

Theophil Eicher und Erwin von Angerer

## Zur Reaktionsweise von Methylencyclopropenen mit Diazoalkanen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

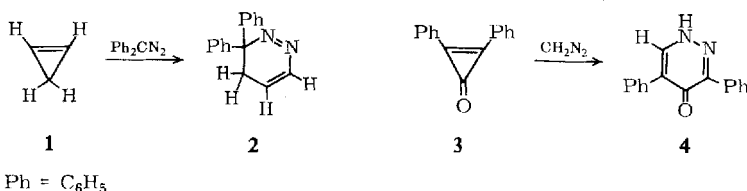
(Eingegangen am 1. August 1969)

Die Umsetzungen von Diazomethan, Diazoäthan und 1-Diazo-propan mit den Methylencyclopropenen **8** und **15** werden untersucht. **8** ergibt Pyridazin-Derivate, im Falle des Diazoäthans wird als Zwischenstufe die cyclische Azoverbindung **12** gefaßt. **15** liefert Pyrazolenin-Derivate, die thermisch zum Pyrazol **20** bzw. den Cyclopropenen **17a** und **b** umgewandelt werden. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

### On the Mode of Reaction of Methylene Cyclopropenes with Diazo Alkanes

The reactions of diazomethane, diazoethane and 1-diazopropane with methylene cyclopropenes **8** and **15** are investigated. **8** yields pyridazine derivatives; with diazoethane the cyclic azo compound **12** is obtained as an intermediate of pyridazine formation. **15** yields pyrazolenine derivatives which are transformed thermally either to pyrazole **20** or to the cyclopropene derivatives **17a** and **b**. The reaction mechanisms are discussed.

Diazoverbindungen addieren leicht an die gespannte Doppelbindung des Cyclopropens (**1**)<sup>1)</sup> und des Diphenyl-cyclopropens (**3**)<sup>2,3)</sup>. So bildet sich z. B. aus **1** und Diphenyl-diazo-methan die cyclisch ungesättigte Azoverbindung **2**, aus **3** und Diazomethan das 3,5-Diphenyl-pyridazinon-(4) (**4**) unter Öffnung des Dreirings:



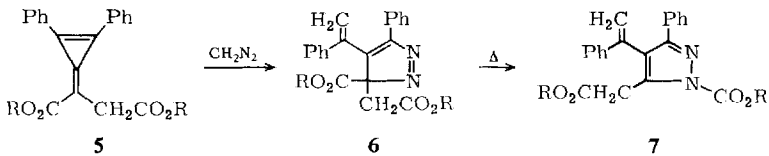
Pyron und Jones<sup>4)</sup> konnten bei der Reaktion von Diazomethan mit dem Methylencyclopropen **5** aus dem Auftreten des Pyrazols **7** die Bildung eines Pyrazolenins **6** wahrscheinlich machen:

1) K. B. Wiberg und W. J. Bartley, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6275 (1960).

2) R. Breslow, Th. Eicher, A. Krebs, R. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1320 (1965).

3) P. T. Izzo und A. S. Kende, Chem. and Ind. **1964**, 839.

4) R. S. Pyron und W. M. Jones, J. org. Chemistry **32**, 4048 (1967).

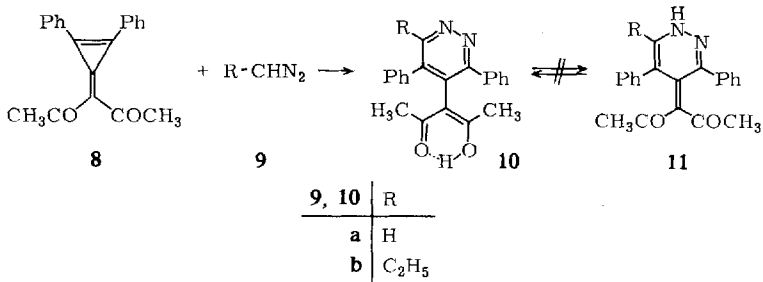


Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität von Methylencyclopropenen haben wir 1,2-Diphenyl-3-diacetylmethylen-cyclopropen (**8**)<sup>5)</sup> und 10-[Diphenylcyclopropenylyden]-anthron (**15**)<sup>6)</sup> mit Diazoalkanen umgesetzt.

## 1. Umsetzungen von **8** mit Diazoalkanen

### a) **8** mit Diazomethan und 1-Diazo-propan

Umsetzung bei 0° in Äther oder Äther/Tetrahydrofuran ergibt farblose, kristallisierte 1:1-Addukte von Diazoalkan an **8**. Diese enthalten, wie aus den Spektren und der Bildung von Cu-Komplexen hervorgeht, eine chelatisierte Diacetylmethyl-Gruppierung (IR: breite Absorptionen bei 1580–1590/cm<sup>-1</sup>); NMR: chelatisiertes OH bei  $\tau \sim -6.5$ , Singulett zweier COCH<sub>3</sub>-Gruppen bei  $\tau$  8.25); als weiteres Strukturelement ist ein Diphenylpyridazin-System vorhanden (neben dem Multiplett zweier Phenylgruppen weist das Diazomethan-Addukt ein H<sub>1</sub>-Singulett bei  $\tau$  0.70<sup>8)</sup>, das



Diazopropan-Addukt eine Äthylgruppe auf). Diese Daten sichern Struktur **10** eines enolisierten 4-Diacetylmethyl-3,5-diphenyl-pyridazins. Das Tautomere **11** ist weder in Lösung noch im festen Zustand nachzuweisen.

### b) **8** und Diazoäthan

Aus Lösungen von **8** und Diazoäthan bei 0° scheidet sich nach einiger Zeit ein orangefarbenes, kristallines 1:1-Addukt vom Schmp. 134–135° aus, das thermisch sowie gegen Säuren und Basen labil ist. Es unterscheidet sich in seinen Spektren<sup>9)</sup> charakteristisch von **10**. Im IR-Spektrum finden sich eine konjugierte Carbonyl-

<sup>5)</sup> Th. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. **21b**, 899 (1966).

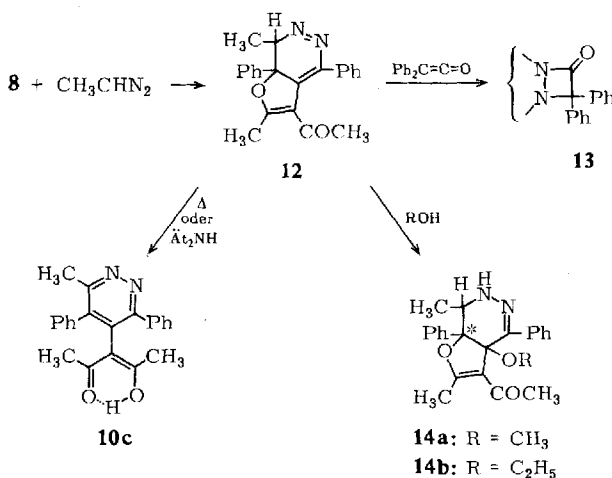
<sup>6)</sup> Th. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch. **21b**, 295 (1966); B. Föhlisch und P. Bürgle, Liebigs Ann. Chem. **701**, 67 (1967).

<sup>7)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 109, D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

<sup>8)</sup> In diesem Bereich befindet sich das Proton in 6-Stellung des Pyridazins: z. B. Pyridazin  $\tau$  0.50; 4-Chlor-3,6-diphenyl-pyridazin  $\tau$  1.10.

<sup>9)</sup> Die Aufnahme eines NMR-Spektrums war infolge der Instabilität von **12** nicht möglich.

schwungung bei 1675/cm und zwei intensive Banden im Bereich der C=C-, C=N- und N=N-Valenzschwingung bei 1650 und 1575/cm, im UV-Spektrum eine langwellige Absorption geringer Intensität bei 455 nm ( $\epsilon = 1350$ ), deren Bandenlage und Extinktion auf den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang eines konjugierten Azo-Chromophors hinweist<sup>10</sup>. Eine N=N-Gruppierung ist auch chemisch nachweisbar durch die Anlagerung von Diphenylketen zum farblosen 1:1-Addukt **13** mit den spektralen Charakteristika eines Diazetidinsons<sup>11</sup> (IR: Vierring-C=O bei 1773/cm). Damit dürfte das Reaktionsprodukt von **8** mit Diazoäthan die Struktur einer konjugierten cyclischen Azo-Verbindung **12** besitzen<sup>12</sup>:



**12** isomerisiert in der Schmelze oder bei Behandlung mit Base zum farblosen Pyridazin **10c**. Beim Erhitzen in Alkoholen addiert **12** glatt  $\text{ROH}$  zu gelben cyclischen Hydrazonen **14**, deren Struktur aus den Spektren abgeleitet werden kann. Als Vinyläther setzt sich **14** mit katalytischen Mengen Säure mit einem Stereoisomeren (wahrscheinlich über Epimerisierung am  $\text{C}^*$ ) ins Gleichgewicht, wie die NMR-Untersuchung zeigt; die Versuche dazu sind jedoch noch nicht abgeschlossen (Näheres siehe S. 347).

## 2. Umsetzungen von **15** mit Diazoalkanen

### a) **15** mit Diazoäthan und 1-Diazo-propan

Das rote Methylencyclopropen **15**<sup>6)</sup> setzt sich mit Überschuß Diazoalkan bei  $-15^\circ$  rasch um. Durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol können jeweils zwei isomere farblose 1:1-Addukte **A** und **B** (**A** schwerer löslich als **B**) abgetrennt werden.

Beide Isomeren sind in ihren Spektren sehr ähnlich; wichtigste Kriterien sind im IR intensive Absorptionen einer konjugierten Carbonylgruppe bei 1660–1670/cm, im NMR das Auftreten eines Vinyl-Protons im Bereich von  $\tau = 4.3\text{--}4.6$ , dessen

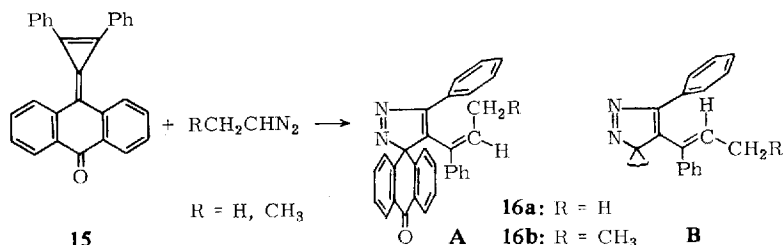
<sup>10)</sup> Vgl. dazu C. G. Overberger, J. W. Stoddard, C. Yaroslavsky, H. Katz und J.-P. Anselme, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3226 (1969), und dort zit. frühere Literatur.

<sup>11)</sup> W. Fischer und E. Fahr, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5245.

<sup>12)</sup> Mit **12** vergleichbare spektrale Daten weisen die cyclischen Vinyläther (5,6-Dihydro-6aH-cyclopenta[b]furane) auf, die aus **8** und Enaminen entstehen: Th. Born, Diplomarb., Univ. Würzburg 1969.

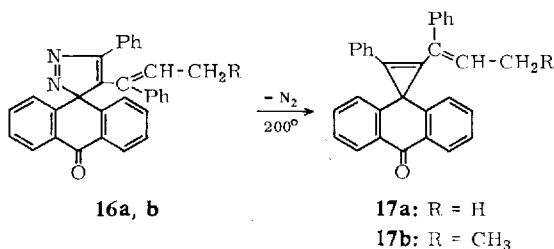
durch benachbarte  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppen bedingte Aufspaltung das Strukturelement  $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}$  bzw.  $\text{CH}_3$ ) diagnostiziert. Erhebliche Unterschiede bestehen lediglich in den NMR-Positionen der zur Doppelbindung  $\alpha$ -ständigen Protonen, die um ca.  $\tau - 0.4$  zwischen den beiden Isomeren differieren.

Damit – und aus dem chemischen Verhalten – erscheint für die 1:1-Addukte eine Pyrazolenin-Struktur **16a** bzw. **16b** angezeigt mit *cis-trans*-Isomerie an der olefinischen Doppelbindung:



Obige Molekül-Konfiguration vorausgesetzt, befindet sich die  $\text{CH}_2\text{R}$ -Gruppe im Isomeren **A** direkt über der Phenylgruppe des Heterocyclus, was eine zusätzliche Abschirmung durch den Ringstrom des Aromaten und damit die ungewöhnliche Verschiebung der Allyl-Protonen nach hohem Feld bedingt.

Beide Isomerenpaare **16a** und **16b** eliminieren in der Schmelze bei  $200^\circ \text{N}_2$ . Es entstehen – jeweils aus **A** und **B** identische – stickstoff-freie Produkte, in denen nach IR die konjugierte Carbonylgruppe des Anthronsystems ( $\text{C}=\text{O}$  1655/cm) und nach NMR die olefinische Gruppierung  $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$  erhalten geblieben ist. Eine neue Bande im IR bei  $\sim 1830/\text{cm}$  weist auf die Entstehung eines unsymmetrisch substituierten Cyclopropens<sup>13)</sup> der Struktur **17**:



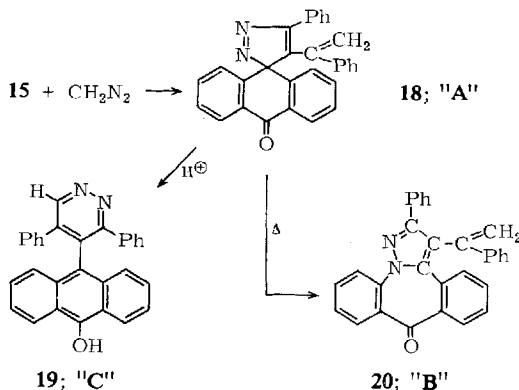
#### b) **15** und Diazomethan

Setzt man **15** bei  $-15^\circ$  mit Überschuß Diazomethan um, so kristallisiert ein Produkt aus, das nach NMR- und IR-Spektrum ein Gemisch aus zwei strukturell ähnlichen Komponenten – wieder „**A**“ und „**B**“ genannt – darstellt. Es enthält – analog den Produkten aus Diazoäthan und -propan – konjugierte Carbonylgruppen (1650/cm) und Vinyl-Protonen als  $=\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\tau = 4.7$ . Bei Erwärmen verschwindet „**A**“ unter Umwandlung in die Komponente „**B**“, wie DC-chromatographisch eindeutig zu zeigen ist.

Auch „**B**“ ist nach Elementaranalyse ein 1:1-Addukt, ist jedoch – im Gegensatz zu den Pyrazolenin-1:1-Addukten **16a** und **16b** – thermisch sehr beständig: unter

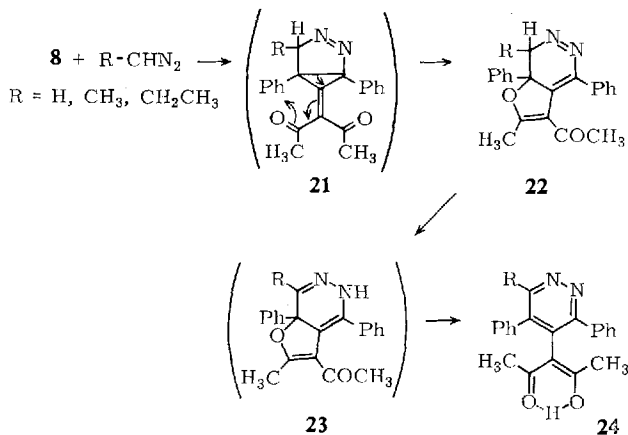
<sup>13)</sup> Die  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung asymmetrisch substituierter Cyclopropene liegt im Bereich von 1820–1860/cm; vgl. *Th. Eicher und A. Hansen, Chem. Ber.* **102**, 319 (1969).

vergleichbaren Bedingungen wird keine  $N_2$ -Abspaltung beobachtet. „B“ unterscheidet sich von obigem Gemisch aus „A“ und „B“ auch im Verhalten gegenüber Säure. Während das Gemisch beim Erhitzen in Eisessig ein neues, gelbes Isomeres „C“ liefert, läßt sich „B“ allein nicht in „C“ umwandeln. Da für „C“ aus den Spektren (IR: 3100/cm (OH), keine C=O-Bande, 1580/cm (C=C); NMR: nur aromatische Protonen, darunter aber Pyridazin-6-H bei  $\tau = 0,90$ ) durch Vergleich mit **10a–c** auf die Struktur eines 3,5-Diphenyl-4-[10-hydroxy-anthryl-(9)]-pyridazins (**19**) zu schließen ist, bleibt für „B“ als Alternative zum Pyrazolenin **18** eine Pyrazolo-dibenz-azepin-Struktur **20** zu diskutieren:



### 3. Diskussion und Reaktionsmechanismen

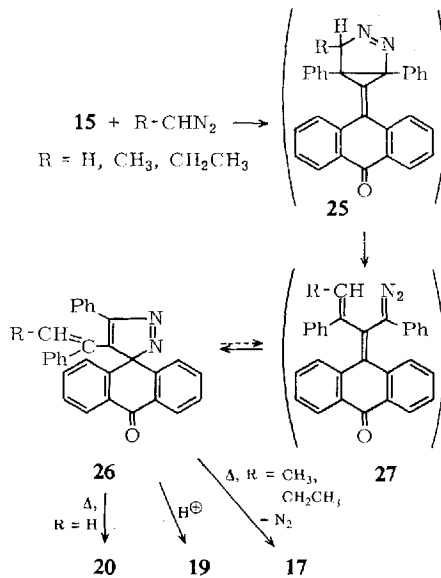
Die Ergebnisse untermauern im wesentlichen die bisher entwickelten Vorstellungen über die Reaktionsmöglichkeiten des Triafulven-Systems gegenüber Diazoalkanen<sup>2,4</sup>. Sowohl bei **8** als auch bei **15** dürfte sich primär der 1,3-Dipol Diazoalkan an die 1,2-Doppelbindung anlagern\*):



\*) Es liegen keinerlei Anhaltspunkte vor, daß daneben die von *H. Prinzbach* und *U. Fischer*, *Helv. chim. Acta* **50**, 1692 (1967), bei Calicenen beobachtete Addition an die semi-cyclische Doppelbindung eintritt.

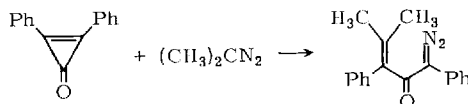
Die – im Prinzip schon früher<sup>2)</sup> verifizierte – Weiterreaktion des Diaza-bicyclo-[3.1.0]hexans **21** zum Pyridazin **24** erfährt eine unerwartete mechanistische Variante: das Eingreifen der Diacetylmethyl-Gruppe führt zum cyclischen Vinyläther **22** als Zwischenstufe, wie **12** und seine thermische und basenkatalysierte Isomerisierung zu **10c** zeigen. Die bekannte<sup>14)</sup> Umlagerungstendenz  $\alpha$ -C–H-Bindungen enthaltender Azoverbindungen zu Hydrazone legt nahe, daß in dieser Reaktionsfolge **23** zwischengeschaltet ist.

Der Weiterreaktion des „Primärprodukts“ **25** aus **15** kann das von Jones<sup>4)</sup> vorgeschlagene Reaktionsschema zugrunde gelegt werden. An die Ringöffnung des Anthryliden-(9)-diazabicyclo[3.1.0]hexans **25** zur ungesättigten Diazoverbindung \*) **27** schließt sich erneuter Ringschluß zum Spiro-pyrazolenin **26** mit der in **16a** und **16b** beobachteten  $\alpha$ -Styryl-Gruppierung an:



Es erscheint bemerkenswert, daß die bei Pyrazoleninen häufige thermische Isomerisierung zum Pyrazol<sup>15)</sup> offensichtlich nur im Falle des Diazomethan-Adduktes **18**

\*) *Anm. b. d. Korr.* (3. 11. 69): M. Franck-Neumann und C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 2659, erhielten aus Diphenylcyclopropenon und 2-Diazo-propan eine **27** analoge Diazoverbindung:



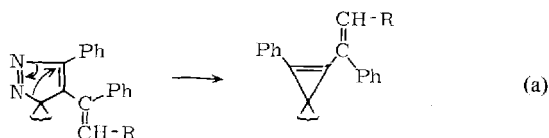
<sup>14)</sup> Zur Umwandlung einer cyclischen Azoverbindung in das entsprechende Hydrazone unter der Einwirkung von Säure siehe S. G. Cohen, S.-H. Hsiao, E. Saklad und C. H. Wang, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4400 (1957).

<sup>15)</sup> J. van Alphen, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **62**, 485 (1943); R. Hüttel, K. Franke, H. Martin und J. Riedl, *Chem. Ber.* **93**, 1433 (1960).

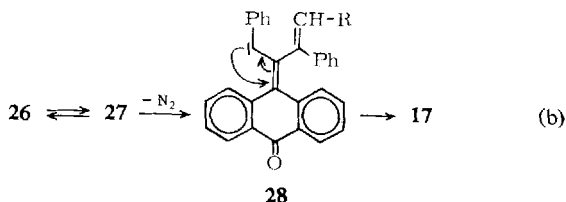
eintritt. Stattdessen eliminieren die Pyrazolenine **16a** und **b**  $N_2$  unter Bildung der Spiro-cyclopropene **17**, ein Verhalten, das bisher nur bei der Photolyse von Pyrazoleninen zu beobachten war<sup>16)</sup>.

Modellbetrachtungen legen die Vermutung nahe, daß der Grund dafür in den besonderen sterischen Gegebenheiten des Gesamtsystems zu suchen ist: im Pyrazol **20** verhindert die Raumerfüllung der Substituenten durchgehende Coplanarität und damit volle konjugative Stabilisierung. Diese ist jedoch im Cyclopropen **17** ermöglicht und erlaubt, zusammen mit der geringeren sterischen „Packung“, die (relativ hohe) Bildungsenergie des Dreirings schon thermisch aufzubringen.

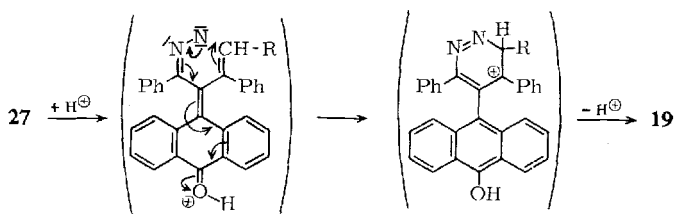
Für die Cyclopropen-Bildung aus **26** sind verschiedene Mechanismen zu diskutieren. Einmal ist ein Synchronprozeß<sup>17)</sup> gemäß (a) denkbar, zum andern kann das



Pyrazolenin **26** reversibel zur Diazoverbindung **27** ringöffnen und diese nach  $N_2$ -Abspaltung in Analogie zu den Befunden von Closs<sup>18)</sup> über das Carben **28** den Cyclopropenring schließen (b):



Impliziert man Reversibilität des Prozesses  $27 \rightarrow 26$ , so bietet sich damit auch eine Formulierungsmöglichkeit der Bildung des Isomeren „C“ aus **18** an:



Zur Klärung der mechanistischen Aspekte sind weitere Versuche im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln zu Dank verbunden.

<sup>16)</sup> Direkt vergleichbar ist die photochemische Umwandlung des 3,3-Diphenyl-pyrazolenins zum 1,1-Diphenyl-cyclopropen: G. Snatzke und H. Langen, Chem. Ber. **102**, 1865 (1969).

<sup>17)</sup> Siehe dazu M. Martin und W. R. Roth, Chem. Ber. **102**, 811 (1969), und dort zitierte Literatur.

<sup>18)</sup> G. L. Closs, L. E. Closs und W. Böll, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 (1963).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Infracord IR 137 und 137 G von Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit dem Cary 14-, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen.

Die Reaktionen mit säulenchromatographischen Fraktionierungen (SC) an Kieselgel (Merck) wurden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgelplatten (HF<sub>254</sub> nach Stahl der Fa. Merck) verfolgt.

Äther. Lösungen von Diazomethan, Diazoäthan und 1-Diazo-propan wurden aus den entsprechenden *N*-Nitroso-*N*-alkyl-harnstoffen nach Vorschriften in l. c.<sup>19)</sup> dargestellt.

### A) Umsetzungen von 8

1) *Mit Diazomethan zu 4-Diacetylmethyl-3.5-diphenyl-pyridazin (10a)*: 1.00 g (3.5 mMol) **8** werden unter Rühren bei 0 bis +5° in 100 ccm *Diazomethan*-Lösung (ca. 60 mMol) eingetragen; **8** geht rotbraun in Lösung. Nach Abziehen des Solvens wird der feste Rückstand der SC unterworfen. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther (1:1) eluiert 0.70 g **10a** (61%), farblose Kristalle vom Schmp. 175–177°; aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 178–179°.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (330.4) Ber. C 76.34 H 5.49 N 8.48 Gef. C 76.29 H 5.66 N 8.58

IR (KBr): 1580/cm (C=O/C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 261 (16000), 300 nm (Schulter).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext</sub>): τ 8.25 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 2.30–2.85 (m, 10H, Aromaten-H), 0.70 (s, 1H, Pyridazin-6-H), –6.75 (s, 1H, OH chelatisiert).

Mit *Cu-Acetat* in Methanol wird ein kristallisierter *Cu-Chelat-Komplex* erhalten, Schmp. 265° (Zers.).

### 2) *Mit Diazoäthan*

a) *Umsetzung von 8 mit Diazoäthan zu 2.7-Dimethyl-4.7a-diphenyl-3-acetyl-7.7a-dihydro-furo[2.3-d]pyridazin (12)*: Eine Lösung von 1.50 g (5.2 mMol) **8** in 20 ccm Tetrahydrofuran wird bei 0° zu 80 ccm *Diazoäthan*-Lösung (ca. 35 mMol) gegeben und 1 Stde. gerührt. Nach ca. 45 Min. fällt aus der roten Lösung ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird: 0.55 g **12** (31%), Schmp. 132–134°; aus Benzol mit Äther oder Dimethoxyäthan rote Nadeln, Schmp. 134–135°.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13 Gef. C 76.99 H 6.04 N 8.18

IR (KBr): 1675/cm (C=O), 1650, 1575/cm (C=C, N=N?).

UV (Dimethoxyäthan, ε): 357 (6600), 372 (6600), 455 nm (1350).

b) *Umsetzung von 12 mit Diphenylketen zu 13*: Eine Suspension von 0.35 g (1.04 mMol) **12** in 10 ccm Benzol wird bei 20° mit 0.20 g (1.04 mMol) *Diphenylketen* umgesetzt, wobei **12** farblos in Lösung geht. Nach Abziehen des Solvens wird mit wenig Äther digeriert, 0.28 g (51%) farbloses 1:1-Addukt **13**, Zers.-P. 132–135°.

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (538.6) Ber. C 80.27 H 5.61 Gef. C 79.91 H 5.56

IR (KBr): 1773/cm (Vierring-C=O).

<sup>19)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 10/4, S. 538–539, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.



c) *Umlagerung von 12 zu 6-Methyl-4-diacetylmethyl-3.5-diphenyl-pyridazin (10c)*: 0.30 g (0.87 mMol) **12** werden 10 Min. auf 150° erhitzt. Danach wird durch SC (Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 1:1) gereinigt, man erhält 0.20 g **10c** (62%), Schmp. 204–206°; aus Isopropylalkohol farblose Blättchen, Schmp. 207–208°.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13 Gef. C 76.84 H 6.00 N 8.32

IR (KBr): 1580/cm (C=O/C–C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 252 (15300), 290 nm (Schulter).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 8.25 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 7.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.33–3.00 (m, 10H, Aromaten-H), –6.50 (s, 1H, OH chelatisiert).

d) *Addition von Methanol an 12 zu 3a-Methoxy-2.7-dimethyl-4.7a-diphenyl-3-acetyl-3a.6.7.7a-tetrahydro-furo[2.3-d]pyridazin (14a)*: Analoger Ansatz wie in e), 15 ccm *Methanol*. Man erhält 0.15 g **14a** (69%) als gelbe Kristalle vom Schmp. 190–191° aus *Methanol*.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (376.5) Ber. C 73.38 H 6.43 Gef. C 73.55 H 6.55

IR (KBr): 3300 (NH), 1680 (C=O), 1635 (C=N), 1590, 1570/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 338 (4050), 261 nm (8000).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 8.96 (d, 3H, –CH–CH<sub>3</sub>), 8.44, 8.39, 8.16, 8.00 (4 Singulettts, zus. 6H, COCH<sub>3</sub> + =C–CH<sub>3</sub>), 6.86, 6.79 (2 Singulettts, zus. 3H, –OCH<sub>3</sub>), 6.15 (q, 1H, –CH–CH<sub>3</sub>), 3.58 (s, 1H, NH), 2.32–2.82 (m, 10H, Aromaten-H).

NMR (Pyridin, TMS<sub>ext.</sub>): τ 9.62 (d, 3H), 9.05 (s, 3H), 8.66 (s, 3H), 7.50 (s, 3H), 6.78 (q, 1H).

Das NMR-Spektrum in Pyridin weist **14a** als einheitliche Substanz aus. Die in CDCl<sub>3</sub> beobachtete „Verdopplung“ der in Pyridin als Singulettts auftretenden Methylsignale deutet auf eine durch Säurespuren im Solvens verursachte Isomerisierung hin. Wegen des Fehlens der Signalverdopplung bei am Sechsring befindlichen Substituenten ist oben erwähnte Epimerisierung am C\* von **14a** anzunehmen. Gleiches gilt für **14b** (s. Vers. 2e)).

e) *Addition von Äthanol an 12 zu 3a-Äthoxy-2.7-dimethyl-4.7a-diphenyl-3-acetyl-3a.6.7.7a-tetrahydro-furo[2.3-d]pyridazin (14b)*: 0.20 g (0.58 mMol) **12** werden 5 Min. in 15 ccm *Äthanol* gekocht. Nach Eindampfen wird aus *Äthanol* umkristallisiert; 0.15 g **14b** (67%), gelbe Kristalle vom Schmp. 173–174°.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (390.5) Ber. C 73.82 H 6.71 N 7.17 Gef. C 74.06 H 6.76 N 7.14

IR (KBr): 3350 (NH), 1680 (C=O), 1640 (C=N), 1600, 1580/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 338 (5100), 255 nm (9800).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 8.98 (d, 3H, –CH–CH<sub>3</sub>), 9.00 (t, 3H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.45, 8.34, 8.17, 8.00 (4 Singulettts, zus. 6H, COCH<sub>3</sub> + =C–CH<sub>3</sub>), 6.72, 6.68 (2 Quadrupletts, zus. 2H, –OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.16 (q, 1H, –CH–CH<sub>3</sub>), 3.58 (s, 1H, NH), 2.32–2.82 (m, 10H, Aromaten-H).

3) *Mit 1-Diazo-propan zu 4-Diacetylmethyl-6-äthyl-3.5-diphenyl-pyridazin (10b)*

Zu 60 ccm äther. *1-Diazo-propan* (ca. 25 mMol) gibt man bei 0° eine Lösung von 3.00 g (10.4 mMol) **8** in 30 ccm Tetrahydrofuran. Nach 30 Min. Rühren wird das Solvens und der Überschuß Diazoalkan i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird der SC unterworfen (Eluens CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 1:1).

Die ersten Fraktionen stellen uneinheitliche Öle dar und werden nicht näher untersucht. Danach wird ein DC-einheitliches, farbloses Öl eluiert, das nach Anreiben mit *Äthanol* 0.55 g **10b** (15%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 149–151° ergibt; aus Isopropylalkohol Schmp. 152–153°.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (358.4) Ber. C 77.07 H 6.19 Gef. C 76.85 H 6.06

IR (KBr): 1590/cm (C=O/C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 250 (15900), 290 nm (Schulter).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 8.67 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.26 (s, 6H, COCH<sub>3</sub>), 7.08 (q, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32–3.00 (m, 10H, Aromaten-H), –6.50 (s, 1H, OH chelatisiert).

## B) Umsetzungen von 15

### 1) Mit Diazomethan

a) 4.00 g (10.5 mMol) **15**<sup>6)</sup> werden in 80 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und bei –15° unter Rühren mit 70 ccm vorgekühlter *Diazomethan*-Lösung (ca. 40 mMol) versetzt. Unter Entfärbung scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus; nach Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen 3.40 g (76% ber. auf 1:1-Addukt), nach DC aus zwei Komponenten („A“ und „B“) bestehend.

b) Erhitzt man 1.00 g (2.35 mMol) des Produkts aus a) 24 Stdn. auf 70°, so besteht die Substanz nach DC einheitlich aus „B“; nach Umkristallisation aus Äthanol 0.95 g (95%) „B“ (**20**) in farblosen Nadeln vom Schmp. 147–148°.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (424.5) Ber. C 84.88 H 4.74 N 6.60 Gef. C 84.44 H 4.89 N 6.70

IR (KBr): 1665 (C=O), 1590/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 251 (25800), 304 nm (Schulter).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 5.45, 4.71 (d, 2H, =CH<sub>2</sub>), 1.6–3.3 (m, 18H, Aromaten-H).

c) 0.50 g des Produkts aus a) werden 10 Min. bei 50° mit 15 ccm *Eisessig* gerührt. Man erhält 0.19 g (38%) schwerlösliches, gelbes *3,5-Diphenyl-4-[10-hydroxy-anthryl-(9)]-pyridazin* (**19**; „C“), noch anhaftendes „B“ (DC) kann durch Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entfernt werden; aus Nitromethan gelbe Blättchen, Schmp. 321–323°.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (424.5) Ber. C 84.88 H 4.74 N 6.60 Gef. C 84.28 H 4.91 N 6.70

IR (KBr): 3100 (breit, OH assoziiert), 1580, 1525/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 265 (78500), 376 (3800), 385 (6100), 402 (7500), 421 nm (5800).

NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, TMS<sub>ext.</sub>): τ 2.2–4.6 (m, 18H, Aromaten-H), 0.90 (s, 1H, Pyridazin-6-H).

### 2) Mit Diazoäthan zu 4'-[1-Phenyl-propenyl]-5'-phenyl-spiro[anthron-10.3'-(3H)pyrazol] (**16a**)

a) Zu 3.20 g (8.4 mMol) **15**, suspendiert in 40 ccm Tetrahydrofuran, gibt man bei –15° unter Rühren 50 ccm *Diazoäthan*-Lösung (ca. 20 mMol). Die rote Farbe verschwindet, im Laufe einer Stde. scheidet sich ein farbloses Produkt ab. Man filtriert, zieht vom Filtrat das Solvens ab und erhält durch Digerieren mit 20 ccm Äthanol 2.18 g (59%) Isomeres A (**16a**) vom Schmp. 168–171°; aus Nitromethan farblose Kristalle, Schmp. 172–173°.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (438.5) Ber. C 84.91 H 5.05 Gef. C 84.98 H 5.09

IR (KBr): 1665 (C=O), 1600, 1535/cm (C=C).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε): 251 (31800), 313 (6640, Schulter), 370 nm (Schulter).

NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>ext.</sub>): τ 9.06 (d, 3H, J = 7.0 Hz, =CH–CH<sub>3</sub>), 4.28 (q, 1H, J = 7.0 Hz, =CH–CH<sub>3</sub>), 1.5–3.76 (m, 18H, Aromaten-H).

Beim Einengen des braunen Äthanol-Filtrats scheiden sich 0.61 g (16%) **B** (**16a**) als farblose Kristalle vom Schmp. 128–130° aus; aus Äthanol Schmp. 130–131°.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (438.5) Ber. C 84.91 H 5.05 Gef. C 85.35 H 4.16

IR (KBr): 1670 (C=O), 1600/cm (C=C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon$ ): 265 (22300), 300 (15800), 316 (14500), 340 nm (Schulter).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  8.65 (d, 3H,  $J = 7.0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 4.47 (q, 1H,  $J = 7.0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 1.5–3.75 (m, 18H, Aromaten-H).

b) *Thermolyse von A und B zu 2'-[1-Phenyl-propenyl]-3'-phenyl-spiro[anthron-10.1'-cyclopropen] (17a)*: 0.25 g (0.57 mMol) A (**16a**) werden 15 Min. auf 200° erhitzt, dabei tritt Gasentwicklung auf. Nach dem Abkühlen wird mit 3 ccm Äthanol angerieben; 0.16 g (68%) **17a** als farblose Kristalle vom Schmp. 178–180°; aus Äthanol Schmp. 181–182°. Das Isomere **B (16a)** gibt unter den gleichen Bedingungen ein identisches Produkt.

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$  (410.5) Ber. C 90.71 H 5.40 Gef. C 90.89 H 5.23

IR (KBr): 1830 (C=C Cyclopropen), 1650 (C=O), 1605/cm (C=C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon$ ): 269 (23800), 306 (23300), 322 nm (22700).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  8.74 (d, 3H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 3.91 (q, 1H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 1.35–3.0 (m, 18H, Aromaten-H).

3) *Mit 1-Diazo-propan zu 4'-[1-Phenyl-buten-(1)-yl]-5'-phenyl-spiro[anthron-10.3'-[3H]-pyrazol] (16b)*

a) 3.00 g (7.85 mMol) **15** werden in 25 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und bei –15° unter Rühren mit 30 ccm 1-Diazo-propan-Lösung (ca. 12 mMol) versetzt (Entfärbung). Nach 30 Min. wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 15 ccm Äthanol digeriert; es verbleiben 2.60 g (73%) Isomeres A (**16b**), Schmp. 198–200°; aus Nitromethan farblose Kristalle vom Schmp. 201–202°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  (452.6) Ber. C 84.93 H 5.34 Gef. C 85.15 H 5.19

IR (KBr): 1670 (C=O), 1600/cm (C=C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon$ ): 251 (31200), 313 (6170), 370 nm (Schulter).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  9.62 (t, 3H,  $J = 7.0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 8.70 (quin, 2H,  $J = 7.0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.42 (t, 1H,  $J = 7.0$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.5–3.5 (m, 18H, Aromaten-H).

Aus der äthanol. Lösung isoliert man nach Einengen 0.45 g (13%) Isomeres **B (16b)**, Schmp. 140–143°; aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 145–146°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  (452.6) Ber. C 84.93 H 5.34 Gef. C 84.32 H 5.65

IR (KBr): 1670 (C=O), 1600/cm (C=C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon$ ): 255 (22500), 300 (11200), 317 (10600), 340 nm (Schulter).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  9.45 (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 8.23 (quin, 2H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.57 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.55–3.65 (m, 18H, Aromaten-H).

b) *Thermolyse von A und B zu 2'-[1-Phenyl-buten-(1)-yl]-3'-phenyl-spiro[anthron-10.1'-cyclopropen] (17b)*: Erhitzt man 0.30 g (0.66 mMol) A (**16b**) 5 Min. auf 205°, so erhält man nach Abkühlen und Digerieren mit 3 ccm Äthanol 0.18 g (64%) **17b** in farblosen Kristallen vom Schmp. 160–162°; aus Äthanol Nadeln, Schmp. 163–164°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$  (424.5) Ber. C 90.32 H 5.70 Gef. C 90.83 H 5.53

IR (KBr): 1835 (C=C Cyclopropen), 1655 (C=O), 1605/cm (C=C).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon$ ): 272 (20000), 306 (20900), 316 nm (20100).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TMS}_{\text{ext}}$ ):  $\tau$  9.58 (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 8.31 (quin, 2H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3.98 (t, 1H,  $J = 7.5$  Hz,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.27–3.00 (m, 18H, Aromaten-H).

Das Isomere **B (16b)** gibt unter den gleichen Bedingungen ein identisches Produkt.