

Heinz Dürr

Photochemie kleiner Ringe, 16¹⁾

Photolyse ungesättigter Tosylhydrazone. — Alkyl- und Aryl-cyclopropene bzw. ihre Folgeprodukte

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 9. September 1969)

Die Photolyse der Alkalisalze von Tosylhydrazonen α,β -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen (**4a–f**) führt, wahrscheinlich über eine $n-\pi^*$ -Anregung, zu den Alkyl- bzw. Aryl-cyclopropenen **5a–f**. Diese können im Falle von **5a, b, d, e** isoliert werden, **5c** und **5f** werden jedoch photolytisch in 2,3-Diphenyl-1-[1,2-diphenyl-cyclopropen-(2)-yl]-cyclopropan (**8c**) bzw. 1,3-Diphenyl-inden (**7f**) umgewandelt. In einer Dunkelreaktion entstehen bei **4c, d** (mit $R^2 = H$) Pyrazole **10**. Die Mechanismen, die zu den einzelnen Photoprodukten führen, werden diskutiert.

Photochemistry of Small Rings, 16¹⁾

Photolysis of Unsaturated Tosylhydrazones. — Alkyl- and Arylcyclopropenes and Products Resulting from them

Photolysis of tosylhydrazones of α,β -unsaturated carbonyl compounds (**4a–f**) (alkaline salts) yields alkyl- and arylcyclopropenes (**5a–f**), probably via $n-\pi^*$ -excitation. **5a, b, d, e** can be isolated, whereas **5c** and **5f** are photolysed to 2,3-diphenyl-1-(1,2-diphenyl-2-cyclopropenyl)cyclopropane (**8c**) and 1,3-diphenylindene (**7f**), respectively. In the case of **4c, d** (with $R^2 = H$) pyrazoles **10** are formed by way of a dark reaction. The mechanisms which lead to the photoproducts are discussed.

Unsere Untersuchungen von Carben-cyclopentadienen (**1**)¹⁾, die zu der Klasse der Cycloalken-Carbene gehören, regten auch zu einer photochemischen Erzeugung von Alkenyl-carbenen (**2**) an.



Während jedoch die Carben-cyclopentadiene, infolge ihres aromatischen Sextetts sowie ihrer starren Struktur, nur zu *intermolekularen* Reaktionen befähigt sind, können die Alkenyl-carbene (**2**) infolge ihrer Mobilität bevorzugt intramolekulare

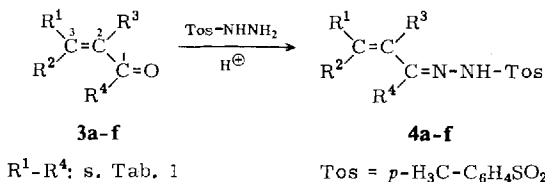
¹⁾ 15. Mittel.: H. Dürr und L. Schrader, *Angew. Chem.* **81**, 426 (1969), s. dort weitere Lit.; *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 446 (1969).

Reaktionen eingehen. Aus diesem Grunde schien eine eingehende Studie der Alkenyl-carbene interessant. Als geeignet erschien uns hierzu die Photolyse α,β -ungesättigter Tosylhydrazone (**4**) (Alkalisalze), da das Auftreten freier Carbene hier gewährleistet sein sollte²⁻⁴⁾.

Photolyse α,β -ungesättigter Tosylhydrazone

Die Methode der Tosylhydrazon-Photolyse wurde erstmals am Tosylhydrazon von Campher von *Dauben* und *Willey*⁵⁾ angewandt, wobei Tricyclen entsteht. Das Verfahren geht auf die Darstellung von Diazoverbindungen nach *Stevens-Bamford*⁶⁾ zurück, wobei die Diazoverbindung in diesem Falle *photochemisch* in situ erzeugt und direkt in das Carben umgewandelt wird.

Auf diese Weise erzeugten wir Alkenyl-carbene durch Photolyse der Alkalisalze von Tosylhydrazonen α,β -ungesättigter Ketone (**3a–d, f**) und Aldehyde (**3e**), deren acyclische Vertreter leicht zugänglich sind^{7–11)}.



Ist die 3-Stellung solcher Carbonyl-olefine nicht disubstituiert, so sind *cis-trans*-Isomere möglich. Nach UV-Messungen von *Lutz* und Mitarbb.^{12,13)} ist stets die *trans*-Form bevorzugt (die *cis*-Formen sind nur auf speziellen Wegen darstellbar).

Stereochemisch entsprechend sollten sich auch die aus Carbonyl-olefinen (**3a–f**) mit Tosylhydrazid hergestellten Tosylhydrazone (**4a–f**) verhalten. Direkt bestätigt wird diese Annahme durch das NMR-Spektrum von **4c**, das für das olefinische Proton in 3-Stellung ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 16.5$ Hz aufweist und somit die *trans*-Konfiguration beweist.

2) *B. Jerosch-Herold* und *P. Gaspar*, Fortschr. chem. Forsch. **5**, S. 89 (1965).

3) *W. Kirmse*, Angew. Chem. **71**, 537 (1959), **73**, 161 (1961), und **77**, 1 (1965).

4) *J. I. Cadogan* und *M. J. Perkins*, the Chemistry of Alkenes, S. 633, John Wiley and Sons Inc., New York 1964.

5) *W. G. Dauben* und *F. G. Willey*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1497 (1962), vgl. hierzu aber: *L. Horner* und *H. Spietschka*, Chem. Ber. **88**, 934 (1955); *L. Horner* und *K. H. Weber*, ebenda **95**, 1227 (1964).

6) *W. R. Bamford* und *T. S. Stevens*, J. chem. Soc. **1952**, 4735, vgl. a. Modifizierungen dieser Methode: *D. G. Farnum*, J. org. Chemistry **28**, 870 (1963); *L. Friedman* und *H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5512 (1959), **82**, 1002 (1960), **83**, 3159 (1961); *G. M. Kaufman*, *J. A. Smith*, *G. G. van der Stouw* und *H. Shechter*, ebenda **87**, 936 (1965); *J. H. Bayless*, *L. Friedman*, *F. B. Cook* und *H. Shechter*, ebenda **90**, 531 (1968).

7) *G. Wittig*, *H. J. Schmidt* und *H. Renner*, Chem. Ber. **95**, 2377 (1962).

8) *G. Wittig* und *P. Suchanek*, Tetrahedron [London], Suppl. **8**, I, 347 (1966).

9) *G. Wittig*, Report of chem. Progress **28**, Nr. 1, 45 (1967).

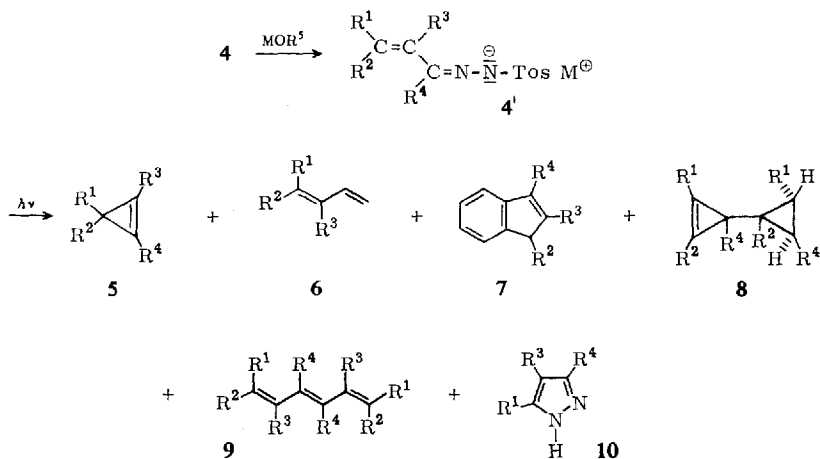
10) *G. Wittig* und *H. Frommheld*, Chem. Ber. **97**, 3548 (1964).

11) *G. Wittig* und *R. Kethur*, Chem. Ber. **69**, 2085 (1936).

12) *R. E. Lutz* und *R. H. Jordan*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4090 (1950).

13) *R. E. Lutz*, *P. S. Bailey*, *C. Dien* und *J. W. Rinker*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5039 (1953).

Die aus den Tosylhydrazonen **4a–f** in absol. Äthern (Dioxan oder Diglyme) mit Natriummethylat, *K*-*tert*-Butylat oder Butyllithium erhaltenen Salze **4a'–f'** wurden in Lösung oder Suspension mit Hg-Hochdruckbrennern in Duran- ($\lambda > 280$ nm) oder Quarzglas ($\lambda > 220$ nm) belichtet. Man erhielt so die in Tab. 1 angegebenen Produkte¹⁴⁾.



Tab. 1. Ausbeuten an den Reaktionsprodukten **5–10** bei der Photolyse der Alkalisalze von **4a–f** in Dioxan

Photolysierte Substanz ^{a)}					% Ausb. an Reaktionsprodukt					
4	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	5	6	7	8	9	10
a	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	36–41	29–33	–	–	–	–
b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	25	–	–	–	–	–
c	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	–	–	–	1 ^{b)} –14	–	28 ^{b)} –31
d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	12–21	–	–	–	–	72
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	14	–	5	–	3	–
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	–	–	24–31	–	1	–

a) Die Reste R¹–R⁴ gelten sinngemäß auch für **5–10**.

b) Li-Salze.

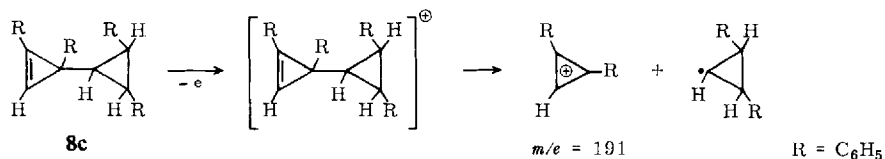
Die Bestrahlung der Tosylhydrazone **4a, b, d, e** führte in mittleren Ausbeuten zu Cyclopropenen (**5a, b, d, e**). Aus **4c, d**, deren 3-Stellung noch ein freies H-Atom besitzt, entstanden in einer Nebenreaktion die Pyrazole **10c** und **10d**. **4e** und **4f** ergaben die Phenyl- bzw. Diphenyl-indene **7e** und **7f**, daneben wurden noch die phenylierten Hexatriene **9e** und **9f** erhalten; aus **4c** hatte sich das Cyclopropenylcyclopropan **8c** gebildet.

Die Strukturen von **5a, b, d, 6a** und **7e, f** wurden durch Vergleich mit authentischen Substanzen bewiesen; die übrigen Strukturen wurden mit Hilfe der analytischen oder spektroskopischen Daten zugeordnet.

1.1-Diphenyl-cyclopropen-(2) (**5e**) zeigt im IR-Spektrum eine Cyclopropenbande bei 1640/cm sowie im NMR-Spektrum lediglich ein Singulett für die olefinischen Protonen bei τ 2.70 und ein Signal für die aromatischen Protonen bei τ 2.88 im Verhältnis 2 : 10.

¹⁴⁾ H. Dürr, Angew. Chem. **79**, 1104 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1084 (1967).

Die Struktur des Tetraphenyl-cyclopropenyl-cyclopropan **8c** wird vor allem durch das Massenspektrum¹⁵⁾ bewiesen. Dieses zeigt bei 70 eV Ionisierungsspannung einen M^+ -Peak bei 384, der eindeutig für das Dimerisierungsprodukt **8c** spricht. Der Basispeak tritt bei $m/e = 191$ auf, dem Diphenyl-cyclopropenium-Kation.



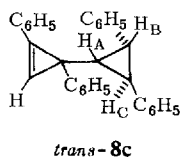
Weitere Fragmente m/e 293 ($M^+ - 91$) entstehen durch Abspaltung des Tropylium-Radikals und der entsprechenden Ionen m/e 91 (Tropylium-Kation) bzw. 77 (Phenyl-Kation) (s. Tab. 2).

Tab. 2. Teilmassenspektrum von **8c**

m/e	relat. Intensität ^{a)} %	Fragment
384	44	M^+
293	36	$(M^+ - 91)$
191	100	Diphenyl-cyclopropenium
192	21	
167	92	
115	47	$191 - C_6H_4^+$
102	27	
91	44	$C_7H_7^+$
77	14	$C_6H_5^+$

a) Bezogen auf Basispeak = 100%.

Das NMR-Spektrum ermöglicht unter den vier möglichen Konfigurations-Isomeren (nur die endgültige Formel wurde der Klarheit wegen wiedergegeben) das richtige auszuwählen. Es zeigt drei Multiplets bei τ 2.21, 2.52 und 2.98 (2H); bei τ 7.51 ist ein doppeltes Dublett zentriert (H_B und H_C , 2H) mit Kopplungskonstanten



$J_{cis} = 6.0$ Hz und $J_{trans} = 4.5$ Hz. Hieran schließt sich ein durch Kopplung mit einem Methinproton noch weiter aufgespaltenes doppeltes Dublett bei τ 8.00 (H_A , $J = 6.0$ und 4.5 Hz, 1H). Damit dürfte die wahrscheinlichste Struktur für **8c** *trans*-Anordnung besitzen (vgl. l. c.¹⁶⁾).

¹⁵⁾ Herrn Dr. H. Seidl von der BASF, Ludwigshafen, sind wir für die Aufnahme des Massenspektrums von **8c** zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁶⁾ R. Breslow und H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2375, 3727 (1961); R. Breslow und P. Dowd, ebenda **85**, 2729 (1963).

Diskussion der Ergebnisse

Der Primärschritt bei der Photolyse der Tosylhydrazone (**4a–f** als Alkalisalze) ist zunächst die Anregung der längstwelligsten Absorptionsbande ihrer Anionen. In Tab. 3 sind die Übergänge niedrigster Energie der Anionen von **4a–f** angegeben. Sie liegen durchweg im Gebiet von 350 nm und dürften $n-\pi^*$ -Anregungen¹⁷⁾ des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff sein.

Tab. 3. UV-Spektren^{a)} der Tosylhydrazone **4a–f** bzw. ihrer Alkalisalze (sh = Schulter)

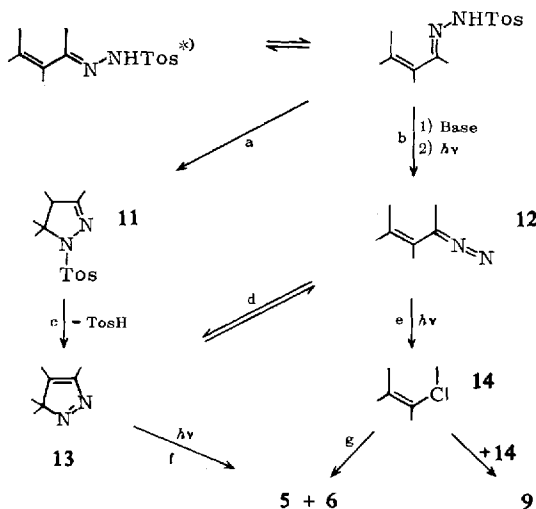
4	Tosylhydrazone				λ_{\max} nm neutral	λ_{\max} nm KOC(CH ₃) ₃	λ_{\max} nm NaOCH ₃
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴			
a	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	269	—	269
b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	274	—	274
c	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	306	354	—
d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	300	—	300
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	309	—	309
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	298	353 ^{c)}	311 ^{b)} 349 (sh)

a) Es sind nur die für die Photolyse entscheidenden längstwelligsten Maxima angegeben.

b) Sofort nach Alkoxid-Zugabe gemessen.

c) 25 Stdn. nach Alkoxid-Zugabe gemessen.

Das so angeregte Anion von **4a–f** eliminiert Sulfinat und geht so in die Diazoverbindung **12** über. Das rote **12** konnte bei der Belichtung von **4a** (Na-Salz) UV-spektroskopisch nachgewiesen werden (λ_{\max} 487 nm). Eine weitere $n-\pi^*$ -Anregung der Diazoverbindung **12** führt dann zum Alkenyl-carben **14**, das sich *intramolekular* unter Cyclisierung zu den Cyclopropenen **5a, b, d, e** und unter Hydrid-Verschiebung



*^o) Die Reste R¹–R⁴ sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen worden.

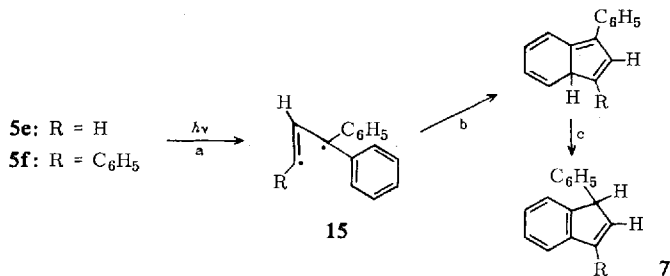
17) J. G. Calvert und J. N. Pitts, Photochemistry, S. 366 ff., John Wiley and Sons Inc., New York 1966.

zu **6a** stabilisiert. **9e** und **9f** sind als *intermolekulare* Dimerisierungsprodukte des Carbens **14** aufzufassen. Diese Reaktion ist jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Während diese Verbindungen auf dem Weg b, e, g entstanden sind, könnte die Bildung von **10c, d** über die Reaktionsfolge a, c stattfinden, d. h. einer Michael-Addition zu **11** sollte sich die Eliminierung des Toluolsulfonats zu **13** anschließen, das dann durch Prototropie zu **10d** bzw. **10c** isomerisieren würde. Diesen Reaktionsverlauf belegen analoge Dunkelversuche, bei denen nach Weg a, c lediglich die Pyrazole **10** gebildet werden. Daß die 3*H*-Pyrazole **13** keine Zwischenprodukte bei der Synthese von Cyclopropen im Sinne der Folge b, d, f sind, bestätigt eine kürzlich erschienene Arbeit¹⁸⁾, in der eindeutig die umgekehrte Reihenfolge d, e, g bewiesen wurde. Damit dürfte für die Bildung der Cyclopropene **5** eine *Alkenylcarben-Zwischenstufe* als gesichert gelten.

Interessant erscheint ein Vergleich der Photolyse von **4a–f** mit den von *Closs* und Mitarbb.¹⁹⁾ sowie *Stechl*²⁰⁾ untersuchten Thermolysen von **4a, b** in Gegenwart von Natriummethylat. Nur im Fall von Alkyl-Substituenten ergibt die Thermolyse Cyclopropene, während dieses Verfahren bei Aryl-Substitution versagt, da die fragilen Cyclopropene die robusten Thermolysebedingungen nicht überstehen.

Das Entstehen der bei der Bestrahlung der Tosylhydrazone **4e, f** auftretenden *Indene 7e, f* läßt sich folgendermaßen interpretieren:



Gemäß der Reaktionsfolge b, e, g entstehen aus **4e, f** ebenfalls die Cyclopropene **5e, f**. Der Cyclopropan-Ring wird hier aber nach einer π - π^* -Anregung photochemisch geöffnet, wobei das Diradikal **15** entsteht; dieses kann sich zu den substituierten *Indenen 7e, f* cyclisieren.

Wie *Battiste* und Mitarbb.²¹⁾ fanden, ist diese Reaktion auch thermisch induzierbar.

Das in Spuren auftretende Isomere zu **7f** (2,3-Diphenyl-inden) bildet sich durch Photoisomerisierung der Indene (vgl. l. c.²²⁾).

Die Bildung des Tetraphenyl-cyclopropenyl-cyclopropan **8c** ist ebenfalls über ein intermediär auftretendes Cyclopropen erklärbar. Nach *DeBoer* und *Breslow*²³⁾ ist folgender Mechanismus wahrscheinlich:

¹⁸⁾ G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev, J. Amer. chem. Soc. **90**, 173 (1968).

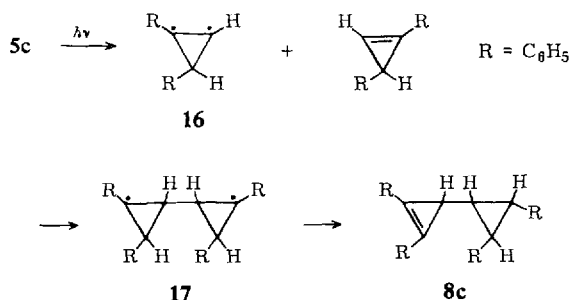
¹⁹⁾ G. L. Closs, L. Closs und W. Böll, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 (1963).

²⁰⁾ H. H. Stechl, Chem. Ber. **97**, 2681 (1964).

²¹⁾ M. A. Battiste, B. Halton und R. H. Grubbs, Chem. Commun. **1967**, 907.

²²⁾ J. J. McCulloch, Canad. J. Chem. **46**, 43 (1968).

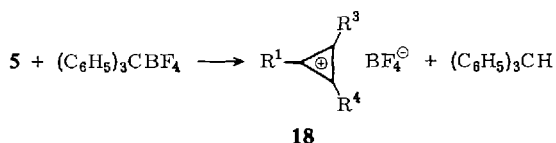
²³⁾ C. DeBoer und R. Breslow, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1033.



5c wird photochemisch zu **16** angeregt ($\pi\text{-}\pi^*$) und dimerisiert mit einem Molekül **5c** im Grundzustand zu **17**, das unter H-Wanderung in **8c** übergeht.

Alle diese Befunde zeigen, daß die Photolyse der Tosylhydrazone stets über die Alkenyl-carbene zu den Cyclopropenen (**5a–f**) führen. Diese gehen im Falle von **5e, f** und **c** durch weitere Photoanregung unter Isomerisierung bzw. Dimerisierung in **7e, f** bzw. **8c** über. Die Pyrazole **10c, d** entstehen jedoch im Gegensatz hierzu in einer Dunkelreaktion.

Ist bei den Cyclopropenen **5** der Rest $R^2 = H$, wie bei **5c, d**, so lassen sich diese Verbindungen durch Hydrid-Entzug, z. B. mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat, in die aromatischen Cyclopropenylum-Salze **18** umwandeln:



Herrn Prof. Dr. *B. Eistert* sei für sein stetes Interesse und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, Fräulein *C. Brächer* für fleißige Mitarbeit, Herrn Dr. *H. G. Hahn* und Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. *K. Schäfer* für die Elementaranalysen nach der Ultramikroschnellmethode gedankt.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock oder auf der Kofler-Bank bestimmt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK 2-Spektrometer, die IR-Spektren mit einem Beckman IR 4-Gerät und die NMR-Spektren mit einem NMR-Gerät vom Typ A 60 der Varian Associates gemessen. Bei den NMR-Messungen waren die Lösungen stets 15proz. in $CDCl_3$ (innere Referenz: Tetramethylsilan). Die Ultramikroschnellmethode von *Walisch*²⁴⁾ wurde zur Durchführung der Elementaranalysen herangezogen. Für die Dünnschichtchromatogramme dienten 250 μ dicke Schichten von Kieselgel nach Stahl.

Die *Photolysen* wurden in einem der üblichen Bestrahlungsgefäße nach *Schenk*²⁵⁾ aus Duran- oder Quarzglas vorgenommen. Vor Reaktionsbeginn wurde stets mit Reinstickstoff 15–30 Min. gespült und die Belichtung in einem mit einem Azotometer versehenen Gefäß

²⁴⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

²⁵⁾ *A. Schönberg, G. O. Schenk* und *O. A. Neumüller*, Preparative org. Photochemistry, 2 nd edition, Springer Verlag, Berlin 1968.

ausgeführt. Als Strahlungsquellen wurden dabei a) ein Philips HPK 125 W Hg-Hochdruckbrenner, b) ein Hanau Q 81- und ein Philips HPK 125 W Hg-Hochdruckbrenner oder c) zwei Philips HPK 125 W Hg-Hochdruckbrenner verwandt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen und die präparativen Trennungen wurden an einem Varian Aerograph-Autoprep 705 bewerkstelligt. Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten an Kieselgel(Merck: 0.2—0.5 mm)-Säulen in Verbindung mit einem Radi-Rac-Fraktionsssammler der Firma LKB.

Tosylhydrazone 4 der α,β -ungesättigten Ketone (allgemeine Vorschrift)

a) 0.50 Mol *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 200—300 ccm Methanol/Wasser (1:1) wurden zur äquimolaren Menge des α,β -ungesättigten Ketons, das mit etwas schwefelsaurem Methanol versetzt war, getropft und bei 20—40° gerührt. Nach 1 Stde. war das Tosylhydrazone kristallin ausgefallen, wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

b) 0.05—0.03 Mol *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 50—100 ccm Äthanol wurden zur äquimolaren Menge an α,β -ungesättigtem Keton in 50—100 ccm Äthanol (mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt) getropft und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Der nach Abkühlen ausfallende Kristallbrei wurde aus Äthanol umkristallisiert (s. Tab. 4).

Tab. 4. Ausbeuten und analytische Daten der α,β -ungesättigten Tosylhydrazone 4a—f

α,β -ungesättigtes Keton	Ausbeute an Tosylhydrazone	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
Mesityloxid	4a ^{a)} (38%)	108—109°	s. l. c. ¹⁹⁾			
2,3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4) ^{b)}	4b (73%)	132—134°	s. l. c. ²⁰⁾			
ω -Benzyliden-acetophenon	4c (56%)	149—151°	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ SO ₂ (376.3)	Ber. 70.27 Gef. 70.0	5.38 5.32	7.5 7.4
Benzyliden-desoxybenzoin ^{c)}	4d (54%)	171—172°	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ SO ₂ (452.4)	Ber. 74.32 Gef. 74.0	5.35 5.35	6.19 6.3
3,3-Diphenyl-propen-(2)-al ^{d)}	4e (60%)	169—170°	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ SO ₂ (376.3)	Ber. 70.27 Gef. 70.3	5.38 5.44	7.5 7.3
1,1,3-Triphenyl-propen-(1)-on-(3) ^{e)}	4f (59%)	173—174°	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ SO ₂ (452.4)	Ber. 74.32 Gef. 73.6	5.35 5.37	6.19 6.2

a) Genaue Bezeichnungen s. weiter unten.

b) Dargestellt nach l. c.²⁰⁾.

c) Dargestellt nach l. c.²¹⁾.

d) Dargestellt nach l. c.¹¹⁾.

e) Dargestellt nach l. c.²²⁾.

Photolyse von 2-Methyl-penten-(2)-on-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon (4a): 14.50 g (54 mMol) 4a wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 4.40 g (81 mMol) Natriummethylat 7 Stdn. bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Dann wurde das Solvens abgezogen und 4 Stdn. bei 40° i. Vak. getrocknet. Nach Zugabe von 250 ccm absol. Diglyme wurde 1/2 Stde. mit N₂ gespült und nach a) in einer Quarzapparatur bei 13—15° insgesamt 23 Stdn. bestrahlt (Ende der N₂-Entwicklung), wobei 79% der ber. N₂-Menge in einem Azotometer aufgefangen wurden (nach 1—2 Stdn. wurde die Lösung intensiv rot, um sich gegen Ende der Photolyse nach Gelb zu verfärben). Die Photolyselösung wurde nach beendeter Reaktion mit 46.50 g Methanol versetzt und mit diesem die Kohlenwasserstoffe (44.10 g Methanol + Kohlenwasserstoffe) abdestilliert. Nach Kaiser²⁸⁾ wurde der Gehalt an Reaktionsprodukten durch quantitative Gaschromatographie ermittelt. Dabei wurde der Korrekturfaktor nach der Gleichung

$$f_1 = \frac{\text{Gew.-% } i}{\text{Fläche } i}$$

26) L. K. Evans und A. E. Gillam, J. chem. Soc. [London] 1941, 815.

27) E. Knoevenagel und R. Weissgerber, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 441 (1893); D. Vorländer, J. Osterburg und O. Meye, ebenda 56, 1136 (1923).

28) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. III, S. 116, Bibliographisches Institut, Mannheim 1962.

mit Hilfe von Eichgemischen bestimmt (Methanol und 1.1.2-Trimethyl-cyclopropen-(2)). Auf diese Weise wurde ein mittlerer Korrekturfaktor von $f_{5a} = 0.24$ ($\sim f_{6a}$) erhalten, mit dem die angegebenen Ausbeuten errechnet wurden. Das Gaschromatogramm (Siliconöl-Säule SE 30/20 ft, Temp. 65°, Druck 3 at, Trägergas N₂) zeigte, daß das Destillat nach Berücksichtigung des Korrekturfaktors $f_{5a} = 0.24$ 1.20 g (36%) 1.1.2-Trimethyl-cyclopropen-(2) (**5a**) und 0.98 g (29%) 2-Methyl-pentadien-(2,4) (**6a**) (bezogen auf die umgesetzte Menge **4a**) enthielt. **5a** und **6a** wurden durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen s. o.) isoliert und waren in allen Eigenschaften (Spektren, Mischchromatogramm) mit authent. Substanzproben¹⁹⁾ identisch. Einige weitere Reaktionsprodukte konnten wegen der geringen Mengen nicht isoliert werden.

In einem zweiten Ansatz (Diglyme, Duranglas-50-Filter, nach b) belichtet) wurden 71% der ber. N₂-Menge entwickelt und nach analoger Aufarbeitung 41% **5a** und 33% **6a** im wie oben isolierten Destillat nachgewiesen. Nach 3 1/2 Stdn. wurden 10 ccm Photolysat abgezogen und zentrifugiert; im UV zeigte sich ein langwelliges Maximum bei λ_{\max} 487 nm.

*Photolyse von 2.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon (**4b**):* 16.50 g (61 mMol) **4b** wurden in 150 ccm absol. Diglyme mit 3.63 g (67 mMol) Natriummethylat 18 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Dann wurde 1/2 Stde. i. Vak. und 1/2 Stde. i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. gerührt und so getrocknet. Diese Lösung wurde 6 Stdn. (Ende der N₂-Entwicklung) nach c) bei 14–16° in einer Duranglas-50-Apparatur belichtet, wobei 91% der ber. N₂-Menge im Azotometer aufgefangen wurden (nach 10 Min. Bestrahlung hatte sich die Lösung rot gefärbt). Das Photolysat wurde mit 50.00 g Äthanol versetzt und dieses mit den Reaktionsprodukten abdestilliert, dann wurde Eiswasser zugegeben, mit 45.00 g Toluol extrahiert und die Toluol-Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde ein Korrekturfaktor von $f_{5b} = 0.20$ zur Errechnung der Tetramethylcyclopropen-Ausbeute ermittelt. Nach dem Gaschromatogramm (Bedingungen wie bei **4a**, Temp. 63°) enthielt die Toluol-Phase 1.35 g (25%) Tetramethylcyclopropen (**5b**) nach Berücksichtigung des Korrekturfaktors $f_{5b} = 0.20$.

Nach gaschromatographischer Isolierung von **5b** (Bedingungen s. o.) war **5b** mit einer authent. Probe²⁰⁾ identisch (Spektren, Mischchromatogramm).

*Photolyse von 1.3-Diphenyl-propen-(1)-on-(3)-p-toluolsulfonylhydrazon (**4c**) (K-Salz):* 22.60 g (60 mMol) **4c** in 500 ccm absol. Dioxan wurden mit 7.38 g (66 mMol) Kalium-tert.-butylat 1/2 Stde. i. Vak. gerührt. Dann wurde 1/2 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß, eine weitere halbe Stde. i. Vak. und 1/2 Stde. i. Ölpumpenvak. turbiniert und so getrocknet.

Diese Suspension wurde nach c) bei 14–18° in Duranglas-50 bestrahlt, wobei nach 6 1/2 Stdn. (Ende der N₂-Entwicklung) 33% der ber. N₂-Menge gemessen wurden. Das Photolysat wurde mit Wasser versetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert, dreimal mit Äther extrahiert und der Auszug über Na₂SO₄ getrocknet. Daraus fielen 4.10 g (31%) an 3.5-Diphenyl-pyrazol (**10c**) vom Schmp. 198–200°²⁹⁾ (Benzol/Petroläther) aus. Nach Abziehen des Solvens wurde das zurückbleibende zähe Öl an 200 g Kieselgel mit Petroläther (60–90°) chromatographiert (25-ccm-Fractionen). Fractionen 23–78 enthielten 1.57 g (14%) oder nach Umkristallisieren aus Methanol 1.15 g (10%) an 2.3-Diphenyl-1-[1.2-diphenyl-cyclopropen-(2)-yl]-cyclopropan (**8c**) vom Schmp. 139–140°.

C₃₀H₂₄ (384.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.8 H 6.28

IR (KBr): 3010 (m), 2910 (m), 1810 (m, Cyclopropen), 1600 (s), 1500 (s), 1445/cm (s).

NMR (CDCl₃): τ 7.54 (m), 2.98 (m), 2.52 (m), 2.21 (m), Signal τ 7.54 zum Rest im Verhältnis 1:11.

²⁹⁾ J. H. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **308**, 254 (1899).

Aus den Fraktionen 102–137 wurden 50 mg eines Kohlenwasserstoffs unbekannter Struktur vom Schmp. 153–154° isoliert.

Eine Photolyse des Li-Tosylhydrazons ergab neben 28% **10c** nur 1% **8c**.

Photolyse von 1.2.3-Triphenyl-propen-(2)-on-(1)-p-toluolsulfonylhydrazon (4d) (Na-Salz): 9.04 g (20 mMol) **4d** in 300 ccm absol. Diglyme wurden mit 1.31 g (24 mMol) *Natriummethylat* versetzt (Gelbfärbung) und 18 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die Suspension 1 Stde. i. Wasserstrahlvak. und 1/2 Stde. i. Ölpumpenvak. getrocknet. Die Bestrahlung dieser Lösung nach c) in Duranglas-50 bei 15–20° ergab 33% der ber. N₂-Menge. Nach 4 1/2 stgd. Belichtung (Ende der N₂-Entwicklung) wurde das Photolysat mit Wasser versetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Dabei schieden sich 4.30 g (72%) *3.4.5-Triphenyl-pyrazol (10d)*³⁰⁾ vom Schmp. 267–269° ab.

C₂₁H₁₆N₂ (296.3) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 85.5 H 5.40 N 8.9

NMR (CDCl₃): τ 2.63 (s).

Die äther. Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und dann mit Benzol/Petroläther (60 bis 90°) (20:80) an 150 g Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden 0.63 g (12%) an *1.2.3-Triphenyl-cyclopropen (5d)* vom Schmp. 112° erhalten (Methanol/Äther), identisch mit einer authent. Probe¹⁶⁾ (Mischprobe, Spektren). In einem zweiten Ansatz wurden 30% der ber. N₂-Menge entwickelt und 21% **5d** durch Chromatographie abgetrennt.

Photolyse von 3.3-Diphenyl-propen-(2)-al-p-toluolsulfonylhydrazon (4e) (K-Salz): 7.84 g (20 mMol) **4e** wurden in 300 ccm absol. Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2.46 g (22 mMol) *Kalium-tert.-butylat* 17 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde 1 Stde. i. Vak. und 1/2 Stde. i. Ölpumpenvak. gerührt und so getrocknet. Diese Lösung wurde nach c) in Duranglas-50 bei 15–20° 3 1/4 Stdn. (Ende der N₂-Entwicklung) belichtet, wobei 69% der ber. N₂-Menge gemessen wurden. Das Photolysat wurde mit Wasser versetzt, die wäbr. Phase mit Äther extrahiert, der Auszug wurde über Na₂SO₄ getrocknet und nach Abziehen des Solvens an 200 g Kieselgel chromatographiert. Mit 5% Benzol/95% Petroläther wurden (Frakt. 56–115 zu 1500 ccm) 0.39 g (5%) *1-Phenyl-inden (7e)* als gelbliches Öl erhalten. Dieses Produkt unterscheidet sich eindeutig von *3-Phenyl-inden*³¹⁾.

NMR (CDCl₃): τ 6.60 (d, *J* = 2.0 Hz), 2.50 (t, *J* = 2.0 Hz), 2.3–3.1 (m), Verhältnis 2:1:10.

Nach dem NMR-Spektrum enthielten die Fraktionen 56–115 noch 57% an *1.1-Diphenyl-cyclopropen-(2) (5e)*.

Die Fraktionen 116–215 enthielten 0.33 g (9%) **5e** als gelbliches Öl mit *n*_D²⁰ 1.5948; die Gesamtausb. betrug daher 14% **5e**.

C₁₅H₁₂ (192.2) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.2 H 6.71

NMR (CCl₄): τ 2.70 (s), 2.88 (s), Verhältnis 2:10.

IR (Film): 3100 (m), 3090 (m), 3030 (m), 1640 (m) (Cyclopropcn), 1600 (m), 1490 (s), 1450/cm (s) (aromat. C=C).

Eine gaschromatographische Trennung (SE 30-Säule, 210°) erbrachte keinerlei Trennung von **5e** und **7e**. Nur die DC (Fließmittel 5% Benzol/95% Petroläther (60–90°); Laufzeit 3 Stdn.) ergab eine eindeutige Trennung von **5e**, **7e** und authent. *1-Phenyl-inden*³¹⁾. **5e** ist nach Entwicklung mit J₂ als leuchtend grüner Fleck erkennbar. Mit 10% Benzol/90% Petroläther wurden 0.10 g (3%) *1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5) (9e)* vom Schmp. 201–203° eluiert.

C₃₀H₂₄ (384.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.5 H 6.33

³⁰⁾ W. E. Parham und W. R. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **76**, 799 (1954).

³¹⁾ P. A. Plattner, R. Sandrin und J. Wyss, Helv. chim. Acta **29**, 1606 (1946).

NMR (CDCl₃): τ 3.36 (d, $J = 6.0$ Hz), 2.73 (m), 2.64 (m), Signal τ 3.36 zum Rest im Verhältnis 2 : 22.

IR (KBr): 3030 (w), 1595 (m), 1492 (s), 967/cm (s; *all-trans*-C=C).

In einem zweiten Ansatz wurden 74% der ber. N₂-Menge gemessen und durch Chromatographie 31% **5e** und **7e** als Gemisch und 2% **9e** abgetrennt.

1-Phenyl-inden: 4.00 g (0.24 mMol) *3-Phenyl-indanon-(1)* in 150 ccm absol. Benzol und 400 ccm absol. Äther wurden mit 1.40 g (37 mMol) *LiAlH₄* versetzt. Nach 3-tägigem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wurde mit 100 ccm 0.5 *n* HCl versetzt, ausgeäthert, die äther. Phase mit Wasser neutralgewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Solvens wurde über KHSO₄ destilliert, wobei 1.90 g (51%) *1-Phenyl-inden* vom Sdp. 0.2 91–94° erhalten wurden. Das Produkt war gaschromatographisch rein.

Photolyse von 1.1.3-Triphenyl-propen-(1)-on-(3)-p-toluolsulfonylhydrazon (4f) (K-Salz): 9.05 g (20 mMol) **4f** wurden in 300 ccm absol. Dioxan mit 2.64 g (22 mMol) *Kalium-tert.-butylat* unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Nach 20 Min. wurde 1 Stde. i. Vak. und 1/2 Stde. i. Ölpumpenvak. unter Rühren getrocknet. Diese Lösung wurde nach c) in Duranglas-50 bei 15–20° 4 1/2 Stdn. (Ende der N₂-Entwicklung) belichtet, wobei 46% der ber. N₂-Menge aufgefangen wurden. Nach Abziehen des Solvens wurde der Rückstand mit Äther versetzt, wobei 0.39 g *syn-4f* vom Schmp. 178–180° (Up. 140°) kristallin ausfielen.

NMR (CDCl₃): τ 7.55 (s), 3.53 (s), 2.2–3.0 (m), Verhältnis 3 : 1 : 19.

Chromatographie der eingedampften Lösung an Kieselgel ergab mit 20% Benzol/80% Petroläther (70–90°) 1.66 g (31%) *1.3-Diphenyl-inden (7f)* vom Schmp. 78–80° (aus Petroläther).

C₂₁H₁₆ (268.3) Ber. C 93.93 H 6.01 Gef. C 93.3 H 5.94

NMR (CDCl₃): τ 5.30 (d, $J = 2.2$ Hz), 3.33 (d, $J = 2.2$ Hz), 2.2–2.9 (m), Verhältnis 1 : 1 : 14.

Die Mischprobe und das IR-Spektrum bewiesen die Identität mit einer nach l. c.³²⁾ hergestellten Probe.

Aus den Mutterlaugen der chromatographisch erhaltenen Fraktionen fiel als weiteres Produkt 0.06 g (1%) *1.1.3.4.6.6-Hexaphenyl-hexatrien-(1.3.5) (9f)* in gelb fluoreszierenden Kristallen vom Schmp. 248–249° (Benzol/Petroläther) an.

C₄₂H₃₂ (536.6) Ber. C 93.99 H 6.01

Gef. C 93.7 H 6.24 Mol.-Gew. 735 ± 140 (nach Rast)

IR (KBr): 1600 (m), 1495 (m), 980 (s, *all-trans*-C=C), 1445/cm (m).

NMR (CDCl₃): τ 3.60 (s), 2.5–3.2 (m), Verhältnis 2 : 30.

In einem zweiten Ansatz wurden 91% N₂ gemessen. Nach der gleichen Aufarbeitung wie oben wurden 0.50 g isomeres Startmaterial sowie 24% **7f** und *2.3-Diphenyl-inden* als Gemisch erhalten. Durch verlustreiches fraktioniertes Kristallisieren konnte das in geringen Mengen vorhandene *2.3-Diphenyl-inden*³³⁾ vom Schmp. 108–110°^{22,31)} neben **7f** isoliert werden.

1.2.3-Triphenyl-cyclopropenylilium-tetrafluorborat (18d): Die Herstellung durch Hydridentzug aus **5d** mit *Triphenylcarbenium-tetrafluorborat* nach l. c.³⁴⁾ führte zu **18d** vom Schmp. 297–299°.

³²⁾ K. Ziegler, H. Grabbe und F. Ulrich, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1983 (1924); C. F. Koelsch und P. R. Johnson, J. org. Chemistry **1941**, 534.

³³⁾ W. Brügel, Kernresonanzspektrum und chem. Konstitution, Nr. 51, Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.

³⁴⁾ R. Breslow, H. Höver und W. Chang, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3168 (1962).