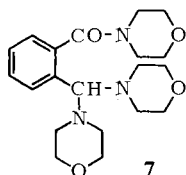
<sup>5)</sup> J. C. Sauer, R. D. Cramer, V. A. Engelhardt, T. A. Ford, H. E. Holmquist und B. W. Howk, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3677 (1959).

<sup>6)</sup> V. Prey, B. Kerres und H. Berbalk, Mh. Chem. **91**, 774 (1960).

<sup>7)</sup> R. F. C. Brown und R. K. Solly, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 169.

unter etwas anderen Bedingungen — untersucht und dabei neben **2** ein zweites Dimeres isoliert, für das die Spirolacton-Struktur **5** vorgeschlagen wurde. Diese Verbindung ist mit unserem Dimeren III identisch<sup>8)</sup>. Wir haben **5** nach *Pailer, Wörther* und *Meller*<sup>9)</sup> dargestellt und bestätigen seine Identität mit dem 1-Dimeren. Das IR-Spektrum, in dem eine zweite Carbonylbande bei 1730/cm (KBr) auftritt und die UV-Absorption<sup>7)</sup> lassen sich ebenso zugunsten von **5** interpretieren wie die Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, die **2** unter den gleichen Bedingungen nicht eingeht.

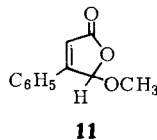
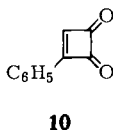
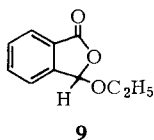
**1** ist thermisch sehr stabil und bildet selbst bei zweitägigem Kochen in Xylol keine Dimeren. Wie schon *Cava* und *Mitarbb.*<sup>2)</sup> angegeben haben, wird das 1.2-Diketon-System nur mit stark nucleophilen Partnern aufgespalten. Für diesen Reaktionstyp ist die Umsetzung mit Morpholin zu **7**, das durch das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon **8** charakterisiert wurde, ein weiteres Beispiel.



### Photoreaktion von **1** mit Äthanol

Die Photolyse einer 0.02 *m* Lösung von **1** in Äthanol ergab — neben 4% **3** — 39% 3-Äthoxy-phthalid (**9**). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **9** zeigt neben der Absorption der Äthylgruppe (Triplet  $\tau$  8.72, Quartett 6.15;  $J = 7$  Hz) und dem Multipllett der vier aromatischen Protonen bei  $\tau$  2.15–2.60 ein Singulett der Intensität 1 bei  $\tau$  3.72; **9** liegt somit in Übereinstimmung mit IR-Untersuchungen<sup>10)</sup> als Lacton und nicht — wie ursprünglich angenommen<sup>11)</sup> — als Phthalaldehydsäure-äthylester vor.

Phenetol wurde bei der Photolyse von **1** in Äthanol nicht erhalten. Hier wie auch bei allen übrigen photochemischen Umsetzungen von **1** läßt sich Dehydrobenzol nicht nachweisen<sup>12)</sup>.



<sup>8)</sup> Wir danken Herrn Dr. *R. F. C. Brown*, Australian National University, Canberra, sehr für die Überlassung einer Substanzprobe und für einige Hinweise, die uns bei der Strukturklärung der 1-Dimeren sehr nützlich waren.

<sup>9)</sup> *M. Pailer, H. Wörther* und *A. Meller*, *Mh. Chem.* **92**, 1037 (1961).

<sup>10)</sup> *D. D. Wheeler, D. C. Young* und *D. S. Erley*, *J. org. Chemistry* **22**, 547 (1957).

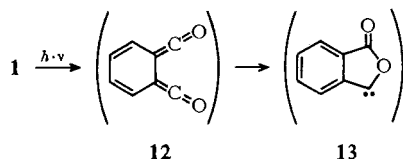
<sup>11)</sup> *S. Racine*, *Liebigs Ann. Chem.* **239**, 83 (1887).

<sup>12)</sup> Über die pyrolytische Bildung von Dehydrobenzol aus **1** haben *R. F. C. Brown* und *R. K. Solly* [*Chem. and Ind.* **1965**, 1462] berichtet.

Ohne Bestrahlung wurde auch nach 12stdg. Kochen von **1** in Äthanol kein **9** erhalten; selbst nach 7stdg. Erhitzen von **1** mit Äthanol auf 150° wurden 80% **1** wiedergewonnen. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als 3-Phenyl-cyclobuten-dion-(1.2) (**10**) beim Erhitzen mit Methanol u. a. das **9** entsprechende Lacton **11** liefert<sup>13</sup>.

### Zum Mechanismus der Photoreaktionen von **1**

**1** hat neben einer schwingungsstrukturierten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption (301 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3.72$ ; 292 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3.69$ ; 286 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3.51$ ) im sichtbaren Spektralbereich eine Absorption bei 427 m $\mu$  mit  $\log \epsilon = 2.44$ . Auf Grund unserer Bestrahlungsbedingungen ist anzunehmen, daß die hier mitgeteilten Photoreaktionen von **1** durch Anregung dieses  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges zustandekommen. Aus den Strukturen der Photodimeren von **1** und des Photoproduktes mit Äthanol läßt sich für den Mechanismus folgende Arbeitshypothese ableiten: Der primäre photochemische Prozeß ist die Photoisomerisierung zu dem *o*-chinoiden Bis-keten **12**, das bei Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner unter Rearomatisierung des Sechsrings das Carben **13** bildet:



Die Entstehung der Photodimeren **2**, **3** und **5** läßt sich formal durch die Kombinationen  $13 + 13$ ,  $12 + 12$  und  $12 + 13$  leicht erklären. Ebenso ist die Bildung von **9** mit Äthanol aus diesem Reaktionsschema abzuleiten.

Zur experimentellen Stützung dieses Schemas sollte man die reaktiven Zwischenstufen durch gezielte Abfangreaktionen nachweisen. Für das Abfangen von **12** kamen Dienophile in Frage; das Carben **13** sollte mit Alkenen und Alkinen reagieren.

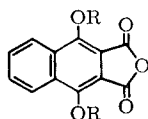
### Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Dienophilen

Bestrahlung von **1** in 0.02 *m* Lösung in Methylenechlorid/Cyclohexan in Gegenwart von 2 Äquiv. Maleinsäureanhydrid ergab zu 67% eine Verbindung vom Schmp. 280°. Neben Analyse und Molekulargewicht ( $M^+$ : 230) beweisen IR-Spektrum ( $\nu_{\text{CO}}$ : 1740 und 1780/cm, KBr) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (AA'BB'-Spektrum der aromatischen Protonen, zentriert um  $\tau$  1.84) die Struktur **14** eines 1.4-Dihydroxynaphthalin-dicarbonensäure-(2.3)-anhydrids. Mit Diazomethan ließ sich **14** zur bekannten 1.4-Dimethoxy-Verbindung **15**<sup>14</sup> umsetzen. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **15** ergab 1.4-Dimethoxy-2.3-bis-hydroxymethyl-naphthalin (**16**), dessen Struktur durch das

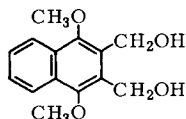
<sup>13</sup> F. B. Mallory und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **83**, 393 (1961).

<sup>14</sup> A. H. Homeyer und V. H. Wallingford, J. Amer. chem. Soc. **64**, 798 (1942).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (AA'BB'-System der aromatischen Protonen um  $\tau$  2.19, Singulett der Benzylprotonen bei 4.98 und der Methoxylprotonen bei 6.07, breites Signal der Hydroxylprotonen bei 6.35) gesichert wurde.

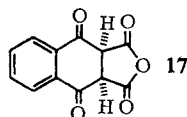


14: R = H

15: R = CH<sub>3</sub>

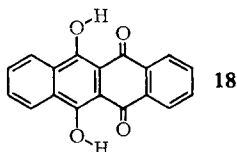
16

Da aus **1** in siedendem Xylol mit Maleinsäureanhydrid kein **14** entsteht, wird angenommen, daß das photochemisch erzeugte Bis-keten **12** das Diels-Alder-Addukt **17** bildet, das zu dem Naphthalin-Derivat **14** tautomerisiert.



17

Entsprechend wurde **12** auch beim Bestrahlen von **1** in Gegenwart von Naphthochinon-(1.4) abgefangen. Das Produkt wurde mit dem nach *Brockmann* und *Müller*<sup>15)</sup> dargestellten 6.11-Dihydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (**18**) identifiziert.



18

Interessanterweise entstand **18** auch in 3proz. Ausbeute neben **14** bei der Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid. Man muß annehmen, daß **17** durch photolytische CO/CO<sub>2</sub>-Abspaltung in Naphthochinon-(1.4) überging, das dann mit **12** weiterreagierte.

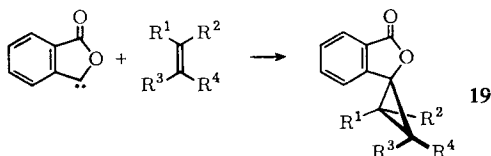
*o*-Chinoide Bis-ketene von der Art **12** sind bisher nicht bekannt. Wenn auch eine Isolierung von **12** zweifellos nicht möglich ist, war es doch von Interesse zu prüfen, ob seine Darstellung auf unabhängigem Wege zu den gleichen Folgeprodukten führen würde, wie sie bei der Photolyse von **1** erhalten wurden. Diese Versuche hatten bis jetzt keinen Erfolg. 1.2-Dihydrophthalsäuredichlorid, über dessen Synthese aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub> ohne nähere Angaben berichtet worden war<sup>2)</sup>, konnten wir weder mit PCl<sub>5</sub> noch mit SOCl<sub>2</sub> erhalten. Auch die Imidazolid-Methode<sup>16)</sup> versagte in diesem Fall, da unter den Bedingungen der Säurechlorid-Synthese mit *N,N'*-Carbonyl-diimidazol Anhydrid-Bildung eintrat.

<sup>15)</sup> *H. Brockmann* und *W. Müller*, Chem. Ber. **92**, 1164 (1959); vgl. auch *H. Raudnitz*, Ber. dt. chem. Ges. **62**, 509 (1929).

<sup>16)</sup> *H. A. Staab*, *K. Wendel* und *A. P. Datta*, Liebigs Ann. Chem. **694**, 78 (1966).

### Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Alkenen

Zum Abfangen der Carben-Zwischenstufe **13** wurde **1** in Gegenwart von Alkenen bestrahlt. Mit Propen, Isobuten, Cyclohexen, Cycloocten, Butadien-(1,3), 2,3-Dimethyl-butadien und Äthylvinyläther wurden 1:1-Addukte erhalten. Aus ihren spektroskopischen Eigenschaften und einigen Umsetzungen geht hervor, daß diese Verbindungen in der Tat die Spirolacton-Cyclopropan-Struktur **19** haben.



Tab. 1. Einige Eigenschaften der Verbindungen **19**

<b>19</b>	% Ausb.	Schmp. (Sdp./Torr)	Charakteristische IR-Absorption (KBr) C=O C-H <sub>Cyclopr.</sub> C-C <sub>Cyclopr.</sub>	UV-Absorption (in Cyclohexan) λ (mμ) ε
a: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H; R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub>	42	(120°/0.1)	1770 <sup>a)</sup> 3070 <sup>a)</sup> 1016 <sup>a)</sup>	213 284 26800 3360
b: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub>	65	68–69°	1765 3080 1015	214 286 27600 3610
c: R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = H; R <sup>2</sup> , R <sup>4</sup> = –[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –	35	87–88°	1760 b) 1008	215 289 29000 3900
d: R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = H; R <sup>2</sup> , R <sup>4</sup> = –[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> –	66	149–151°	1755 b) 1008	216 289 29800 3900
e: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H; R <sup>4</sup> = CH=CH <sub>2</sub>	54	101–102°	1765 3070 1014	216 286 29600 3500
f: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H; R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>4</sup> = C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	37	90–91°	1768 3060 1015	216 289 29800 3900
g: R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H; R <sup>4</sup> = OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	47	(110°/0.01)	1770 <sup>a)</sup> 3090 <sup>a)</sup> 1015 <sup>a)</sup>	216 289 29800 3900

<sup>a)</sup> als Film; <sup>b)</sup> wegen der intensiven Absorptionen im C–H-Bereich nicht genau festzulegen.

Tab. 1 gibt einige Daten für die so erhaltenen 3'-Oxo-spiro[cyclopropan-1.1'-phthalane] **19**<sup>17)</sup>. Bei den nicht-kristallinen Verbindungen **19a** und **19g** handelt es sich um bisher nicht aufgetrennte Gemische der beiden möglichen Stereoisomeren, in denen die sterisch günstigeren Komponenten nach Gaschromatographie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum überwiegen (**19a**: etwa 7:3; **19g**: etwa 3:1). Obwohl auch bei den übrigen Verbindungen mit Ausnahme von **19b** Stereoisomere möglich sind, wurden hier einheitliche Verbindungen isoliert, für die die *trans*-Anordnung der größeren Substituenten zum aromatischen Ring angenommen wird; die nicht quantitative Produktbilanz läßt jedoch die Bildung geringer Mengen der Isomeren zu.

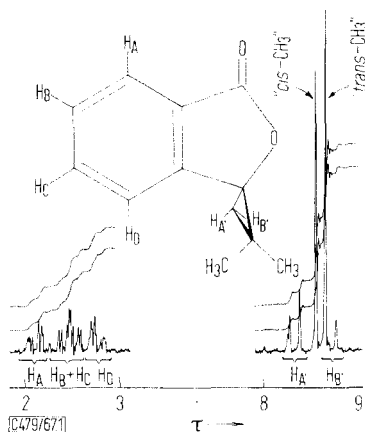
Bei dem Cyclohexen-Addukt **19c** wurde bei einigen Ansätzen ein 1:1-Addukt mit Schmp. 67–68° erhalten; wurde eine solche Probe für 5 Min. auf 70–75° erhitzt, so erstarrte sie

<sup>17)</sup> Die Verbindungen **19** könnten auch als „3'-Oxo-3'*H*-spiro[cyclopropan-1.1'-isobenzofurane]“ bezeichnet werden. Wir danken Herrn Professor *H. G. Boit*, Beilstein-Institut Frankfurt/Main, für seine Beratung in dieser Nomenklatur-Frage.

und schmolz erneut bei 87–88°. Beide Modifikationen sind analysenrein und zeigen praktisch identische Spektren. Gegen Kristalldimorphie spricht, daß sich das Produkt der thermischen Umwandlung nicht wieder in die tieferschmelzende Form umwandeln läßt. Die Stereochemie der beiden **19c**-Formen ist bisher ungeklärt.

Die IR-Spektren der Verbindungen **19** enthalten im Einklang mit der Fünfring-Lacton-Struktur Carbonyl-Absorptionen im Bereich von 1755–1770/cm (Tab. 1). Ferner treten die für die C–H- und C–C-Schwingungen des Cyclopropan-Systems charakteristischen Absorptionen bei 3060–3090/cm und um 1015/cm auf<sup>18)</sup>.

Die UV-Absorption ist für die Verbindungen **19a**–**19g** außerordentlich ähnlich (Tab. 1); die Substitution am Cyclopropan-Ring – auch durch Vinyl- und Alkoxygruppen – beeinflusst das chromophore System kaum. Dagegen sind die längstwelligeren Banden gegenüber der des unsubstituierten Phthalids ( $\lambda_{\text{max}}$  279, 276 und 225 m $\mu$ ;  $\epsilon$  = 2140, 2000 und 10400) bathochrom verschoben und in der Extinktion erhöht, was als ein weiteres Beispiel für die „Konjugationsfähigkeit“ des Cyclopropan-Rings<sup>19)</sup> angesehen werden kann.



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **19b** (Varian A 60, CDCl<sub>3</sub>)

An den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **19** fällt auf, daß die Cyclopropan-Protonen unter dem Anisotropie-Einfluß des aromatischen Ringes um  $\tau$  = 8.5 absorbieren; charakteristisch ist ferner das Multipllett der aromatischen Protonen in drei Signalgruppen im 1 : 2 : 1-Verhältnis. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für **19b** (Abbild.) ordneten wir von den beiden Methyl-Signalen bei  $\tau$  8.65 und 8.52 letzteres der zum aromatischen Ring *cis*-ständigen Methyl-Gruppe zu. Auf der gleichen Basis wurde das AB-System der Cyclopropan-Protonen bei  $\tau$  8.7 und 8.3 ( $J$  = 7 Hz) zugeordnet. Von den vier aromatischen Protonen absorbiert H<sub>D</sub>, das sich oberhalb des Cyclo-

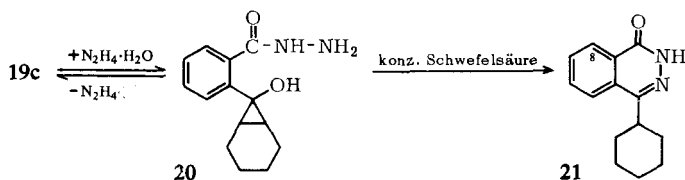
<sup>18)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 13, 23, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

<sup>19)</sup> Literatur z. B. bei H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., unveränd. Neudruck, S. 54, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

propan-Rings im Bereich zusätzlicher Abschirmung befindet<sup>20)</sup>, bei  $\tau$  2.8, das Proton  $H_A$  dagegen unter dem Einfluß der Carbonyl-Gruppe bei besonders niedriger Feldstärke ( $\tau$  2.1).

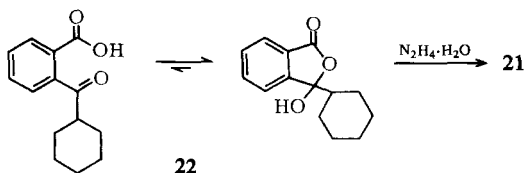
Die massenspektrometrische Fragmentierung der Verbindungen **19a** bis **19g** ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur<sup>21)</sup>.

**19c** bildet mit Hydrazinhydrat in Äthanol ein Hydrazid **20** mit Rohschmp. 125°, das sich bei Umkristallisation wieder vollständig in **19c** zurückverwandelte. Wurde das rohe Hydrazid jedoch in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so resultierte eine stabile Verbindung  $C_{14}H_{16}N_2O$  vom Schmp. 180–181°. Für sie wird die Struktur



des 4-Cyclohexyl-phthalazons-(1) (**21**)<sup>22)</sup> durch die Spektren gestützt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ) findet man eine breite Absorption für die fünf Methylen-Gruppen bei  $\tau$  7.65–8.80, ein flaches, breites Signal bei  $\tau$  6.8 für die tertiäre C–H-Gruppe des Cyclohexyl-Restes, ferner ein 3-Protonen-Multipllett im aromatischen Bereich um  $\tau$  2.15 sowie bei  $\tau$  1.5 ein Signal für ein einzelnes aromatisches Proton, das dem 8-H zugeordnet wird; bei  $\tau$  –1.4 erscheint die N–H-Protonenresonanz.

Die Struktur von **21** wird weiter durch eine unabhängige Synthese gestützt: Phthal säureanhydrid und Dicyclohexyl-cadmium reagierten zu 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-benzophenon-carbonsäure-(2') (**22**), nach IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ganz überwiegend in der Hydroxy-lacton-Form vorliegend; sie gibt mit Hydrazinhydrat **21**.



Für die Bildung von **21** aus **20**, bei der unter dem Einfluß starker Säure eine C–C-Bindung des Cyclopropan-Rings gespalten wird, sind aus der Chemie der Cyclopropanole Analogien bekannt<sup>23)</sup>.

<sup>20)</sup> Vgl. hierzu einen ähnlichen Befund bei *S. Forsén* und *T. Norin*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2845.

<sup>21)</sup> Einzelheiten s. *J. Ipaktschi*, Dissertat., Univ. Heidelberg 1966.

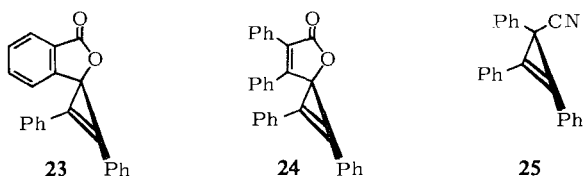
<sup>22)</sup> Wir danken Herrn Professor *U. Schöllkopf*, Göttingen, und Professor *C. H. DePuy*, Boulder/USA, für Hinweise und Diskussionen, die uns bei der Strukturaufklärung von **21** halfen.

<sup>23)</sup> *U. Schöllkopf*, *K. Fellenberger*, *M. Patsch*, *P. von R. Schleyer*, *T. Su* und *G. W. van Dine*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3639; *C. H. DePuy*, *L. G. Schnack* und *J. W. Hausser*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3343 (1966).



### Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Diphenylacetylen

Die Photolyse einer 0,01 *m* 1-Lösung in Methylenechlorid/Cyclohexan in Gegenwart von Diphenylacetylen ergab in guter Ausbeute ein 1:1-Additionsprodukt, dem die Struktur **23** eines 3'-Oxo-2,3-diphenyl-spiro[cyclopropen-1,1'-phthalans] zukommt. Im IR-Spektrum findet man die charakteristische Absorption der Cyclopropen-Doppelbindung bei 1830/cm sowie die Lacton-Carbonyl-Bande bei 1750/cm. Das IR-Spektrum stimmt weitgehend überein mit dem der von *Breslow* und Mitarbb.<sup>24)</sup> durch thermische Dimerisierung von Diphenylcyclopropenon erhaltenen Verbindung, für die die Struktur **24** vorgeschlagen worden war.



In Tab. 2 sind die UV-Banden von **23** den ähnlichen Daten für **24**<sup>24)</sup> gegenübergestellt. Da auch für **25** ein ähnliches Absorptionsspektrum angegeben wurde<sup>25)</sup>, muß das chromophore System dieser Verbindungen die Diphenylcyclopropen-Einheit sein; über das Spiro-Kohlenstoffatom hinweg findet somit keine nennenswerte Wechselwirkung statt.

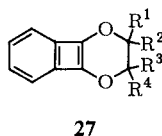
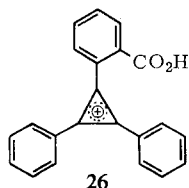
Tab. 2. UV-Absorptionen von **23** (in Cyclohexan) und von **24** (in Tetrahydrofuran)

<b>23</b>		<b>24</b> <sup>24)</sup>	
$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
312	27800	313	28600
297	33800	297	39300
284	28000	284	35200
228	44000	228	38400
221	44000	222	37000

Eine Lösung von **23** in konz. Schwefelsäure stimmt in der längstwelligen Absorption [317  $\mu\mu$  ( $\epsilon = 42000$ ); 304  $\mu\mu$  ( $\epsilon = 44000$ )] nahezu vollständig mit der Absorption des 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenylium-Kations in konz. Schwefelsäure [320  $\mu\mu$  ( $\epsilon = 42000$ ); 307  $\mu\mu$  ( $\epsilon = 47000$ )]<sup>25)</sup> überein. Offenbar liegt **26** vor, das sich vom 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenylium-System nur durch die *o*-Carboxyl-Gruppe unterscheidet. Für die aromatischen Protonen wird beim Übergang von **23** zu **26** eine Verschiebung um  $\Delta\tau \approx 1$  nach niedrigerer Feldstärke gefunden, wie es ähnlich auch beim Übergang von **25** in das 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenylium-Kation beobachtet wird. **26** bildet beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser **23** zurück.

<sup>24)</sup> R. *Breslow*, T. *Eicher*, A. *Krebs*, R. A. *Peterson* und J. *Posner*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1320 (1965).

<sup>25)</sup> R. *Breslow* und C. *Yuan*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5991 (1958).



## Zusammenfassende Diskussion der photochemischen Reaktionen von **1**

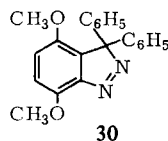
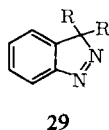
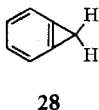
Die Strukturaufklärung der Photodimeren von **1** und das Ergebnis der Abfangreaktionen mit Äthanol, Dienophilen, Alkenen und Alkinen beweisen die primäre Photoisomerisierung von **1** zu dem *ortho*-chinoiden Bis-keten **12**, das sich zu dem Carben **13** umlagert, wenn es nicht durch Dienophile abgefangen wird.

Eine photochemische Decarbonylierung wurde bei der Bestrahlung von **1** nicht beobachtet: weder ergaben sich Anhaltspunkte für die Bildung des Benzocyclopropenons noch für die Bildung von Dehydrobenzol bzw. ihrer Folgeprodukte. Bei der Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Alkenen trat keine der *Schönberg*-Reaktion<sup>26)</sup> entsprechende Umsetzung ein, die bei normalen 1.2-Dicarbonyl-Verbindungen — z. B. bei Benzil oder Phenanthrenchinon — zu Dioxenen führt. Diese Reaktion hätte zu dem besonders interessanten 1.2-Dialkoxy-benzocyclobutadien-System **27** geführt.

In seinen photochemischen Reaktionen nimmt also **1** im Rahmen der 1.2-Dicarbonyl-Verbindungen eine Sonderstellung ein. Sie hängt zweifellos damit zusammen, daß die Ringspannung von **1** und die Möglichkeit zum Übergang in ein *o*-chinoides Bindungssystem die Bildung des Bis-ketens **12** im photochemischen Primärprozeß erleichtert.

## Anhang: Versuche zur Darstellung von Benzocyclopropen-Derivaten

Die folgenden Versuche zur Darstellung von Benzocyclopropen-Derivaten wurden durchgeführt, als noch keine Synthesen dieses Bindungssystems (**28**) von anderer Seite vorlagen<sup>27)</sup>.

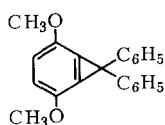


Aussichtsreich war die Photolyse von 3.3-disubstituierten Isoindazolen **29**. Aus Diphenyldiazomethan und *p*-Benzochinon ist nach *Fieser* und *Peters*<sup>28)</sup> das 4.7-Dihydroxy-3.3-diphenyl-isoindazol leicht zugänglich, das sich mit Dimethylsulfat nahezu quantitativ in den Dimethyläther **30** überführen ließ. Als **30** in Methylencchlorid mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe photolysiert wurde, ließ sich in guter Ausbeute eine Verbindung der für das Benzocyclopropen **31** erwarteten Summenformel  $C_{21}H_{18}O_2$  isolieren. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ) zeigte jedoch zwei verschiedene

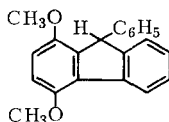
<sup>26)</sup> Vgl. *A. Schönberg* und *A. Mustafa*, *Chem. Rev.* **40**, 181 (1947).

<sup>27)</sup> Vgl. hierzu *H. A. Staab*, Vortrag Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, am 8. Januar 1964; *Angew. Chem.* **76**, 276 (1964).

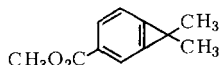
<sup>28)</sup> *L. F. Fieser* und *M. A. Peters*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 4080 (1931).



31



32



33

Methoxyl-Signale bei  $\tau$  6.50 und 6.09, ferner ein AB-System bei  $\tau$  3.43 und 3.32 ( $J = 10$  Hz), bei dem es sich um die beiden Protonen des durch die Methoxyl-Gruppen substituierten Ringes handeln muß. Auffallend ist weiter ein Singulett der Intensität 1 bei  $\tau$  4.97; von den übrigen im aromatischen Bereich absorbierenden Protonen ist ein Multipllett der Intensität 1 bei etwa  $\tau$  1.94 von dem Multipllett der anderen 8 aromatischen Wasserstoffe bei  $\tau$  2.7–2.9 deutlich abgesetzt. Wie der Vergleich mit 9-Phenyl-fluoren zeigt, folgt aus diesem Spektrum für das Photolyseprodukt aus **30** die Struktur **32** eines 1,4-Dimethoxy-9-phenyl-fluorens. Es kam also zu einem Ringschluß in die *o*-Position eines der Phenyl-Reste. Entsprechende Ringschlüsse wurden auch in der Isopyrazol-Reihe beobachtet<sup>29)</sup>. Um diese unerwünschte Cyclisierung zu verhindern, versuchten wir, das entsprechende 3,3-Dimesityl-isoindazol einzusetzen, doch gelang es nicht, Dimesityldiazomethan<sup>30)</sup> mit *p*-Benzochinon zur Reaktion zu bringen. Als dann die Darstellung von 3,3-Dialkyl-indazolen begonnen worden war, erschien eine Arbeit von *R. Anet* und *F. A. L. Anet*<sup>31)</sup>, die ganz entsprechend aus 3,3-Dimethyl-isoindazol-carbonsäure-(6)-methylester das erste Benzocyclopropen-Derivat **33** dargestellt haben. Unsere eigenen Versuche auf diesem Gebiet wurden daher eingestellt. Über erfolglose Versuche zur Gasphasen-Photolyse von Benzocyclobutenon<sup>32)</sup> kamen wir dann zur photochemischen Untersuchung von **1**.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeines:* Für die photochemischen Reaktionen wurde eine Hg-Hochdruck-Tauchlampe Q 81 („Original Hanau“) mit Wasserkühlung verwendet. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 gemessen; ihre  $\tau$ -Werte sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Zur Messung der UV-Spektren dienten die registrierenden Spektralphotometer Beckman DK 1 und Zeiss RPQ 20 A, zur Aufnahme der IR-Spektren Infracord, Perkin-Elmer 21 und Beckman IR 8. Für die Massenspektren wurde das Massenspektrometer Atlas CH 4 benutzt. — Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Photodimerisierung von Benzocyclobuten-dion-(1.2) (1):* 1.0 g (7.5 mMol) **1**<sup>2)</sup> wurden in 450 ccm Methylchlorid/*n*-Pentan (1 : 2) 9 Stdn. bei 20° unter Stickstoff bestrahlt. Einengen der Lösungsmittel auf etwa 50 ccm ergab einen Kristallbrei, der abfiltriert wurde (das Filtrat enthielt unumgesetztes **1**). Mit 25 ccm kaltem Eisessig wurden daraus 40 mg (4%) einer Substanz erhalten, die sich durch Schmp. und Misch-Schmp. (333–335°, aus Äthanol) und

<sup>29)</sup> *G. Ege*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1667.

<sup>30)</sup> *H. E. Zimmermann* und *D. H. Paskovich*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2149 (1964).

<sup>31)</sup> *R. Anet* und *F. A. L. Anet*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 525 (1964); über die Darstellung des unsubstituierten Benzocyclopropens haben später *E. Vogel*, *W. Grimme* und *S. Korte*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3625, berichtet.

<sup>32)</sup> Über die Photolyse von Benzocyclobutenon in Methanol, die zu *o*-Methyl-benzoesäuremethylester führt, haben kürzlich *M. P. Cava* und *R. J. Spangler*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4550 (1967), berichtet.

Spektrenvergleich als identisch mit dem nach l.c.<sup>2)</sup> dargestellten 6.12-Dioxo-[2]benzopyrano[4.3-c][2]benzopyran (**3**) und mit dem nach l.c.<sup>4)</sup> dargestellten „cis-Biphtalyl“ erwies. Wie S. 1458 begründet wurde, wird für dieses „Photodimere II“ die Struktur **3** angenommen.

Die in kaltem Eisessig unlöslichen Bestrahlungsprodukte von **1** trennte man durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig. Das leichter lösliche „Photodimere I“ war nach Schmp., Misch-Schmp. und Spektrenvergleich identisch mit *trans*-Biphtalyl (**2**)<sup>3)</sup>: 250 mg (25%).

Das schwerer lösliche Produkt, das „Photodimere III“ vom Schmp. 290° (Zers.), erwies sich durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich als identisch mit der von *Brown* und *Solly*<sup>7)</sup> beschriebenen Verbindung **5**. Ausb. 50 mg (5%).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (264.2) Ber. C 72.73 H 3.05  
Gef. C 72.48 H 3.30 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 264 (M<sup>+</sup>)

150 mg (0.57 mMol) **5** wurden in 100 ccm Eisessig mit 500 mg (2.5 mMol) 2.4-Dinitrophenylhydrazin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. erhielt man 200 mg (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 285–286° (aus Eisessig).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (444.3) Ber. C 59.46 H 2.72 N 12.61 Gef. C 59.14 H 2.84 N 12.52

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen reagierte **2** nicht mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin.

*Überführung von 2 und 5 in Diphthallyllactonsäure (6)*: Eine Lösung von 500 mg (1.9 mMol) **2** in 50 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxid in 5 ccm Wasser unter Stickstoff 30 Min. zum Sieden erhitzt. Ansäuern der abgekühlten Reaktionsmischung mit verd. Salzsäure ergab nach Umkristallisation aus Äthanol nahezu quantitativ **6** vom Schmp. 330° (Lit.<sup>33)</sup>: 330°. — Eine unter den gleichen Bedingungen mit **5** durchgeführte Umsetzung hatte das gleiche Ergebnis.

*Photoreaktion von 1 mit Äthanol zu 3-Äthoxy-phthalid (9)*: 1.3 g (10 mMol) **1** wurden in 450 ccm Äthanol 6 Stdn. bestrahlt, wobei 50 mg (4%) des 1-Dimeren **3** (Schmp. 334–336°, Misch-Schmp. ohne Depression) ausfielen, die abfiltriert wurden. Nach dem Abdestillieren des Äthanol i. Vak. kochte man den Rückstand mit 150 ccm Petroläther (40–60°) aus und dekantierte von braunem Harz ab. Abdampfen des Petroläthers gab 700 mg (39%) farblose Kristalle vom Schmp. um 60°, die nach Umkristallisation aus Petroläther (40–60°) bei 64–66° schmolzen und mit einem nach l.c.<sup>11)</sup> dargestellten 3-Äthoxy-phthalid identisch waren.

*Versuch der thermischen Umsetzung von 1 mit Äthanol*: Nach 12stdg. Erhitzen von **1** in Äthanol unter Rückfluß konnte kein **9** erhalten werden. Selbst als 500 mg (3.75 mMol) **1** mit 5 ccm Äthanol im Bombenrohr 7 Stdn. auf 150° erhitzt wurden, war kein **9** zu isolieren, sondern es wurden nach Umkristallisation aus Äthanol 400 mg (80%) reines **1** zurückisoliert.

*Photoreaktion von 1 mit Maleinsäureanhydrid zu 1.4-Dihydroxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (14)*: 2.6 g (20 mMol) **1** und 3.9 g (40 mMol) Maleinsäureanhydrid in 200 ccm Methylchlorid und 700 ccm Cyclohexan wurden bei 20° unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Nach jeweils 12 Stdn. filtrierte man vom Niederschlag ab und befreite den Kühlmantel der UV-Lampe vom Belag. Nach 48 Stdn. waren so 2.5 g rohes **14** abgetrennt worden; weitere 500 mg erhielt man nach Abdampfen der Lösungsmittel und Chromatographie aus Methylchloridlösung an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm). Rohausb. an **14**: 3.0 g (67%) vom Schmp. 265–270°. Aus Äthanol kristallisierte analysenreines **14** vom Schmp. 280° (Zers.).

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (230.2) Ber. C 62.62 H 2.63  
Gef. C 62.51 H 2.62 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 230 (M<sup>+</sup>)

<sup>33)</sup> C. Graebe und H. Schmalzigang, Liebigs Ann. Chem. **228**, 126 (1885).

Bei der Säulenchromatographie wurden außer **14** noch 100 mg einer in roten Nadeln vom Schmp. 360° kristallisierenden Substanz erhalten, die durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich mit einem nach l.c.<sup>15)</sup> dargestellten Produkt als 6.11-Dihydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (**18**) identifiziert wurde. Ausb. 3%.

*Versuch der thermischen Umsetzung von 1 mit Maleinsäureanhydrid:* Als 300 mg **1** mit 300 mg Maleinsäureanhydrid in 25 ccm Xylol 21 Stdn. unter Rückfluß erhitzt wurden, konnte kein **14** isoliert werden.

*1.4-Dimethoxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (**15**) aus **14**:* 30 mg (0.13 mMol) **14** löste man in 10 ccm Tetrahydrofuran und versetzte mit einer Lösung überschüss. Diazomethans in Äther. Nach 1 Stde. dampfte man die Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand zweimal aus Äthanol um: 30 mg (59%) vom Schmp. 194–195° (Lit.<sup>14)</sup>: 203–204°).

$C_{14}H_{10}O_5$  (258.2) Ber. C 65.12 H 3.90 Gef. C 64.84 H 4.05

*1.4-Dimethoxy-2.3-bis-hydroxymethyl-naphthalin (**16**) aus **15**:* 60 mg (0.23 mMol) **15** wurden in 180 ccm Äther mit 500 mg (13 mMol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Man erhitzte 30 Min. unter Rückfluß, zersetzte überschüss. LiAlH<sub>4</sub> mit Methanol, säuerte mit verd. Salzsäure an und trennte die organische Phase ab. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus Benzin (60–70°) 45 mg (77%) **16** in farblosen Nadeln vom Schmp. 137–139°.

$C_{14}H_{16}O_4$  (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 2CH<sub>3</sub>O 24.95 Gef. C 67.72 H 6.25 CH<sub>3</sub>O 24.85

*Photoreaktion von 1 mit Naphthochinon-(1.4) zu 6.11-Dihydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (**18**):* 1.3 g (10 mMol) **1** und 4.7 g (30 mMol) frisch umkristallisiertes Naphthochinon-(1.4) wurden in 500 ccm Methylchlorid und 400 ccm Cyclohexan 12 Stdn. bei 20° unter Stickstoff bestrahlt: 100 mg **18** in roten Kristallen; weitere 300 mg **18** wurden nach Abdampfen der Lösungsmittel und Umkristallisation des Rückstandes aus Chloroform erhalten. Gesamtausb. 13.5% **18** vom Schmp. 360°, identisch mit authent. Produkt<sup>15)</sup>. (Die Bestrahlung wurde bei diesem Versuch wegen der intensiven Lichtabsorption der Reaktionslösung durch das gebildete **18** nach kürzerer Reaktionszeit beendet als bei den übrigen Photoreaktionen von **1**.)

*Photoreaktionen von 1 mit Alkenen zu 3'-Oxo-spiro[cyclopropan-1.1'-phthalanen] (**19**)*

a) *Reaktion mit Cyclohexen zu **19c**:* 2.6 g (20 mMol) **1** wurden in 300 ccm Methylchlorid und 500 ccm Cyclohexen 20 Stdn. unter Stickstoff bei 20° bestrahlt. Man entfernte die Lösungsmittel i. Vak. und extrahierte den Rückstand mit 4 mal 180 ccm siedendem Benzin (60–70°), wobei 200 mg gelbe Kristalle zurückblieben. Diese wurden, wie oben angegeben, in 115 mg (7.7%) **2** und 40 mg (2.7%) **3** aufgetrennt.

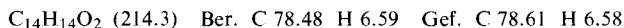
Die Benzin-Lösungen engte man auf 100 ccm ein, wobei 1.1 g (42%) **1** ausfielen. Nach Abtrennen von **1** und Abdampfen des restlichen Benzins blieben 1.9 g eines gelben Öles zurück, die an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) aus Methylchlorid chromatographiert wurden. Das Eluat wurde im Kugelrohr destilliert. Die bei 140°/0.01 Torr übergangende Substanz (900 mg) kristallisierte nach einiger Zeit und wurde aus Benzin (60–70°) umkristallisiert: 850 mg (35%) vom Schmp. 87–88°.

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59

Gef. C 78.59 H 6.66 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 214 (M<sup>+</sup>)

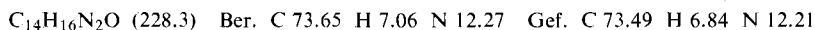
Bei einigen Ansätzen wurde **19c** in einer bei 67–68° schmelzenden Form isoliert, die nach 5 Min. bei 70–75° wieder erstarrte und nun den höheren Schmp. hatte. Auch bei der tiefer-

schmelzenden Form handelt es sich um ein analysenreines Produkt, dessen spektroskopische Eigenschaften mit denen der bei 87–88° schmelzenden Verbindung praktisch übereinstimmen.

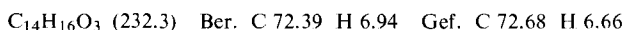


Umsetzung von **19c** mit Hydrazinhydrat zu 4-Cyclohexyl-phthalazon-(1) (**21**): 500 mg (2.3 mMol) **19c** wurden in 15 ccm Äthanol mit 375 mg (75 mMol) Hydrazinhydrat 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engte auf das halbe Vol. ein und fügte in der Hitze Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Beim Abkühlen ausgeschiedene Kristalle wurden abgesaugt und i. Vak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet: 400 mg **20** vom Schmp. 125°. Beim Versuch, **20** aus Äthanol/Wasser oder aus Benzin umzukristallisieren, sank der Schmp. immer weiter bis auf den Schmp. der Ausgangssubstanz.

Wurden 400 mg rohes **20** in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und nach 5 Min. auf Eis gegossen, so waren nach Äther-Extraktion, Einengen und Umkristallisieren aus Benzin (60–70°)/Benzol (1:1) 350 mg (66%) **21** vom Schmp. 180–182° erhältlich, identisch mit einem aus 1.2.3.4.5.6-Hexahydro-benzophenon-carbonsäure-(2') und Hydrazinhydrat erhaltenen Produkt (s. unten).

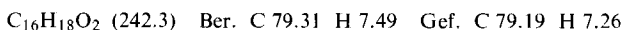


1.2.3.4.5.6-Hexahydro-benzophenon-carbonsäure-(2') (**22**): Zu einer aus 32.6 g (200 mMol) Bromcyclohexan und 4.9 g (200 mg-Atom) Magnesium in 1000 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung gab man portionsweise 18.3 g (100 mMol) wasserfr. Cadmiumchlorid. Nach 2stdg. Rühren gab man zu der gebildeten Dicyclohexylcadmium-Lösung 29.6 g (200 mMol) Phthalsäureanhydrid und kochte 12 Stdn. unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit Wasser und verd. Schwefelsäure wurde die ätherische Lösung abgetrennt. Aus ihr erhielt man mit 2*n* NaOH die Carbonsäure, die nach dem Ansäuern wieder in Äther aufgenommen wurde. Die bei 165–170°/0.01 Torr erhaltene Fraktion wurde aus Benzin (60–70°) umkristallisiert: Schmp. 82–83°, 29 g (63%). **22** liegt nach Aussage der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in der Hydroxylacton-Form vor.



4-Cyclohexyl-phthalazon-(1) (**21**) aus **22**: 150 mg **22** wurden mit 3 g Hydrazinhydrat in 5 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus Benzol kristallisierten 115 mg (78%) **21** mit Schmp. 182–183°. Das so gewonnene **21** gab im Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen keine Depression.

b) Reaktion mit Cycloocten zu **19d**: 1.3 g (10 mMol) **I** und 55 g (500 mMol) Cycloocten in 100 ccm Methylenchlorid und 800 ccm Cyclohexan wurden 24 Stdn. bei 20° unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Man destillierte die Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte aus Methylenchlorid an Kieselgel (Merck, 0.01–0.2 mm). Abdampfen und Umkristallisation aus Äthanol/Benzin (60–70°) ergaben 1.6 g (66%) **19d** vom Schmp. 149–151°.



c) Reaktion mit Propen zu **19a**: In eine Lösung von 2.0 g (15 mMol) **1** in 200 ccm Methylenchlorid und 600 ccm Cyclohexan wurde 2 Stdn. lang in kräftigem Strom Propen eingeleitet. Unter weiterem Einleiten von Propen bestrahlte man 24 Stdn. bei 20°. Den Eindampfrückstand extrahierte man viermal mit je 200 ccm Benzin (60–70°). Die Extrakte wurden eingedampft und aus Methylenchlorid an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) chromatographiert: 1.6 g (61%) rohes **19a**, das bei 120°/0.1 Torr aus dem Kugelrohr destilliert wurde. 1.1 g (45%) analysenreines Produkt, das nach Gaschromatogramm eine Mischung von

*cis*- und *trans*-Isomeren (bezüglich der Stellung der C-Methyl-Gruppe zum aromatischen Rest) im Verhältnis 3 : 7 ist.

$C_{11}H_{10}O_2$  (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79

Gef. C 75.61 H 5.67 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 174 ( $M^+$ )

d) *Reaktion mit Isobuten zu 19b*: In eine Lösung von 2.1 g (16 mMol) **1** in 200 ccm Methylenchlorid und 700 ccm Cyclohexan leitete man 3 Stdn. bei Raumtemp. einen kräftigen *Isobuten*-Strom. Unter weiterem Einleiten von *Isobuten* wurde 20 Stdn. bei 20° bestrahlt. Man destillierte die Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand viermal mit je 250 ccm siedendem Benzin (60–70°) und dampfte das Extraktionsmittel i. Vak. ab. Das erhaltene Öl (2.1 g) wurde bei 125°/1.5 Torr destilliert. Das Destillat erstarrte und hatte, aus Benzin (60–70°) umkristallisiert, Schmp. 68–69°. Ausb. 1.9 g (65%).

$C_{12}H_{12}O_2$  (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.42 H 6.60 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 188 ( $M^+$ )

e) *Reaktion mit Butadien-(1.3) zu 19e*: In eine Lösung von 2.1 g (16 mMol) **1** in 250 ccm Methylenchlorid und 650 ccm Cyclohexan wurde 2 Stdn. *Butadien* eingeleitet und wie oben 24 Stdn. bei 20° bestrahlt. Der Abdampf-Rückstand wurde mit 4mal 250 ccm siedendem Petroläther (40–60°) extrahiert. Aus Benzin (60–70°) 1.6 g (54%) farblose Nadeln vom Schmp. 101–102°.

$C_{12}H_{10}O_2$  (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41

Gef. C 77.35 H 5.15 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 186 ( $M^+$ )

f) *Reaktion mit 2,3-Dimethyl-butadien-(1.3) zu 19f*: 1.3 g (10 mMol) **1** und 82 g (1 Mol) *2,3-Dimethyl-butadien* in 150 ccm Methylenchlorid und 700 ccm Cyclohexan wurden 40 Stdn. bei 20° unter Stickstoff bestrahlt. Aus dem harzigen Eindampfrückstand trennte man polymere Anteile durch Chromatographie aus Methylenchlorid an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) ab. Das Eluat destillierte man mehrmals aus dem Kugelrohr: Sdp.<sub>0.01</sub> 105°; nach Umkristallisation aus Benzin (60–70°) Schmp. 90–91°; Ausb. 800 mg (37%).

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.75 H 6.66

g) *Reaktion mit Äthylvinyläther zu 19g*: Eine Lösung von 1.9 g (14.5 mMol) **1** in 500 ccm frisch dest. *Äthylvinyläther*, 100 ccm Methylenchlorid und 300 ccm Cyclohexan wurde 30 Stdn. bei 20° bestrahlt. Man dampfte im Rotationsverdampfer ein und extrahierte das Öl mit 4mal 200 ccm siedendem Benzin (60–70°). Abdampfen des Benzins und zweimalige Destillation aus dem Kugelrohr ergab **19g** als hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>0.01</sub> 110°; 1.4 g (47%). Nach Gaschromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt **19g** als *cis-trans*-Isomeren-Gemisch im Verhältnis 1 : 3 vor.

$C_{12}H_{12}O_3$  (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.35 H 5.91

*Photoreaktion von 1 mit Diphenylacetylen zu 3'-Oxo-2,3-diphenyl-spiro[cyclopropen-1,1'-phthalan] (23)*: 1.3 g (10 mMol) **1** und 8.9 g (50 mMol) *Diphenylacetylen* in 100 ccm Methylenchlorid und 800 ccm Cyclohexan wurden unter Stickstoff 48 Stdn. bei 20° bestrahlt. Man entfernte die Lösungsmittel i. Vak. und wusch den kristallinen Rückstand zur Entfernung von nicht umgesetztem **1** und überschüss. *Diphenylacetylen* mit 50 ccm Benzin (60–70°). Bei der Umkristallisation aus Benzol/Äthanol (1 : 1) wurden 100 mg (7.7%) unlösl. **2** abgetrennt. Aus der Lösung kristallisierten 1.4 g (45%) **23** in farblosen Nadeln vom Schmp. 162–163°.

$C_{22}H_{14}O_2$  (310.3) Ber. C 85.14 H 4.55

Gef. C 84.92 H 4.64 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 310 ( $M^+$ )

Umsetzung von **1** mit *Morpholin*: 0.65 g (5 mMol) **1** in 50 ccm Cyclohexan reagierten mit 20 g (250 mMol) *Morpholin* exotherm. Man dampfte Lösungsmittel und überschüss. *Morpholin* i. Vak. ab und kristallisierte aus Petroläther (Sdp. 40°) um: 1.4 g (75%) des bei 160 bis 162° schmelzenden *Morpholin-Aminal-Amids 7 der Phthalaldehydsäure*.

$C_{20}H_{29}N_3O_4$  (376.5) Ber. C 63.97 H 7.79 N 11.19 Gef. C 64.15 H 7.85 N 11.21

Mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in Eisessig wurde das entsprechende *Hydrazon 8* erhalten: orangegelbe Nadeln vom Schmp. 260--261°.

$C_{18}H_{17}N_5O_6$  (399.4) Ber. C 54.13 H 4.29 N 17.54 Gef. C 53.94 H 4.24 N 17.82

*Photolyse von 4,7-Dimethoxy-3,3-diphenyl-isoindazol (30) zu 1,4-Dimethoxy-9-phenylfluoren (32)*: 330 mg (1 mMol) **30** — aus *4,7-Dihydroxy-3,3-diphenyl-isoindazol*<sup>28)</sup> mit *Dimethylsulfat* in 91proz. Ausb. — wurden in 300 ccm Methylenchlorid unter  $N_2$  bei 20° mit einer Hg-Hochdrucklampe 3 Stdn. bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man durch Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) 230 mg (75%) rohes **32** mit Schmp. 128°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin (60–70°) ergab 150 mg (49%) analysenreines **32** vom Schmp. 134°.

$C_{21}H_{18}O_2$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00  $2CH_3O$  20.53

Gef. C 83.31 H 5.78  $CH_3O$  20.71

Mol.-Gew. (osmometr.) 273

*Versuch der Umsetzung von Dimesityldiazomethan mit p-Benzochinon*: 2.1 g (19.5 mMol) *p-Benzochinon* und 6.1 g (22 mMol) *Dimesityldiazomethan*<sup>30)</sup> in einer Mischung aus 30 ccm Benzol und 30 ccm Benzin (60–70°) wurden 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsansatz konnten 3.2 g (52.5%) reines *Dimesityldiazomethan* und 1.6 g (76%) reines *p-Benzochinon* zurückisoliert werden. Ein Additionsprodukt war nicht nachzuweisen.

[479/67]