

Heinz Dürr und Lutz Schrader

Photochemie kleiner Ringe, 19¹⁾

Photolyse von Spiro-pyrazolen zu Cyclopropabenzolen und ihre Reaktionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)

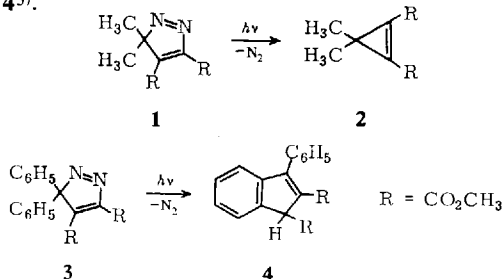
Die Photolyse von Cyclopentadien-spiro-pyrazolen (**9**) in Benzol liefert in einer neuartigen Reaktion 1*H*-Cyclopropabenzole (**10**). Diese können thermisch in Benzofurane (**11**) umgelagert werden. Abbaureaktionen des Diphenyl-cyclopropabenzols **10c** zu *p*-Terphenyl-(2'-)essigsäure (**14c**) zusammen mit den spektroskopischen Daten beweisen die Struktur der Bicyclen **10**. — Die Bildung von **10** aus **9** verläuft über eine $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung, gefolgt von einer Ringerweiterung zu Indazolen (**24**), die in bekannter Weise Stickstoff eliminieren. Die Anregungszustände von **9** und **24** sind Triplets.

Photochemistry of Small Rings, 19¹⁾

Photolysis of Spiro-pyrazoles to Cyclopropabenzenes and their Reactions

Photolysis of cyclopentadiene-spiro-pyrazoles (**9**) in benzene yields 1*H*-cyclopropabenzenes (**10**) in a novel reaction. The latter compounds can be rearranged thermally to benzofuranes (**11**). Degradation reactions of diphenylcyclopropabenzene **10c** to give 2'-*p*-terphenylacetic acid (**14c**) together with the spectroscopic data prove the structure of the cyclopropabenzenes. — The formation of **10** from **9** involves a $n \rightarrow \pi^*$ -excitation, followed by ring enlargement to indazoles (**24**) which eliminate nitrogen in a familiar manner. The excited states of **9** and **24** are triplets.

Die Photolyse von 3*H*-Pyrazolen ist zur Synthese von Cyclopropenen geeignet. So stellten Closs und Mitarbb.²⁾ aus 3,3-Dimethyl-3*H*-pyrazolen (**1**) die substituierten Cyclopropene **2** her. Die Photolyse des 3,3-Diphenyl-3*H*-pyrazols (**3**) führt analog zum Inden **4**³⁾.



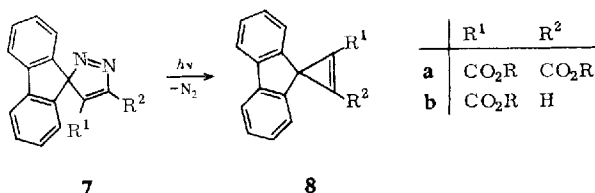
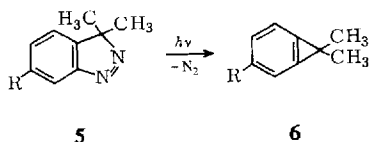
¹⁾ 18. Mittel.: H. Dürr und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev, J. Amer. chem. Soc. **90**, 173 (1968).

³⁾ G. Ege, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1667.

Wie unter anderem eigene Ergebnisse⁴⁾ zeigen, treten Indene oft bei der Bestrahlung von Phenylcyclopropenen auf, so daß auch bei der Belichtung von **3** eine Cyclopropen-Zwischenstufe wahrscheinlich ist.

Weiter ergibt die Photolyse des 3*H*-Indazols **5** und der Spiro-3*H*-pyrazole **7** das 1*H*-Cyclopropabenzol **6**⁵⁾ bzw. die Spiro-cyclopropene **8**^{3,6)}.



Diese Ergebnisse veranlaßten uns nun, die in unserem Arbeitskreis hergestellten Spiro-3*H*-pyrazole⁷⁾ photochemisch eingehender zu untersuchen, um auf diese Weise eventuell substituierte Spiro-cyclopropene darzustellen.

Photolyse substituierter Spiro-3*H*-pyrazole

0.6–2.0proz. Lösungen von **9a–d** in Benzol wurden mit Hg-Hochdrucklampen unter Verwendung von Pyrex-Filtern bestrahlt. Der Endpunkt der Reaktion wurde durch N₂-Messung und durch DC bestimmt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Umkristallisieren oder durch Chromatographie an Kieselgel isoliert. Entgegen der Erwartung erhielten wir jedoch statt der farbigen Spiro-cyclopropene^{3,6,8)} in sehr guten Ausbeuten farblose Reaktionsprodukte. Diese besaßen sehr einfache banden- bzw. signalarme Spektren (IR und NMR). Wie weiter unten noch bewiesen wird, waren die substituierten 1,1-Bis-methoxycarbonyl-1*H*-cyclopropabenzole **10** entstanden (s. Tab. 1)⁹⁾.

⁴⁾ H. Dürr, Chem. Ber. **103**, 369 (1970).

⁵⁾ R. Anet und F. A. Anet, J. Amer. chem. Soc. **86**, 525 (1964).

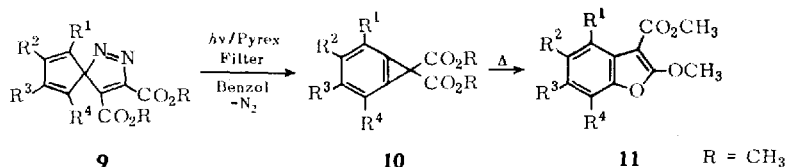
⁶⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **100**, 397 (1967).

⁷⁾ H. Dürr und L. Schrader, Z. Naturforsch. **24b**, 5, 536 (1969); s. dort auch Lit. über die Synthese von Spiro-pyrazolen.

⁸⁾ H. Dürr und L. Schrader, Angew. Chem. **81**, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 446 (1969).

⁹⁾ H. Dürr und L. Schrader, Angew. Chem. **81**, 426,7 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 446 (1969).

Im Falle des Spiro-pyrazols **9b** hatte sich eine andere Verbindung gebildet (s. unten).



Tab. 1. Analytische Daten der Phenyl-1.1-bis-methoxycarbonyl-1*H*-cyclopropabenzole **10**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Verbindung 10 Schmp.	Ausb. %	νC=O ^{a)} (cm ⁻¹)	NMR (CDCl ₃) ^{b)} -OCH ₃ arom. H τ (ppm)
9, 10a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	175°	85	1710 ^{c)} 1738	6.19 [s, 6] 3.00 2.78 [m, 20]
b	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅				
c	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	187°	86	1735 1755	6.21 [s, 6] 2.08 2.54 [m, 12]
d	Benzo		C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	158°	30	1735 1755	6.11 [s, 6] 1.7 2.8 [m, 14]

a) In den IR-Spektren sind die Carbonylbanden aufgespalten, was bei β-Dicarbonestern beobachtet wird¹⁰⁾.

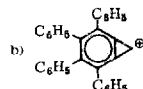
b) In []-Klammern: Multiplizität und Zahl der Protonen.

c) In CCl₄.

Tab. 2. Massenspektren der Verbindungen **10a** und **11b**

Verbindung 10a ^{a)}			Verbindung 11b ^{a)}		
<i>m/e</i>	relat. Intensität	Fragmente	<i>m/e</i>	relat. Intensität	Fragmente
510	100	M ⁺	434	100	M ⁺
479	5	M - OCH ₃	419	3	M - 15
451	11	M - CO ₂ CH ₃	403	6	M - OCH ₃
435	11	M - OCH ₃ - CO ₂	387	15	M - CH ₃ - CH ₃ OH
423	9	M - CO ₂ CH ₃ - CO	375	—	M - CO ₂ CH ₃
408	11		359	15	
407	28	M - CO ₂ CH ₃ - CO ₂	332	11	
392	3	b)	331	33	M - CO ₂ CH ₃ - CO ₂
389	10		303	10	M - HO - C = C - CO ₂ CH ₃
380	4	M - C(CO ₂ CH ₃) ₂	302	20	
376	6		105	2	C ₆ H ₅ CO
300	10		91	2	C ₇ H ₇
105	10	C ₆ H ₅ - CO	77	4	C ₆ H ₅
91	2	C ₇ H ₇	59	8	CO ₂ CH ₃
77	7	C ₆ H ₅			
59	8	CO ₂ CH ₃			

a) Alle Aufnahmen wurden mit einem Atlas-CH-4-Gerät bei einer Proben-Temperatur der Ionenquelle von 125° und 70 eV aufgenommen.



10) L. J. Bellamy, IR-Spektren und chem. Konstitution, 2. Aufl., S. 146, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

Die Struktur **10** folgt zunächst aus den Spektren (s. Tab. 1 und 2), die am Beispiel des Tetraphenyl-1*H*-cyclopropabenzols eingehender beschrieben werden:

Aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum ($M^+ = 510$) ergab sich die Summenformel $C_{35}H_{26}O_4$. Das Massenspektrum von **10a** wies außerdem die zu erwartenden Fragmente auf. So beobachtete man Peaks bei m/e 479 ($M - OCH_3$), 451 ($M - CO_2CH_3$), 423 ($M - CO_2CH_3 - CO$) und einen intensiven Peak bei m/e 407 ($M - CO_2CH_3 - CO_2$). Diese beiden letzten Fragmente treten bei Methyl-estern, die keine weiteren Alkylreste aufweisen, häufig auf¹¹⁾. Ein für den 1.1-unsubstituierten Molekülrest zu erwartendes Fragment bei m/e 392 trat mit relativ geringer Intensität auf (s. Tab. 2).

Das NMR-Spektrum von **10a** zeigte lediglich ein Singulett bei τ 6.19 für die 6 Esterprotonen und das Multipllett der aromatischen Protonen bei τ 3.00 und 2.78. Das IR-Spektrum weist neben den Phenylbanden im wesentlichen die Schwingungen zweier C - O-Gruppen bei 1710 und 1738/cm auf.

Auch die im folgenden beschriebenen Reaktionen stützen die Struktur **10**.

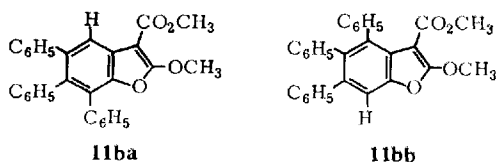
Thermolyse der 1*H*-Cyclopropabenzole

Bei der Bestimmung des Schmp. von **10a** schied sich aus der klaren Schmelze ein farbloses Produkt ab, das dann einen höheren Schmp. aufwies. Dies machte eine Umlagerung wahrscheinlich, die daher in präparativem Maßstab mit **10a**, **c** und **d** durchgeführt wurde. Dabei entstanden nach der Elementaranalyse Produkte mit gleicher Summenformel, die in den NMR-Spektren neben den Ester-Methyl-Protonen zusätzliche Methoxy-Protonen im Verhältnis 1:1 enthielten. Die Umlagerungsprodukte sind daher als *Benzofuran-Derivate* **11a,c,d** anzusprechen (s. Tab. 3).

Diese Umlagerung von Alkoxy-carbonyl-1*H*-cyclopropabenzolen **10** zu **11** wurde von *Closs* auch für die Thermolyse des 1-Methyl-1-methoxy-carbonyl-1*H*-cyclopropabenzols beobachtet¹²⁾ und stellt eine allgemeine Reaktion von Alkoxy-carbonyl-cyclopropenen dar¹²⁾.

Bei der Photolyse des Spiro-pyrazols **9b** entstand direkt in 53proz. Ausbeute das Triphenyl-benzofuran **11b**. Dies wird wieder durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und NMR-Spektrum eindeutig bewiesen (s. Tab. 3).

So zeigt das Massenspektrum von **11b** den M^+ -Peak bei m/e 434. Daneben treten die für Methylester typischen Fragmente auf (s. Tab. 2). Lediglich der Peak $M - CO_2CH_3$ fehlt im Massenspektrum von **11b**. Die große Ähnlichkeit der Spektren von **10a** und **11b** läßt an eine Umlagerung des Molekül-Ions **10** \rightarrow **11** und eine

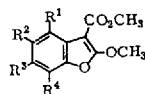


¹¹⁾ W. Benz, Massenspektrometrie org. Verbindungen, S. 185, Akad. Verlagsges., Frankfurt/M. 1969.

¹²⁾ G. L. Closs, Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. I, Academic Press, New York 1966.

entsprechende Fragmentierung dieses umgelagerten Ions denken. Prinzipiell könnten bei der Isomerisierung des intermediär entstehenden **11b** zwei Isomere, nämlich **11ba** und **11bb** entstehen.

Tab. 3. Analytische Daten der 2-Methoxy-3-methoxycarbonyl-phenyl-benzofuranc **11**



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.	Ausb. %	NMR (CDCl ₃)		
							OCH ₃	τ (ppm) CO ₂ CH ₃	aromat. H
11a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	227°	92	6.95 [s, 3]	5.90 [s, 3]	3.3–2.7 [m, 20] ^{a)}
11b	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	223– 225°	69	6.87 [s, 3]	5.81 [s, 3]	2.8–2.1 [m, 16]
11c	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	109°	53	6.09 [s, 3]	5.84 [s, 3]	3.2–2.6 [m, 12]
11d^{b)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzo		188°	75	5.99 [s, 3]	5.87 [s, 3]	2.9–2.2 [m, 14]

^{a)} In []-Klammern: Multiplizitäten und Protonenzahlen.

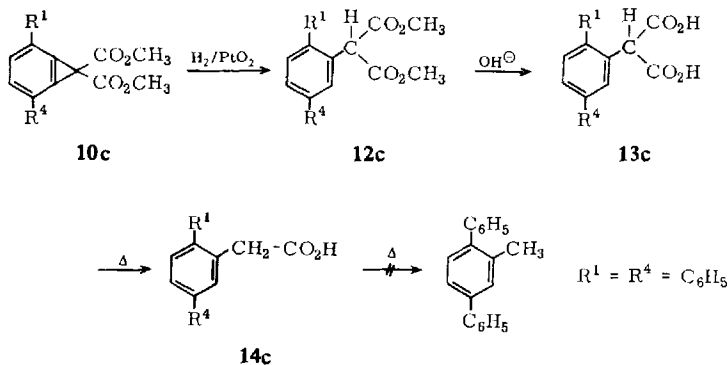
^{b)} Der Benzorest kann auch anstelle von R¹ und R² stehen, dann R³–R⁴–C₆H₅.

Eine Entscheidung zwischen beiden Isomeren war mit Hilfe der Spektren nicht möglich.

Offen bleibt noch, ob die Bildung von **11b** auf thermischem oder photochemischem Wege erfolgt.

Umsetzungen der 1*H*-Cyclopropabenzole und der Benzofurane

Die zur weiteren Struktursicherung der Cyclopropabenzole **10** herangezogenen charakteristischen Umsetzungen sind in folgendem Abbauschema zusammengefaßt:



Vogel und Mitarbb.¹³⁾ erhielten bei der Hydrierung des unsubstituierten 1*H*-Cyclopropabenzols in Abhängigkeit von den Katalysatoren Cycloheptan und Methylcyclohexan (Eisessig/PtO₂) bzw. Toluol (Methanol/Raney-Ni).

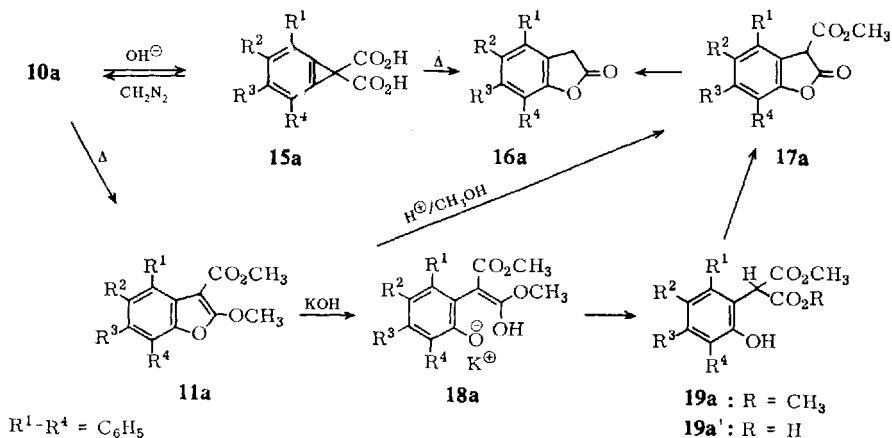
Aus **10c** wurde durch katalytische Hydrierung in Essigester mit PtO₂ in 90proz. Ausbeute der *p*-Terphenylylmalonsäure-dimethylester **12c** erhalten, wobei die Aufhebung der Ringspannung des Dreirings als treibende Kraft angesehen werden kann. Das NMR-Spektrum von **12c** zeigte ein Signal für die Ester-Protonen bei τ 6.23, das tertiäre Proton bei 5.02 und die aromatischen Protonen bei 2.8–2.0 im Verhältnis 6:1:13. Das IR-Spektrum wies die aufgespaltene C=O-Valenzschwingung bei 1735 und 1755/cm auf¹⁰⁾.

Alkalische Verseifung von **12c** lieferte die Malonsäure **13c**, die sich oberhalb 160° unter CO₂-Abspaltung zersetzte. Im IR-Spektrum von **13c** tritt eine breite Carbonyl-Bande bei 1720/cm und eine breite OH-Bande (Carbonsäure) bei ca. 3000/cm auf.

Die thermische Decarboxylierung von **13c** lieferte die *p*-Terphenylylessigsäure (**14c**). Deren NMR-Spektrum weist das OH-Signal bei τ 0.71 auf. Das Multiplett der aromatischen Protonen liegt im Bereich τ 2.8–2.3 und das Signal der Methylen-Protonen bei τ 6.35. Zum Vergleich wurde das Spektrum der Phenylelessigsäure aufgenommen, dessen gute Übereinstimmung mit dem Spektrum von **14c** als eine weitere Stütze für die Struktur angesehen werden kann. Die Methylen-Protonen liegen bei τ 6.41, die arom. Protonen in einem zentrierten Multiplett bei τ 2.8 und das Signal für das OH-Proton bei τ 1.83.

Ein Versuch, **14c** durch Decarboxylierung zum bekannten 2'-Methyl-terphenyl¹⁴⁾ abzubauen, scheiterte. **14c** färbte sich beim Erhitzen über 250° langsam braun und spaltete auch bei 300° noch kein CO₂ ab.

Eine weitere Reihe von Abbaureaktionen am Beispiel **10a** zu zwei Tetraphenylcumaranon-(2) bestätigte ebenfalls die Konstitution von **10** und ermöglichte eine weitere Korrelation von **10** und **11**:



¹³⁾ E. Vogel, W. Grimme und S. Korte, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3625.

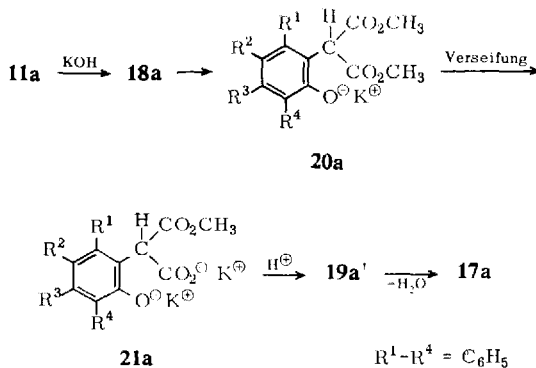
¹⁴⁾ H. Gilman, J. org. Chemistry **22**, 446 (1957).

Die Verseifung von **10a** mit methanolischer KOH-Lösung ergab die Dicarbonsäure **15a**, wie Analyse und IR-Spektrum (aufgesplante C=O-Valenzschwingung bei 1695 und 1745/cm, breite OH-Bande bei ca. 3000/cm) zeigen. Das intakte Cyclopropabenzol-Gerüst wurde durch Rückveresterung mit Diazomethan zu **10a** bewiesen.

Beim Erhitzen der Dicarbonsäure **15a** in Chinolin/Cu entstand durch CO₂-Abspaltung 4.5.6.7-Tetraphenyl-cumaranon-(2) (**16a**). Dessen Struktur folgt wieder vorwiegend aus den Spektren: Im Massenspektrum wird der M⁺-Peak bei m/e 438 beobachtet; im NMR-Spektrum geben die aromatischen Protonen zwei Multipletts bei τ 2.9–2.2 und die Methylen-Protonen ein Singulett bei τ 6.07 im Verhältnis 20 : 2. Im IR-Spektrum erkennt man bei 1815/cm die für β,γ-ungesättigte 5-Ring-Lactone charakteristische C=O-Valenzschwingung.

Eine Stütze dieser spektroskopischen Zuordnung bieten die Spektren des unsubstituierten Cumaranon-(2)¹⁵⁾, dessen IR-Spektrum die C=O-Bande bei 1805/cm aufweist. Im NMR-Spektrum erscheinen die Methylen-Protonen bei τ 6.29.

Die alkalische Verseifung des Thermolyse-Produkts **11a** ergab überraschenderweise 4.5.6.7-Tetraphenyl-3-methoxycarbonyl-cumaranon-(2) (**17a**)^{16a)}. Vermutlich tritt dabei eine Ringöffnung ein, d. h. durch einen nucleophilen Angriff erhält man formal die Enolforn eines *o*-Hydroxy-phenylmalonesters (**18a**), der sogleich zu **20a** ketisiert. Bei der anschließenden Verseifung wird, verstärkt durch den Einfluß des tertiären Malonester-Protons, nur eine Methoxycarbonyl-Gruppe zu **21a** verseift (es ist bekannt, daß sich die zweite Estergruppe von Malonestern langsamer verseifen läßt^{16b)}). Beim Ansäuern entsteht der substituierte Malonsäure-monomethylester **19a'**, der spontan H₂O zu **17a** abspaltet. Dieses läßt sich auch nicht durch mehrstündiges Kochen in 20proz. methanolischer KOH-Lösung weiter verseifen.



Die Struktur von **17a** wird durch die spektroskopischen Daten belegt: Im IR-Spektrum treten zwei verschiedene C=O-Banden bei 1815 (5-Ring-Lacton) und 1745/cm

¹⁵⁾ A. Baeyer und P. Fritsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 975 (1884).

¹⁶⁾ ^{16a)} Im Gegensatz dazu läßt sich 5-Methoxy-furan-tricarbonsäure-trimethylester ohne weiteres zur Tricarbonsäure verseifen: E. Winterfeldt und G. Giesler, Chem. Ber. 101, 4022 (1968); ^{16b)} D. S. Breslow, E. Baumgarten und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 66, 1286 (1944).

(Estercarbonyl) auf. Im NMR-Spektrum beobachtet man bei τ 4.94 das acide C-3-Methin-Proton, das mit D_2O/Na_2CO_3 deuterierbar ist. Die Ester-Protonen ergeben ein Singulett bei τ 6.37 (aromat. Protonen bei τ 2.44 und 2.80).

11a ergibt bei der Verseifung mit methanolischer HCl-Lösung ebenfalls **17a**.

Saure Verseifung von **17a** mit HBr/Dioxan lieferte jedoch dasselbe Produkt wie die Thermolyse der Cyclopropabenzol-dicarbonsäure **15a**. Damit dürften die Strukturen von **10** und **11** als bewiesen gelten.

Mechanismus der 1H-Cyclopropabenzol-Bildung

Im Falle des Dibenzo-spiro-pyrazols **7a** führt die Photolyse zu Spiro-cyclopropenen **8**^{3,6)}. Da bis heute nur vier Vertreter des Systems **10** bekannt geworden sind^{2,5,12,17)}, war die Bildung der 1H-Cyclopropabenzole **10** bei der Photolyse der Pyrazole **9** äußerst überraschend. Wie läßt sich nun deren Entstehung erklären?

Zunächst sollte durch Bestrahlung von **9a--d** eine $n-\pi^*$ -Anregung des einsamen Elektrons eines Pyrazol-Stickstoffs erfolgen. Diese Banden liegen nach eigenen Untersuchungen bei ca. 360 nm ($\epsilon = 2000-6000$) und dürften im wesentlichen entscheidend bei dem ersten Anregungsschritt sein⁷⁾. Aus dem angeregten **9** sollte in einer Ringerweiterung über **23** und anschließender Wanderung einer Methoxycarbonyl-Gruppe das Δ^1 -Indazol **24** entstehen. Derartige Alkoxy-carbonyl-Wanderungen sind von thermischen Reaktionen bekannt¹⁸⁾. Eine Stütze für diese Ringerweiterung bietet auch die unter milden Bedingungen verlaufende Umlagerung der Pyrazole **9** in die Δ^2 -Indazole **22** unter Verlust einer Methoxycarbonyl-Gruppe. Über die genaue Art der Umlagerung **23** \rightarrow **24** können keine Angaben gemacht werden; die säurekatalysierte Umlagerung **9** \rightarrow **22** könnte allerdings auf einen ionischen Ablauf hindeuten.

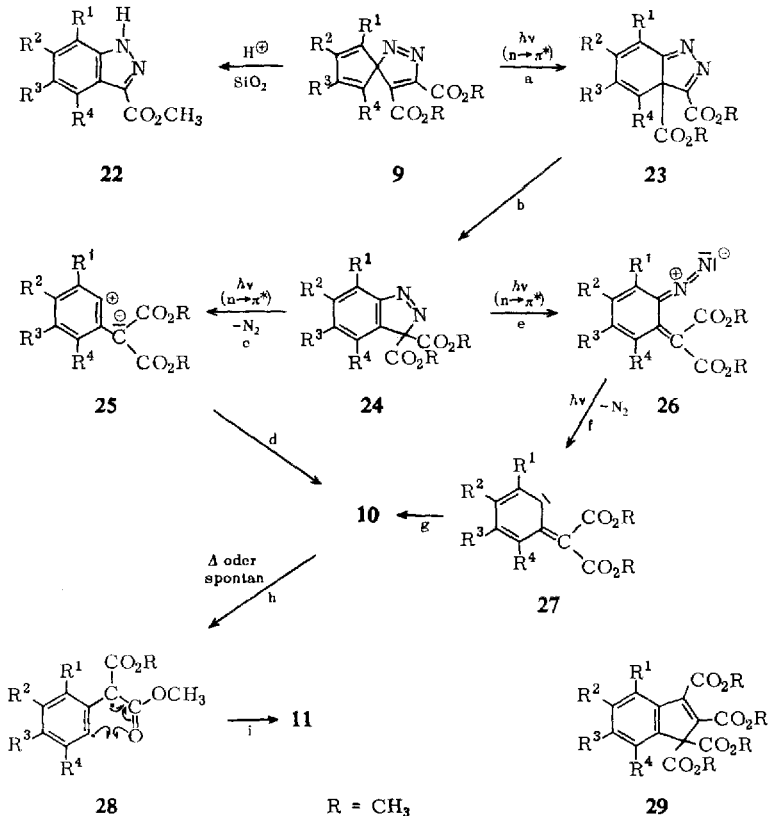
Aus dem intermediär entstehenden Indazol **24** wird nach einer weiteren $n-\pi^*$ -Anregung schließlich N_2 abgespalten und über **25** (Zwitterion oder Diradikal) das 1H-Cyclopropabenzol **10** gebildet. Dieser Reaktionsschritt steht in Analogie zu den Synthesen von 1H-Cyclopropabenzolen aus Δ^1 -Indazolen^{2,5,12,17)}.

Durch Ringöffnung zur Diazo-Verbindung (**26**) wäre aber auch Bildung eines Carbens **27** möglich, das dann unter Ringschluß ebenfalls zum Cyclopropabenzol-System **10** führen würde. Dieser Reaktionsablauf wäre analog dem von *Closs*²⁾ für die Photolyse von **1** vorgeschlagenen Mechanismus. Der mit Aufhebung des aromatischen Systems in **26** und **27** verbundene Energieverlust sowie die Notwendigkeit eines Drei-Quanten-Prozesses für Weg a, b, e, f, g im Vergleich zu dem energetisch günstigeren Zwei-Quanten-Prozeß a, b, c, d sprechen mehr für eine Zwischenstufe **25**. Diesen Mechanismus gibt das folgende Schema wieder, in dem der Verlauf der thermischen Umlagerung von **10** über **28** zu **11** ebenfalls formuliert wird.

Zum Beweis der zwitterionischen Zwischenstufe **25** wurde eine Photolyse von **9a** in Acetylendicarbonsäureester durchgeführt. Das dabei zu erwartende Inden **29** war

¹⁷⁾ E. Vogel, S. Korte, W. Grimme und H. Günther, *Angew. Chem.* **80**, 279 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 289 (1968).

¹⁸⁾ M. J. Jorgenson und T. J. Clark, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2188 (1968).



bereits als Nebenprodukt bei der direkten Belichtung des 5-Diazo-tetraphenylcyclopentadiens in Acetylendicarbonsäureester isoliert worden^{9, 19}). Die Aufarbeitung unserer Umsetzung ergab in 40proz. Ausbeute das 1H-Cyclopropabenzol **10a**. Das Inden **29** konnte nur in Spuren durch DC nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis scheint also gegen ein Zwitterion und für ein diradikalisches **25** zu sprechen.

Zur Bestimmung der Multiplizität des Anregungszustandes bei der Reaktion **9** \rightarrow **10** wurde als Triplett-Sensibilisator Aceton mit einer Phosphoreszenzenergie von $E_T = 80$ kcal/Mol²⁰) zugesetzt. Dabei wurde das 1H-Cyclopropabenzol **10a** in praktisch derselben Ausbeute (sensibilisiert: 87%, unsensibilisiert: 85%) isoliert.

Dieses Ergebnis für das angeregte **9** bestätigt einen Triplett-Zustand und zeigt außerdem, daß E_T des Anregungszustandes von **9** nicht größer als ≈ 76 kcal/Mol²⁰) sein darf.

¹⁹) L. Schrader, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1969; vgl. auch J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 491 (1943).

²⁰) G. Steffan und G. O. Schenck, Chem. Ber. **100**, 3961 (1967); A. A. Lamola, W. G. Herkstroeter, J. C. Dalton und G. S. Hammond, J. chem. Physics **42**, 1715 (1965); nach diesen Ergebnissen muß bei diffusionskontrollierter Energieübertragung (Austauschmechanismus) E_T des Substrats etwa 3–4 kcal/Mol kleiner sein als beim Sensibilisator.

Die auf S. 1338 beschriebenen, in guten Ausbeuten herstellbaren 1-Benzofurane oder Cumarone **11a–d**, für die eine pharmakologische Studie geplant ist, sind strukturell nahe verwandt mit pharmakologisch wirksamen Substanzen²¹⁾.

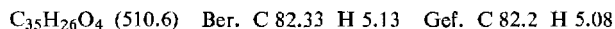
Wir danken Herrn Prof. Dr. *B. Eistert* für sein Interesse und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, Herrn Dr. *H. G. Hahn* und Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Dr. *H. Seidel* von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik und Herrn Dr. *W. Benz* von der Hoffmann-LaRoche Co., Nutley, N.J., USA, für die Messung der Massenspektren sowie Herrn Dipl.-Chem. *G. Humme* für die Elementaranalysen nach der Ultramikroschnellmethode²²⁾.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät Beckman IR-4 (wenn nicht anders vermerkt in KBr), die NMR-Spektren mit dem Gerät der Varian Associates vom Typ A 60 aufgenommen (15proz. in CDCl₃, TMS als innerer Standard). Die Massenspektren erhielten wir mit einem Varian Mat CH-4 Massenspektrometer. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*²²⁾ ausgeführt. Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf 250 μ dicken Schichten von Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl mit Benzol/Petroläther (60–90°) entwickelt. Für die Photolysen verwandten wir eines der üblichen Bestrahlungsgefäße aus Pyrex-Glas nach *Schenck*²³⁾. Als Lichtquelle diente eine Hg-Hochdrucklampe vom Typ Philips HPK 125 W. Vor Reaktionsbeginn wurde stets mit Reinstickstoff (10–15 Min.) gespült und die Bestrahlung selbst ebenfalls unter Reinstickstoff vorgenommen. Für die Säulenchromatographie an 80 \times 1.5 cm-Säulen mit Kieselgel (ca. 110 g) diente als Elutionsmittel in den meisten Fällen Benzol/Petroläther (50 : 50) oder CHCl₃ – Petroläther (Sdp. 40–80°) wird im folgenden stets mit Benzin A bezeichnet.

Photolyse der 3H-Pyrazole **9**

2.3.4.5-Tetraphenyl-1.1-bis-methoxycarbonyl-1H-cyclopropabenzol (**10a**): Die Lösung von 3.00 g (5.6 mMol) 6.7.8.9-Tetraphenyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-1.2-diaza-spiro[4.4]nonatetraen-(1.3.6.8) (**9a**)⁷⁾ in 150 ccm absol. Benzol wurde 15 Min. mit Reinstickstoff gespült und 4½ Stdn., wie vorstehend beschrieben, belichtet. Nach Abziehen des Benzols hinterblieb ein rotes Öl, aus dem mit Äthanol rötlich gefärbte Kristalle ausfielen. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol ergab 2.50 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 175°.



IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 und 1738/cm.

2.5-Diphenyl-1.1-bis-methoxycarbonyl-1H-cyclopropabenzol (**10c**): Die Lösung von 1.00 g (2.6 mMol) 6.9-Diphenyl-3.4-bis-methoxycarbonyl-1.2-diaza-spiro[4.4]nonatetraen-(1.3.6.8) (**9c**) in 150 ccm absol. Benzol wurde 15 Min. mit Reinstickstoff gespült und 3½ Stdn., wie

21) 21a) *J. Knabe*, Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. **33**, 77 (1963); 21b) Privatmitteilung von Dr. *P. W. Thies*, Kalichemie AG, Hannover; 21c) *J. Reiss*, Naturwiss. Rdsch. **22**, 5, 203 (1969); *W. Goldbach*, Die Nahrung **12**, 3, 283 (1968).

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

23) *G. O. Schenck* in *A. Schönberg*, Präparative org. Photochemie, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1958.

auf S. 1343 beschrieben, bestrahlt. Nach Entfernen des Solvens und Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 0.80 g (86%) farblose Nadeln vom Schmp. 187°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (358.3) Ber. C 77.08 H 5.06 Gef. C 76.7 H 4.92

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1735 und 1755/cm.

*2,3-Diphenyl-1,1-bis-methoxycarbonyl-1H-cyclopropa[*a*]naphthalin (10d)*: Die Lösung von 1.50 g (3.4 mMol) *2,3-Diphenyl-4',5'-bis-methoxycarbonyl-inden-1-spiro-3'(3H)-pyrazol (9d)* in 150 ccm absol. Benzol wurde 15 Min. mit Reinstickstoff gespült und bestrahlt (s. S. 1343). Nach Abdampfen des Benzols verblieb ein rotbraunes Harz, das an Kieselgel mit Benzol chromatographiert wurde. Aus den Anfangsfractionen wurde **10d** isoliert, aus Benzol/Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 158°, Ausb. 0.40 g (30%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (408.4) Ber. C 79.39 H 4.94 Gef. C 79.4 H 4.83

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1735 und 1755/cm.

2-Methoxy-4,5,6,7-tetraphenyl-3-methoxycarbonyl-benzofuran (11a): 2.40 g (4.7 mMol) **10a** wurden 30 Min. auf ca. 200° erhitzt, wobei die Schmelze bald erstarrte. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ wurden 2.20 g (92%) farbloses **11a** vom Schmp. 227° erhalten.

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (510.6) Ber. C 82.33 H 5.13 Gef. C 82.1 H 5.10

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1715; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1600/cm.

2-Methoxy-5,6,7-triphenyl-3-methoxycarbonyl-benzofuran (11b): Die Lösung von 1.40 g (3 mMol) *7,8,9-Triphenyl-3,4-bis-methoxycarbonyl-1,2-diaza-spiro[4,4]nonatetraen-(1,3,6,8) (9b)* in 150 ccm absol. Benzol wurde 15 Min. mit Reinstickstoff gespült und 2 Stdn. belichtet. Nach Entfernen des Benzols und Umkristallisieren aus Benzol/Methanol Ausb. 0.70 g (53%) farbloses **11b** vom Schmp. 223–225°.

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (434.4) Ber. C 80.10 H 5.10 Gef. C 80.3 H 5.08

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1710; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1610/cm.

2-Methoxy-4,7-diphenyl-3-methoxycarbonyl-benzofuran (11c): 0.10 g (0.27 mMol) **10c** wurden 15 Min. auf 170° erhitzt. Die Schmelze gab aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 0.07 g (69%) farbloses **11c** vom Schmp. 109°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (358.3) Ber. C 77.08 H 5.06 Gef. C 76.7 H 5.03

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1710; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1605/cm.

*2-Methoxy-4,5-diphenyl-3-methoxycarbonyl-naphtho[1,2-*b*]furan (11d)*: 0.100 g (0.23 mMol) **10d** wurden 15 Min. auf 210° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze kristallisierten nach Versetzen mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 0.075 g (75%) hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 188°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (408.4) Ber. C 79.39 H 4.94 Gef. C 79.3 H 4.88

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1710; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1585/cm.

p-Terphenyl-(2')-malonsäure-dimethylester (12c): 1.00 g (2.8 mMol) **10c** in 150 ccm absol. Essigester wurden mit einer Spatelspitze PtO_2 versetzt und bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme (18 Stdn.) hydriert. Vom Katalysator wurde abfiltriert und der Essigester abdestilliert. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ fielen 0.90 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 157°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (360.3) Ber. C 76.65 H 5.59 Gef. C 76.6 H 5.62

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1735 und 1755/cm.

p-Terphenyl-(2')-malonsäure (13c): 0.50 g (14 mMol) **12c** wurden in 30 ccm 10proz. methanolischer KOH -Lösung 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnung mit

50 ccm Wasser wurde mit verd. *Salzsäure* angesäuert, ausgeäthert, über $MgSO_4$ getrocknet und der Äther abgezogen. Der farblose Rückstand gab aus Äther/Benzin A 0.35 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 160° (Zers.).

$C_{21}H_{16}O_4$ (332.3) Ber. C 75.89 H 4.85 Gef. C 75.7 H 4.91

IR: $\nu C=O$ 1720; $\nu O-H$ 3000/cm (breit).

p-Terphenyl-(2')-essigsäure (**14c**): 0.60 g (1.8 mMol) **13c** wurden bis zum Ende der Gasentwicklung auf 170° erhitzt. Die Schmelze lieferte aus CH_2Cl_2 /Methanol 0.50 g (96%) farblose Kristalle vom Schmp. $170-173^\circ$.

$C_{20}H_{16}O_2$ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.3 H 5.58

2.3.4.5-Tetraphenyl-1.1-dicarboxy-1H-cyclopropabenzol (**15a**): 1.70 g (3.3 mMol) **10a** wurden in 50 ccm methanolischer *KOH*-Lösung (15proz.) 12 Stdn. gerührt. Dann wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit verd. *Salzsäure* angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet, vom Äther befreit und der Rückstand aus Äther/Benzin A umkristallisiert: 1.45 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. $162-164^\circ$ (Zers.).

$C_{33}H_{22}O_4$ (482.5) Ber. C 82.14 H 4.60 Gef. C 81.9 H 4.55

IR: $\nu C=O$ 1695 und 1745; $\nu O-H$ 2700–3100/cm (breite Bande).

Die Veresterung von **15a** mit *Diazomethan*²⁴⁾ lieferte in praktisch quantitativer Ausb. das Ausgangsprodukt **10a** (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

4.5.6.7-Tetraphenyl-cumaranon-(2) (**16a**)

a) Die Suspension von 1.20 g (2.5 mMol) **15a** in 50 ccm frisch dest. *Chinolin*, dem eine Spatelspitze *Cu-Pulver* zugesetzt war, wurde langsam zum Sieden erhitzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in verd. *Salzsäure* eingerührt. Nach Ausäthern und Trocknen über $MgSO_4$ wurde aus der tiefroten ätherischen Phase der Äther entfernt, das resultierende Öl in Benzol aufgenommen und **16a** mit Äthanol ausgefällt. Auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol bzw. CH_2Cl_2 /Methanol konnte **16a** nicht farblos erhalten werden. Braune Kristalle vom Schmp. $242-244^\circ$, Ausb. 0.45 g (41%).

$C_{32}H_{22}O_2$ (438.5) Ber. C 87.64 H 5.06 Gef. C 87.2 H 5.07

IR: $\nu C=O$ 1815/cm.

Massenspektrum: <i>m/e</i>	438	410	333	302	289	202
relat. Intensität (%)	100	26	20	10	7	6

b) 0.50 g (1 mMol) **17a** in 25 ccm Dioxan wurden mit 25 ccm 48proz. *Bromwasserstoffsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann noch 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Äthers verblieb ein hellbraunes Öl, dessen Lösung in Methylenchlorid mit Methanol versetzt wurde: 0.38 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 248° , Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt ohne Depression.

4.5.6.7-Tetraphenyl-3-methoxycarbonyl-cumaranon-(2) (**17a**)

a) 0.50 g (1 mMol) **11a** wurden in 50 ccm 20proz. methanolischer *KOH*-Lösung unter Erwärmen gelöst und 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. *Salzsäure* wurde ausgeäthert und über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach

²⁴⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band X/4, S. 538, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

Entfernen des Äthers verbleibende Rückstand lieferte aus CH_2Cl_2 /Methanol 0.36 g (74%) schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 220–224°.

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (496.5) Ber. C 82.24 H 4.87 Gef. C 81.8 H 4.83

IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1815 (Lacton) und 1745/cm (Ester).

b) 2.00 g (3.9 mMol) **11a** wurden in 30 ccm methanolischer *HCl*-Lösung suspendiert und 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert: 1.70 g (87%) schwach grüne Kristalle vom Schmp. 223–227°, Misch-Schmp. mit dem Produkt nach a) ohne Depression.

Sensibilisierung: Die Lösung von 2.00 g (3.8 mMol) **9a** in 150 ccm *Aceton* (p. a. Merck) wurde 15 Min. mit Reinstickstoff gespült und 4 Stdn. bestrahlt, wie auf S. 1343 angegeben. Nach Abziehen des Acetons aus CH_2Cl_2 /Methanol 1.65 g (87%) farblose Kristalle von **10a**, die nach Mischprobe und IR-Spektrum identisch mit dem nach S. 1343 hergestellten Produkt waren.

[437/69]