

Bernd Eistert und Arackal J. Thommen¹⁾

Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, 7²⁾

Versuche mit 2-Oxo-4.5-diphenyl-cyclopentadien-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 25. Mai 1971)

Das Cyclon **3** addiert in aprotischem Medium (Benzol) Diazomethan zum Δ^1 -Pyrazolin **4a** das bei der Thermolyse in Xylol vorwiegend das Cyclopropanderivat **7a**, im höhersiedenden Tetralin das Phenol **8a** lieferte. Saure Zersetzung von **4a** gab das isomere Phenol **6a**, das in konz. Schwefelsäure Ringschluß zum Fluorenon **9a** erlitt. In protischem Lösungsmittel (Methanol) reagierte unter N_2 -Abspaltung die CO-Gruppe, wobei teils unter Ringerweiterung ein drittes Phenol **13a**, teils das Epoxid **11a** entstand; letzteres lieferte in saurem Medium das 6-Hydroxy-fulven **12**. — Die Umsetzung von **3** mit Diazoäthan verlief weitgehend analog, doch entstanden einige Produkte bevorzugt, so namentlich **5b** und **14b**. Phenyl diazomethan und Diazoessigester lieferten mit **3** in Benzol nur die stabilen Δ^2 -Pyrazoline **5c** und **5d**. — Methanol, Äthanol oder Wasser addieren sich an eine C=C-Doppelbindung von **3** zu Verbindungen **17**, wobei nicht nur Alkalihydroxid oder Triäthylamin, sondern auch Phenyl diazomethan und Benzoyldiazomethane als „basische“ Katalysatoren dienen können. Einige Umsetzungen von **17** bzw. **20** werden beschrieben.

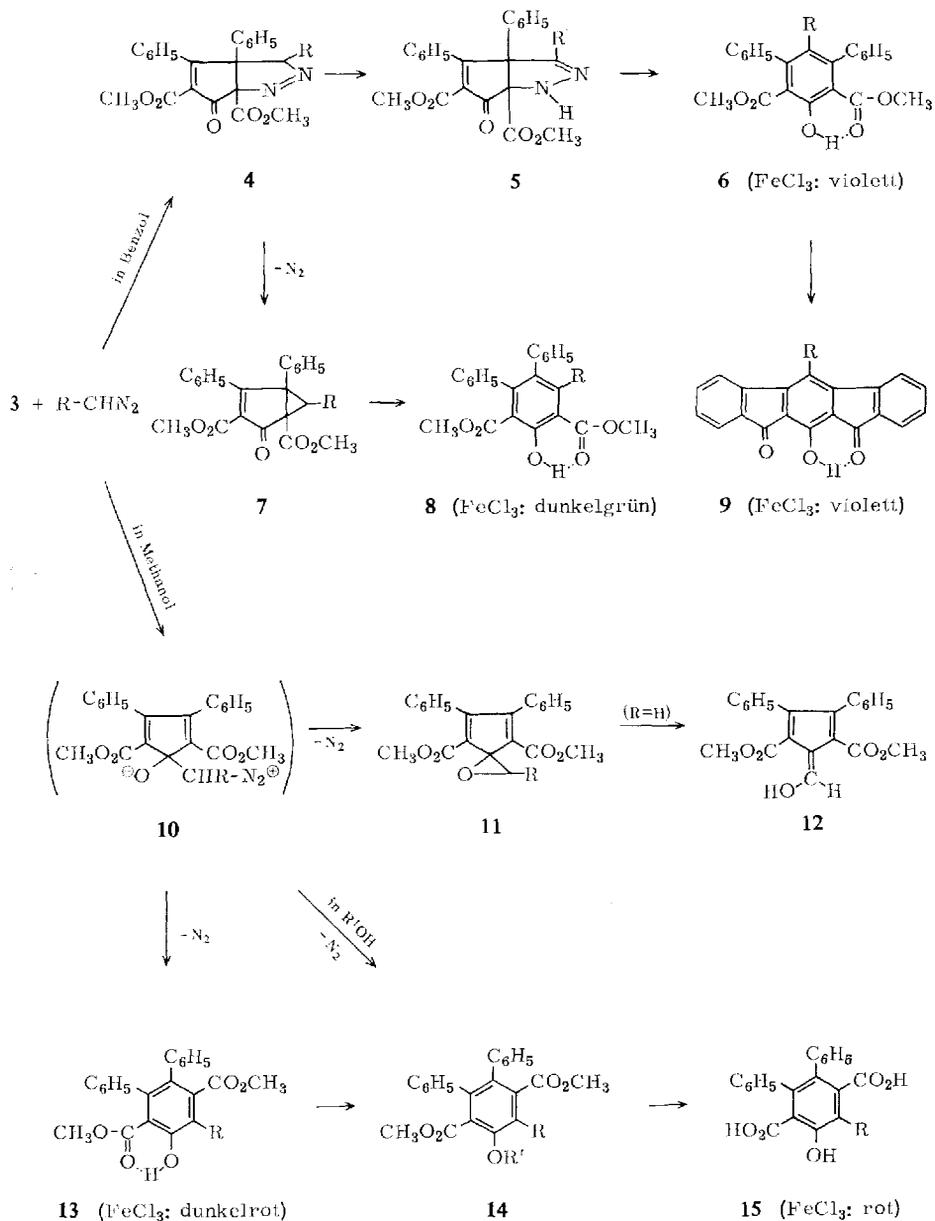
Reactions of Cyclopentadienones with Diazoalkanes, 7²⁾

Experiments with Dimethyl 2-Oxo-4.5-diphenylcyclopentadiene-1.3-dicarboxylate

In an aprotic medium (benzene) the cyclone **3** adds diazomethane to form the Δ^1 -pyrazoline **4a**, which by thermolysis in xylene gives the cyclopropane **7a** and in the higher boiling tetralin the phenol **8a**. Acidolysis of **4a** yielded the isomeric phenol **6a**, which is cyclized by conc. H_2SO_4 to the fluorenone **9a**. Reaction of **3** with diazomethane in a protic medium (methanol) results in the elimination of N_2 and formation of a third phenol **13a** and an epoxide **11a**; in an acid medium the latter was rearranged to the fulvene **12**. — Reaction of **3** with diazoethane proceeded in a similar way, but some products were formed preferentially, such as **5b** and **14b**. Phenyl diazomethane and ethyl diazoacetate reacted with **3** to give only the stable Δ^2 -pyrazolines **5c** and **5d**, respectively. — Methanol, ethanol or water are added to one C=C-double bond of **3** to yield products **17**. In this reaction not only alkali hydroxide or triethyl amine but also phenyl diazomethane, diazoacetic ester and benzoyldiazomethanes can serve as „basic“ catalysts. Some reactions of **17** and **20** are described.

¹⁾ Aus der Dissertation A. J. Thommen, Univ. Saarbrücken 1970.

²⁾ 6. Mitteil.: B. Eistert und M. El-Chahawi, Chem. Ber. **103**, 173 (1970).



a: R = H

b: R = CH₃c: R = C₆H₅d: R = CO₂C₂H₅

R' siehe Text

Chelatisierung keine ausgeprägte OH-Bande; man findet jedoch im NMR-Spektrum ein stark verschobenes OH-Singulett ($\tau = 0.51$ ppm) neben dem CH-Singulett bei $\tau = 2.10$ ppm.

Die durch einige Tropfen Perchlorsäure bewirkte saure Zersetzung von **4a** in Acetonitril lieferte unter N_2 -Abspaltung das mit **8a** isomere Phenol **6a**, das eine violette $FeCl_3$ -Farbreaktion gab; sein IR-Spektrum zeigt bei 1667 eine chelatisierte und bei 1724/cm eine nicht-chelatisierte CO-Bande. Der aus dem Phenol mit Diazomethan erhaltene Methyläther zeigt erwartungsgemäß nur eine CO-Bande bei 1712/cm.

Der wichtigste Beweis für die Formel **6a** besteht darin, daß die Substanz sich — im Gegensatz zu **8a** — mit konz. Schwefelsäure unter Verlust von zwei CH_3OH -Molekeln zum 11-Hydroxy-10.12-dioxo-10.12-dihydro-indeno[2.1-*b*]fluoren (**9a**) doppelt cyclisieren ließ. Das neue Produkt gab eine violette $FeCl_3$ -Farbreaktion. Im IR-Spektrum findet man bei 1667 eine chelatisierte und bei 1695/cm eine nicht-chelatisierte Benzoyl-CO-Gruppe neben einer intensiven $C=C$ -Bande bei 1618/cm, aber keine Ester-CO-Bande.

Die Umsetzung von **3** mit Diazomethan in aprotischem Medium besteht also in der Addition an eine $C=C$ -Doppelbindung; das entstandene Δ^1 -Pyrazolin **4a** zerfällt beim Erhitzen unter N_2 -Abspaltung zum Cyclopropan-Derivat **7a**, das sich zum ringerweiterten Phenol **8a** isomerisieren läßt; saure Zersetzung von **4a** liefert, ebenfalls unter N_2 -Abspaltung, das isomere Phenol **6a**.

In protischem Medium (Methanol) dagegen beginnt die Umsetzung mit einem Angriff an der CO-Gruppe von **3**, wobei man das Addukt **10a** als primäres, instabiles Zwischenprodukt annehmen kann⁴⁾:

Ließ man auf die methanolische Suspension von **3** bei Raumtemperatur ätherische Diazomethanlösung einwirken, so ging unter N_2 -Entwicklung alles rasch in Lösung. Als man nach ca. 15 Min. einengte, erhielt man ein Substanzgemisch, das sich chromatographisch an einer Kieselgel-Säule (GF 254 nach Stahl, Fließmittel CH_2Cl_2) zu zwei Hauptzonen trennen ließ. Als langsam wandernde, im UV-Licht nicht fluoreszierende Komponente erhielt man das Epoxid **11a**. Sein IR-Spektrum zeigt keine NH- und keine OH-Bande, jedoch Epoxid-Banden bei 859 und 907/cm und eine aufgespaltene CO-Bande mit Spitzen bei 1692 und 1706/cm. Das NMR-Spektrum des Epoxids **11a** enthält außer dem Multiplett der Phenyl-Protonen (zwischen τ 2.77 und 3.20 ppm) ein Singulett der Methylenprotonen der Epoxidgruppe (bei τ 5.89 ppm) und ein weiteres starkes Singulett (bei τ 6.50 ppm), das durch die Protonen der beiden Ester- CH_3 -Gruppen verursacht ist. Die Intensitäten stehen im erwarteten Verhältnis 5 : 1 : 3.

Als man die Lösung des Epoxids **11a** in Acetonitril mit einigen Tropfen Perchlorsäure versetzte, erfolgte Isomerisierung zum 6-Hydroxy-fulven (**12**). Im Einklang mit dieser Formel zeigt das IR-Spektrum keine ausgeprägte OH-Bande, aber außer einer CO-Bande (bei 1681/cm) eine breite, kräftige $C=C$ -Bande (bei 1613/cm). Das NMR-Spektrum von **12** enthält außer dem Signal der Ester- CH_3 -Protonen (Singulett bei τ 6.42 ppm) und dem Multiplett der Phenylprotonen (zwischen τ 2.75 und 3.17 ppm) je ein Dublett für das CH-Proton (bei τ 1.24 ppm) und das OH-Proton (bei τ -5.51 ppm); die Aufspaltung beruht auf der unmittelbaren Nachbarschaft von OH und CH

⁴⁾ F. Arndt und B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 196 (1935).

und verursacht für $J_{\text{H,OH}}$ den Wert 13.0 Hz. Die Intensitäten der Signale stehen im Verhältnis 6:10:1:1. In D_2O verschwindet das OH-Dublett, und es verbleibt lediglich ein CH-Singulett bei τ 1.30 ppm.

Neben dem gelben Epoxid **11a** konnte, wie erwähnt, bei der Säulenchromatographie ein weiteres, farbloses, aber im UV-Licht fluoreszierendes Isomeres isoliert werden, bei dem es sich um das Phenol **13a** handeln muß. Es gab mit FeCl_3 eine dunkelrote Farb-reaktion; im IR-Spektrum sieht man eine chelatisierte und eine nicht-chelatisierte CO-Bande (bei 1653 bzw. 1715/cm), jedoch wieder keine ausgeprägte OH-Bande. Das NMR-Spektrum von **13a** (in CDCl_3) zeigt bei τ -1.23 das nach tiefem Feld verschobene OH-Signal.

Ließ man die ätherische Diazomethanlösung länger auf die methanolische Lösung von **3** oder auf **13a** einwirken, so erhielt man den Methyläther **14a** ($R' = \text{CH}_3$).

Durch Umsetzen *benzolischer* Lösungen von **3** mit ätherischer Diazoäthan-Lösung entstand das Δ^1 -Pyrazolin **4b**, dessen Thermolyse unter N_2 -Abspaltung unmittelbar das Phenol **8b** lieferte; ein Cyclopropan-Derivat **7b** wurde nicht gefaßt.

Bei der Einwirkung von Perchlorsäure auf **4b** wurde neben dem Phenol **6b** das Δ^2 -Pyrazolin **5b** erhalten. Das Phenol **6b** wurde durch Ausziehen mit verd. Alkalilauge vom Pyrazolin **5b** getrennt; beide wurden durch ihr *N*- bzw. *O*-Acetylderivat charakterisiert. Das IR-Spektrum von **5b** zeigt eine NH-Bande (bei 3236/cm) und CO-Banden bei 1709 und 1733/cm.

Die Umsetzung ätherischer Diazoäthan-Lösung mit der *methanolischen* Lösung von **3** ergab nur ein Produkt, das sich als der Äthyläther **14b** ($R' = \text{C}_2\text{H}_5$) erwies. Es wurde auch aus dem Phenol **13b** mit Diazoäthan erhalten; mit Jodwasserstoff wurde **14b** ($R' = \text{C}_2\text{H}_5$) zur Hydroxy-terephthalsäure **15b** entalkyliert.

B. Umsetzungen von **3** mit Phenyldiazomethan und Diazoessigester

Phenyldiazomethan reagierte in *Benzollösung* nur langsam mit **3**, und zwar unmittelbar zum Δ^2 -Pyrazolin **5c**. Das IR-Spektrum dieser stabilen gelben Verbindung zeigt bei 3226/cm eine kräftige NH-Bande und zwischen 1695 und 1739/cm CO-Banden.

Mit *Diazoessigester* lieferte **3** in *Benzollösung* binnen einiger Tage das ebenfalls stabile, gelbe Δ^2 -Pyrazolin **5d**. Reaktionen an der CO-Gruppe wurden hierbei nicht beobachtet.

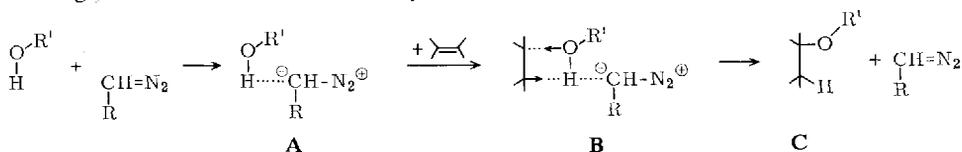
Die Umsetzung von **3** mit Phenyldiazomethan oder Diazoessigester in *Methanol* nahm überraschenderweise einen anderen Verlauf: Es entstand ein 1:1-Additionsprodukt von Methanol an **3**, dem die Konstitution **17** \rightleftharpoons **20** ($R' = \text{CH}_3$) zukommt. Das neue Produkt gab mit methanol. FeCl_3 -Lösung eine dunkelgrüne Farb-reaktion und mit Diazomethan den Enolmethyläther **23a** ($R' = \text{CH}_3$); sein IR-Spektrum zeigt CO-Banden bei 1718 und 1748/cm mit einer Schulter bei 1689/cm.

Auch bei Verwendung von Diazoessigester, Benzoyldiazomethan oder 4-Nitrobenzoyldiazomethan erhielt man aus methanolischen Lösungen von **3** stets das gleiche **17** \rightleftharpoons **20**. Andererseits entstand bei Verwendung von Äthanol (statt Methanol) ein analoges Additionsprodukt von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ an **3**, und bei Verwendung von Wasser das Cyclopentenolon **1** \rightleftharpoons **2**, unabhängig von der zugesetzten Diazoverbindung.

Am Beispiel des Benzoyldiazomethans ließ sich zeigen, daß die Diazoverbindung praktisch quantitativ zurückgewonnen werden konnte; sie diente daher lediglich als

Katalysator. Dafür reichten auch kleine, nicht-stöchiometrische Mengen der genannten Diazoverbindungen aus; Diazomethan und -äthan hatten jedoch keine merkliche Wirkung.

Daß die Addition von Alkoholen an aktivierte C=C-Doppelbindungen durch Alkoholat oder andere Basen katalysiert wird, ist schon lange bekannt⁵⁾. In unserem Arbeitskreis wurde gefunden, daß die Addition von Methanol an die C=C-Doppelbindung von Chinonen durch Diazoessigester katalysiert wird⁶⁾. *Fischer* und *Hofmann*⁷⁾ fanden, daß die Methanolyse eines Azlactons durch Diazomethan katalysiert wird. In den letzten Jahren haben *Capuano* und Mitarbb.⁸⁾ zahllose Beispiele von Diazoalkan-Katalyse bei der Addition von Phenolen an Isocyanate etc. beschrieben und dafür ein plausibles Schema aufgestellt⁹⁾. Danach bildet sich zunächst aus dem Phenol oder Alkohol R'OH und dem Diazoalkan ein Protonbrücken-Komplex **A**. In diesem ist die Nucleophilie des O-Atoms verstärkt und das Proton ebenfalls aktiviert. Der Protonbrücken-Komplex **A** addiert sich daher an aktivierte Doppelbindungen zu einem Übergangs-Komplex **B**, der sofort irreversibel zum Additionsprodukt **C** und Diazoalkan zerfällt. Letzteres reagiert wieder mit neuem R'OH zum Protonbrücken-Komplex **A**, usf. Durch Verwendung von Deutero-phenyldiazomethan ließ sich zeigen, daß „die katalytische Protonübertragung durch Phenyldiazomethan nicht über frei bewegliche Benzoldiazonium-Kationen, sondern über Komplexe erfolgt, die sich wie orientierte Ionenpaare verhalten“⁹⁾.



Danach ergibt sich für unseren Fall das Formelschema **3** → **16** → **17** für die diazoalkan-katalysierte Anlagerung von R'OH an eine C=C-Doppelbindung von **3**.

Weitere Versuche mit dem Diol **2** und seinen Alkyläthern

Das aus Benzil und Acetondicarbonsäure-dimethylester zunächst erhaltene **1** reagierte in seiner Enolform **2** mit Diazomethan zum Enolmethyläther **18a**, der mit dem vorhergehend beschriebenen **17** ⇌ **20** isomer ist.

18a addierte weiteres Diazomethan an einer C=C-Gruppe zum Δ¹-Pyrazolin **19a**. Dieses verlor in Gegenwart von 70proz. Perchlorsäure nur wenig Stickstoff; als Hauptprodukt erhielten wir das sehr stabile Δ²-Pyrazolin **22a**, als Nebenprodukt den Phenoläther **21a**, der sich als identisch mit einem aus dem Phenol **6a** und Diazomethan hergestellten Produkt erwies.

⁵⁾ Neuere kinetische Untersuchung der Addition von Methanol an Acrylnitril s. *B. A. Feit* und *A. Zilka*, *J. org. Chemistry* **28**, 406 (1963); *B. A. Feit*, *J. Sinnreich* und *A. Zilka*, *J. org. Chemistry* **32**, 2570 (1967).

⁶⁾ *B. Eistert* und *L. Klein*, *Chem. Ber.* **101**, 391 (1968), und zwar S. 395; s. a. *L. Klein*, Dissertation Univ. Saarbrücken 1968.

⁷⁾ *H. Fischer* und *H. J. Hofmann*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **245**, 139 (1937).

⁸⁾ *L. Capuano* und *M. Zander*, *Chem. Ber.* **99**, 3085 (1966); **100**, 3520 (1967); *L. Capuano* und *M. Welter*, *Chem. Ber.* **101**, 3671 (1968).

⁹⁾ *L. Capuano*, *H. Dürr* und *R. Zander*, *Liebigs Ann. Chem.* **721**, 75 (1969); *L. Capuano* und *H. Hartmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 201 (1969).

Wir danken der *Vereinigung der Freunde der Universität des Saarlandes* für eine Beihilfe, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel.

Herrn Prof. Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern danken wir für die C,H,N-Analysen, Herrn *Josef Müller* für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die C,H,N-Analysen wurden nach dem Ultramikro-Verfahren von *Walisch*¹⁰⁾ ausgeführt, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-4-, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

5-Hydroxy-2-oxo-4.5-diphenyl-1.3-bis-methoxycarbonyl-cyclopenten-(3) (1): Zum Gemisch aus 10.5 g (0.05 Mol) gepulvertem *Benzil* und 17.4 g (0.1 Mol) *Acetondicarbonsäure-dimethylester* gab man unter Rühren bei Raumtemperatur 15 ccm (ca. 0,01 Mol) einer 10proz. wäßr. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid. Nach ca. 30stdg. Rühren wurde der entstandene farblose Kristallbrei abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 17.7 g (96%) farblose bis hellgelbe Kristalle vom Schmp. 139–140° (Lit.¹¹⁾).

C₂₁H₁₈O₆ (366.3) Ber. C 68.8 H 4.95 Gef. C 69.0 H 5.23

Mit methanol. FeCl₃-Lösung färbte sich die methanol. Lösung von **1** allmählich tief blauviolett, verursacht durch Bildung eines Fe^{III}-Chelats der tautomeren Form **2**. Weitere Versuche mit **1** bzw. **2** s. S. 3060.

2-Oxo-4.5-diphenyl-1.3-bis-methoxycarbonyl-cyclopentadien (3): Zur Suspension von 6.0 g **1** in 10 ccm *Acetanhydrid* gab man unter Rühren einige Tropfen konz. *Schwefelsäure*, wobei das Gemisch sich schwach erwärmte und rotorange färbte. Der entstandene Niederschlag lieferte aus Acetanhydrid 5.3 g (93%) rotorangefarbene Kristalle vom Schmp. 173° (Lit.³⁾: 175°). IR (KBr): 1701 und 1718/cm (CO).

C₂₁H₁₆O₅ (348.3) Ber. C 72.4 H 4.63 Gef. C 72.0 H 4.60

A. Umsetzungen von **3** mit Diazomethan und Folgereaktionen

a) In Benzol/Äther (aprotisch)

6-Oxo-3a.4-diphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-3.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (4a): Zu 7.0 g **3** in 100 ccm absol. Benzol gab man unter Rühren 100 ccm einer aus 10 g Nitrosomethylharnstoff in üblicher Weise bereiteten äther. *Diazomethanlösung*. Die ursprünglich

¹⁰⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Mikrochim. Acta [Wien] **1967**, 1147.

¹¹⁾ *R. C. Cookson* und Mitarbb. (l. c.³⁾ erhielten durch Kondensation von Benzil mit Acetondicarbonsäure-dimethylester in Methanol/KOH ein gelbes Salz, das beim Ansäuern mit Essigsäure ein gelbes Produkt vom Schmp. 147–148° gab, dem sie die Formel **1** zusprachen; es lieferte beim Kochen in Benzol mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider ein gelbes Produkt vom Schmp. 169° und ein orangefarbenes vom Schmp. 175°, die sie als Modifikationen von **3** ansahen. Unser zunächst farbloses Additionsprodukt vom Schmp. 139–140°, das wir als **1** formulieren, färbte sich in methanolischer Lösung allmählich gelb (Übergang zu **2**); vom Wasserabspaltungsprodukt **3** erhielten wir nur die orangefarbene Modifikation vom Schmp. 173°. Wir haben das für unsere vorliegende Untersuchung belanglose Tautomerie-Verhältnis **1**⇌**2** nicht näher untersucht.

W. Ried und *R. Wagner*, Liebigs Ann. Chem. **741**, 181 (1970), und zwar S. 184 und 187, erhielten bei der alkali-katalysierten Kondensation von Benzil mit Acetondicarbonsäure-dimethylester gelbliche Blättchen vom Schmp. 130°, für die sie eine offenkettige Struktur annahmen, weil sie sich (in alkalischem Medium?) nicht zu **3** umwandeln ließen.

rotorange-farbene Lösung wurde sofort gelb, ohne daß sich N_2 entwickelte. Nach 3 Stdn. wurde i. Vak. eingedampft, wobei 6.8 g (86%) eines farblosen Produkts hinterblieben: nach der Analyse das 1 Mol Kristallbenzol enthaltende *11*-Pyrazolin **4a**. Farblose glänzende Kristalle vom Zers.-P. 142°.

$C_{22}H_{18}N_2O_5 \cdot C_6H_6$ (468.5) Ber. C 71.7 H 5.16 N 6.0 Gef. C 71.5 H 5.15 N 6.1

Das Produkt verlor bei 3 stdg. Erwärmen auf 50° i. Vak. das Kristallbenzol und zeigte dann Zers.-P. 136°.

IR (KBr): 1724/cm (CO).

$C_{22}H_{18}N_2O_5$ (390.4) Ber. C 67.7 H 4.65 N 7.2 Gef. C 67.8 H 4.59 N 7.1

Thermolyse von **4a**: Die Suspension von 2.0 g **4a** in 10 ccm Xylol wurde ca. 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei unter allmählicher N_2 -Entwicklung alles in Lösung ging. Nach Zugabe von Petroläther und Abkühlen schieden sich farblose Kristalle ab. Sie wurden zur Abtrennung phenolischer Nebenprodukte in Chloroform gelöst und mehrmals mit 10proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der alkalischen Schicht (s. unten) wurde die Chloroformschicht getrocknet und eingedampft, wobei das farblose *4-Oxo-1,2-diphenyl-3,5-bis-methoxycarbonyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)* (**7a**) hinterblieb. Ausb. 1.3 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 199° (aus Benzol).

$C_{22}H_{18}O_5$ (362.4) Ber. C 72.9 H 5.01 Gef. C 72.7 H 4.96

Aus den alkalischen Extrakten erhielt man beim Ansäuern kleine Mengen des *Phenols* **8a**. Größere Mengen ergab Kochen von **7a** in Tetralin:

2-Hydroxy-4,5-diphenyl-isophthalsäure-dimethylester (**8a**): Die Suspension von 1.0 g **7a** (oder 1.1 g **4a**) in 10 ccm Tetralin wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man ließ abkühlen und fällte mit Petroläther 0.6 g (60%) farblose Kriställchen aus, Schmp. 196° (aus Benzol/Petroläther). Mit $FeCl_3$ dunkelgrüne Farbreaktion.

$C_{22}H_{18}O_5$ (362.4) Ber. C 72.9 H 5.01 Gef. C 72.7 H 5.01

Saure Zersetzung von **4a** zum *2-Hydroxy-4,6-diphenyl-isophthalsäure-dimethylester* (**6a**): Zu der unter schwachem Erwärmen hergestellten Lösung von 2.0 g **4a** in 10 ccm Acetonitril gab man einige Tropfen 70proz. *Perchlorsäure*. Dabei entstand unter N_2 -Entwicklung eine rote Lösung. Nach Aufhören der N_2 -Entwicklung fällte man mit 3 ccm Wasser 1.2 g (65%) des *Phenols* **6a** aus, Schmp. 189° (aus Essigester/Petroläther). Mit $FeCl_3$ violette Farb-reaktion. -- Das als Zwischenprodukt anzunehmende Δ^2 -Pyrazolin **5a** ließ sich hier nicht isolieren.

$C_{22}H_{18}O_5$ (362.4) Ber. C 72.9 H 5.01 Gef. C 73.1 H 4.98

Methyläther von **6a** = **21a** (R=H): Zur Suspension von 1.0 g **6a** in 50 ccm Methanol gab man 25 ccm äther. *Diazomethanlösung*. Nach Aufhören der N_2 -Entwicklung wurde die entstandene Lösung i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.75 g (72%), Schmp. 184° (aus Essigester/Petroläther); keine $FeCl_3$ -Farb-reaktion.

$C_{23}H_{20}O_5$ (376.4) Ber. C 73.4 H 5.36 Gef. C 73.3 H 5.28

Doppelte Cyclisierung des Phenols 6a zum 11-Hydroxy-10,12-dioxo-10,12-dihydro-indeno-[2,1-b]fluoren (**9a**): 1.0 g trockenes, gepulvertes *Phenol* **6a** wurde unter Rühren in 10 ccm konz. *Schwefelsäure* eingetragen. Nach 1 Stde. wurde die rote Lösung mit Wasser versetzt, der ausgefallene orangegelbe Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus konz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 0.82 g (98%), Zers.-P. über 320°. Mit $FeCl_3$ violette Farb-reaktion.

$C_{20}H_{10}O_3$ (298.3) Ber. C 80.5 H 3.35 Gef. C 80.0 H 3.28

b) In Methanol/Äther (protisch)

Zur Lösung von 10.0 g **3** in 100 ccm Methanol ließ man unter Rühren 150 ccm äther. *Diazomethanolösung* (aus 15 g Nitrosomethylharnstoff) fließen (stürmische N₂-Entwicklung). Nach 15 Min. wurde die gelbe Lösung i. Vak. eingeeignet, wobei ca. 8 g eines farblosen Produktgemisches hinterblieben. Zur Trennung wurden 3.0 g davon in Dichlormethan auf eine Kieselgel-Säule (GF 254 nach Stahl) gegeben. Durch Eluieren mit Dichlormethan und Auffangen einer fluoreszierenden und einer weiteren Hauptfraktion wurden 0.8 g (25%) Phenol **13a** und 1.7 g (52%) Oxiran **11a** sowie wechselnde kleine Mengen Methyläther von **13a** erhalten.

5-Hydroxy-2.3-diphenyl-phthalsäure-dimethylester (13a), farblose Nadeln vom Schmp. 156° (aus Essigester/Petroläther), mit FeCl₃ dunkelrote Farbreaktion.

C₂₂H₁₈O₅ (362.4) Ber. C 72.9 H 5.01 Gef. C 72.9 H 4.98

3.4-Diphenyl-2.5-bis-methoxycarbonyl-spiro[cyclopentadien-1.2'-oxiran] (11a), hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 144° (aus Methanol), keine FeCl₃-Farbreaktion.

Methyläther von 13a: 0.38 g **13a** wurden in 100 ccm äther. *Diazomethanolösung* eingetragen. Nach Zugabe von ca. 20 ccm Methanol wurde die N₂-Entwicklung etwas lebhafter. Man rührte über Nacht und erhielt nach dem Einengen 0.36 g (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 176° (aus Essigester/Petroläther), identisch mit einem aus der Säulenchromatographie (s. oben) erhaltenen Produkt.

C₂₃H₂₀O₅ (376.4) Ber. C 73.4 H 5.36 Gef. C 73.3 H 5.40

6-Hydroxy-2.3-diphenyl-1.4-bis-methoxycarbonyl-fulven (12): Zur Lösung von 0.5 g **11a** in Acetonitril gab man unter Rühren einige Tropfen 70proz. *Perchlorsäure*. Die orangefarbene Lösung schied 0.4 g (80%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 186° aus.

C₂₂H₁₈O₅ (362.4) Ber. C 72.9 H 5.01 Gef. C 72.7 H 4.98

B. Umsetzung von **3** mit einigen anderen Diazoalkanen

6-Oxo-3-methyl-3a.4-diphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-3.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (4b): Zur Lösung von 4.0 g **3** in der ausreichenden Menge absol. Benzol gab man unter Rühren 100 ccm äther. *Diazoäthanlösung* (aus 12 g Nitrosoäthylharnstoff). Die orange Farbe schlug rasch in Gelb um, ohne daß N₂-Entwicklung bemerkbar war. Man beließ 4 Stdn. bei Raumtemperatur und engte dann i. Vak. ein. Das hinterbleibende Öl erstarrte beim Anreiben mit Petroläther größtenteils. Ausb. 2.4 g (52%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 118—119° (aus Benzol/Petroläther).

C₂₃H₂₀N₂O₅ (404.4) Ber. C 68.3 H 4.99 N 6.9 Gef. C 68.8 H 4.99 N 6.7

Thermolyse von 4b zum 2-Hydroxy-4-methyl-5.6-diphenyl-isophthalsäure-dimethylester (8b): 1.0 g **4b** wurden in 6 ccm Xylol 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich unter N₂-Abspaltung alles löste. Durch vorsichtiges Zutropfen von Petroläther und Anreiben erhielt man 0.4 g (43%) farblose Kristalle vom Schmp. 144° (aus Essigester/Petroläther). Mit FeCl₃ dunkelgrüne Farbreaktion.

C₂₃H₂₀O₅ (376.4) Ber. C 73.5 H 5.36 Gef. C 73.4 H 5.37

Die isomere bicyclische Verbindung **7b** ließ sich bisher nicht isolieren.

Isomerisierung des Δ¹-Pyrazolins 4b zu 6-Oxo-3-methyl-3a.4-diphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-1.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (5b): 4.0 g **4b** wurden unter schwachem Erwärmen in 20 ccm Acetonitril gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen 70proz. *Perchlorsäure*

entwickelte sich wenig N_2 , während die Lösung rot wurde. Man verdünnte nach 30 Min. mit 100 ccm Wasser und schüttelte mehrmals mit Chloroform aus. Dessen Eindampfrückstand wurde zur Entfernung kleiner Mengen Phenol **6b** mit 10proz. Natronlauge geschüttelt (alkalische Schicht s. unten). Das in Natronlauge unlösliche **5b** gab 1.7 g (43%) gelbe Kristalle vom Schmp. 131° (aus Methanol).

$C_{23}H_{20}N_2O_5$ (404.4) Ber. C 68.3 H 4.99 N 6.9 Gef. C 68.3 H 5.01 N 6.9

Beim Ansäuern der alkalischen Auszüge fielen 0.5 g (13.4%) eines farblosen Produktes an, das bisher nicht analysenrein erhalten werden konnte. Daß es sich vorwiegend um das *Phenol 6b* handelte, folgt daraus, daß es sich in der für **8b** beschriebenen Weise in ein analysenreines *Acetylderivat* umwandeln ließ. Ausb. 0.4 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 183° (aus Methanol).

$C_{25}H_{22}O_6$ (418.4) Ber. C 71.8 H 5.30 Gef. C 71.9 H 5.14

N-Acetylderivat des A²-Pyrazolins 5b: 0.5 g des Isomerisierungsproduktes **5b** wurden mit 10 ccm *Acetylchlorid* 60 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann gab man 15 ccm konz. Essigsäure hinzu, erhitze weitere 15 Min., kühlte ab, verdünnte vorsichtig mit Wasser und filtrierte den Niederschlag ab. Ausb. 0.5 g (91%) farblose Kriställchen vom Schmp. $184-185^\circ$ (aus Benzol/Petroläther).

$C_{25}H_{22}N_2O_6$ (446.4) Ber. C 67.3 H 4.97 N 6.3 Gef. C 67.3 H 4.98 N 6.1

Umsetzung von 3 mit Diazoäthan unter Methanolzusatz zum 3-Äthoxy-2-methyl-5.6-diphenylphthalsäure-dimethylester (14b, R' = C₂H₅) (Äthyläther des Phenols 13b): Zur Suspension von 4.0 g **3** in 100 ccm *Methanol* gab man unter Rühren bei Raumtemperatur 100 ccm äther. *Diazoäthanlösung* (aus 12 g Nitrosoäthylharnstoff); dabei ging **3** unter mäßiger N_2 -Entwicklung allmählich in Lösung. Nach 5 Stdn. dampfte man die gelbe Lösung i. Vak. ein. Der ölige Rückstand erstarrte im Kühlschränk allmählich, besonders bei gelegentlichem Verreiben mit Methanol. Ausb. 3.2 g (69%) farblose Kriställchen vom Schmp. 127° . IR (KBr): $1718/\text{cm}$ (CO).

$C_{25}H_{24}O_5$ (404.4) Ber. C 74.2 H 5.98 Gef. C 74.0 H 5.99

3-Hydroxy-2-methyl-5.6-diphenyl-terephthalsäure (15b): 0.4 g **14b** (R' = C₂H₅) wurden mit 5 ccm konz. Essigsäure und 4 ccm konz. *Jodwasserstofflösung* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Verdünnen mit Wasser schied sich 0.3 g (87%) farblose Kristalle aus. Schmp. 242° (aus Benzol/Petroläther); mit methanol. $FeCl_3$ rote Farbreaktion.

$C_{21}H_{16}O_5$ (348.3) Ber. C 72.4 H 4.63 Gef. C 72.7 H 4.68

6-Oxo-3.3a.4-triphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-1.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (5c): Zu 3.0 g **3** in 60 ccm absol. Benzol gab man 5.0 g *Phenyldiazomethan* und erwärmte am Rückflußkühler ca. 40 Stdn. auf $40-50^\circ$. Es war keine erhebliche N_2 -Entwicklung zu bemerken. Dann wurde die gelbe Lösung i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Äther verührt. Man erhielt 1.8 g (45%) gelbe Kristalle vom Schmp. 197° (aus Benzol/Petroläther).

IR (KBr): 3226 (NH), 1695, 1724 und $1739/\text{cm}$ (CO).

$C_{28}H_{22}N_2O_5$ (466.5) Ber. C 72.1 H 4.75 N 6.0 Gef. C 72.3 H 4.85 N 5.7

N-Acetylderivat des A²-Pyrazolins 5c: Wie für **5b** beschrieben. Ausb. 0.4 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 202° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{30}H_{24}N_2O_6$ (508.5) Ber. C 70.9 H 4.76 N 5.5 Gef. C 71.5 H 4.85 N 5.3

Umsetzung von 3 mit Diazoessigester zum 6-Oxo-3a.4-diphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-3-äthoxycarbonyl-1.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (5d): Zur Lösung von 2.5 g **3** in 50 ccm Benzol gab man 4.0 g *Diazoessigsäure-äthylester* und erwärmte im Wasserbad bei

40–50°, bis (nach ca. 3 Tagen) die orange Farbe völlig in Gelb übergegangen war. Dann wurde i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Äther verrieben. Ausb. 2.4 g (72%) gelbe Kristalle vom Schmp. 181° (aus Essigester/Petroläther).

IR (KBr): 3226 (NH), 1695, 1724 und 1739/cm (CO).

$C_{25}H_{22}N_2O_7$ (462.4) Ber. C 65.0 H 4.80 N 6.1 Gef. C 64.8 H 4.88 N 6.0

N-Acetylderivat des Δ^2 -Pyrazolins 5d: Wie oben für **5b** beschrieben. Ausb. 0.5 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 141° (aus Essigester/Petroläther).

$C_{27}H_{24}N_2O_8$ (504.5) Ber. C 64.3 H 4.80 N 5.6 Gef. C 64.2 H 4.84 N 5.7

C. Anlagerung von Methanol, Äthanol oder Wasser an **3** unter Katalyse durch Diazoalkane oder andere Basen

Zur Suspension von 2.5 g **3** in 50 ccm *Methanol* gab man 3.0 g alkali-freies *Phenyldiazomethan* und erwärmte unter Rühren am Rückflußkühler auf 50°. Dabei ging alles allmählich in Lösung. Nach ca. 2 Stdn. war ein schwach gelblicher Niederschlag von *2-Hydroxy-5-methoxy-4,5-diphenyl-1,3-bis-methoxycarbonyl-cyclopentadien-(1,3)* (**20**, R' = CH₃) ausgefallen. Man kühlte, saugte den Niederschlag ab und engte das Filtrat i. Vak. ein, wobei weitere Mengen des Produkts ausfielen. Gesamtausb. 2.2 g (81%) gelbe Blättchen vom Schmp. 146° (aus Methanol).

IR (KBr): 1689 (Schulter), 1718 und 1748/cm (CO).

$C_{22}H_{20}O_6$ (380.4) Ber. C 69.4 H 5.30 Gef. C 69.3 H 5.31

Bei Verwendung kleinerer („katalytischer“) Mengen *Phenyldiazomethan* dauert die Reaktion etwas länger.

Die Tabelle enthält die mit anderen Katalysatoren erzielten Ausbeuten an **17**⇌**20** (R' = CH₃):

Katalysator	eingesetzte Menge 3 (g)	Reaktionszeit (Min.)	Ausb.	
			g	%
Phenyldiazomethan	2.5	120	2.2	80.6
Diazoessigester	2.5	60	2.6	95.2
Benzoyldiazomethan	1.5	45	1.6	97.7
4-Nitro-benzoyldiazomethan	1.0	30	1.1	100.0
Triäthylamin	1.0	30	0.9	82.4
methanol. Kalilauge (1 proz.)	1.0	30	0.9	82.4

Rückgewinnung des Katalysators Benzoyldiazomethan: 1.0 g **3** wurden mit 0.5 g *Benzoyldiazomethan* und 5 ccm *Methanol* bei Raumtemperatur 3 Stdn. gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und Nachwaschen mit Methanol wurde das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen, in welchem **17**⇌**20** fast unlöslich ist. Beim erneuten Eindampfen hinterblieben 0.49 g *Benzoyldiazomethan*.

*Katalysierte Addition von Äthanol an **3***: 1.0 g **3** wurden mit 30 ccm *Äthanol* und 2.0 g *Diazoessigester* 60 Min. auf ca. 40° gehalten. Man erhielt 0.8 g (71%) gelbe Blättchen vom Schmp. 128°, bestehend aus *2-Hydroxy-5-äthoxy-4,5-diphenyl-1,3-bis-methoxycarbonyl-cyclopentadien-(1,3)* (**20**, R' = C₂H₅).

$C_{23}H_{22}O_6$ (394.4) Ber. C 70.0 H 5.62 Gef. C 70.6 H 5.93

Katalysierte Addition von Wasser an 3 zu 1 \rightleftharpoons 2: Zur Lösung von 1.6 g **3** und 1.0 g *Benzoyldiazomethan* in 50 ccm Dioxan gab man 10 ccm *Wasser* und erwärmte 3 Stdn. im Wasserbad auf 50°. Die entstandene gelbe Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Methanol angerieben. Man erhielt 0.6 g (36%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 139–140°, die mit 1 \rightleftharpoons 2 keine Schmp.-Depression zeigten; die IR-Spektren stimmten überein.

2.5-Dimethoxy-4.5-diphenyl-1.3-bis-methoxycarbonyl-cyclopentadien-(1.3) (23a, R' = CH₃): Zur Suspension von 3.0 g **20** (R' = CH₃) in 100 ccm Methanol gab man unter Rühren 100 ccm äther. *Diazomethanlösung* (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff), wobei unter N₂-Entwicklung alles in Lösung ging. Nach 30 Min. wurde i. Vak. eingedampft und der dickflüssige Rückstand mit Benzol und Cyclohexan angerieben. Ausb. 2.4 g (77%) gelbe Kristalle vom Schmp. 114° (aus n-Butanol).

IR (KBr): 1709 und 1712/cm (CO), keine OH-Bande.

C₂₃H₂₂O₆ (394.4) Ber. C 70.0 H 5.62 Gef. C 69.9 H 5.68

D. Ergänzende Versuche mit dem Cyclopentenolon **1** (bzw. Enolform **2**)

Methylierung zum 5-Hydroxy-2-methoxy-4.5-diphenyl-1.3-bis-methoxycarbonyl-cyclopentadien-(1.3) (18a): Zur Suspension von 4.0 g **1** in 100 ccm *Methanol* gab man unter Rühren bei Raumtemperatur 100 ccm äther. *Diazomethanlösung* (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff), wobei alles unter lebhafter N₂-Entwicklung in Lösung ging. Durch Einengen i. Vak. erhielt man ein Öl, das nach Zugabe von wenig Benzol und Anreiben mit Cyclohexan teilweise erstarrte. Ausb. 1.0 g (24%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 104° (aus n-Butanol).

C₂₂H₂₀O₆ (380.4) Ber. C 69.4 H 5.33 Gef. C 69.5 H 5.19

4-Hydroxy-6-methoxy-3a.4-diphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-3.3a.4.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (19a)

a) Zur Suspension von 2.0 g **1** in 50 ccm absol. Benzol gab man 50 ccm äther. *Diazomethanlösung* (aus 5 g Nitrosomethylharnstoff), wobei N₂-Entwicklung erfolgte. Nach Rühren über Nacht wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit etwas Äther verrieben, wobei er erstarrte. Ausb. 1.2 g (52%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 170°.

b) 1.2 g *Enolmethyläther 18a* wurden in 100 ccm Benzol mit 100 ccm äther. *Diazomethanlösung* umgesetzt. Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 0.8 g (60%) farblose Kristalle vom Zers.-P. und Misch-Zers.-P. 170°. Die IR-Spektren stimmten überein.

C₂₃H₂₂N₂O₆ (422.4) Ber. C 65.4 H 5.25 N 6.6 Gef. C 65.4 H 5.26 N 6.3

Säure-Einwirkung auf das Δ^1 -Pyrazolin 19a: 2.0 g **19a** wurden in kleinen Portionen unter Rühren in 10 ccm 70proz. *Perchlorsäure* eingetragen, wobei sich lebhaft N₂ entwickelte. Die rote Lösung schied allmählich farblose Kristalle von *2-Methoxy-4.6-diphenyl-isophthalsäure-dimethylester (21a)* aus, die abfiltriert und mit wenig 70proz. *Perchlorsäure* gewaschen wurden (Filtrat s. unten). Ausb. 0.12 g (6.7%) farblose Nadeln vom Schmp. 184°. Der Misch-Schmp. mit einem aus **6a** und *Diazomethan* erhaltenen Produkt zeigte keine Depression; die IR-Spektren waren gleich.

Beim Verdünnen des *Perchlorsäure*-Filtrats mit *Wasser* fiel ein gelbes Produkt aus. Nach Waschen mit *Wasser* und Trocknen erhielt man 1.6 g (87%) gelbe Kristalle von *6-Oxo-3a.4-diphenyl-5.6a-bis-methoxycarbonyl-1.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (22a)* vom Schmp. 138° (aus n-Butanol).

IR (KBr): 3226 (NH), 1695, 1724 und 1736/cm (CO).

C₂₂H₁₈N₂O₅ (390.4) Ber. C 67.7 H 4.65 N 7.2 Gef. C 67.5 H 4.60 N 7.1

N-Acetylderivat von **22a**: 0.5 g **22a** wurden mit 15 ccm Acetylchlorid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann gab man 20 ccm konz. Essigsäure hinzu, kochte kurz auf und verdünnte mit Wasser. Ausb. 0.4 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 206° (aus Benzol/Petroläther).

C₂₄H₂₀N₂O₆ (432.4) Ber. C 66.7 H 4.66 N 6.5 Gef. C 67.0 H 4.67 N 6.0

5-Hydroxy-2-äthoxy-4,5-diphenyl-1,3-bis-methoxycarbonyl-cyclopentadien-(1,3) (**18b**): Zur Suspension von 5.0 g **17z2** in 100 ccm Benzol gab man unter Rühren 100 ccm ätherische Diazoäthanlösung (aus 12 g Nitrosoäthylharnstoff) wobei N₂-Entwicklung erfolgte. Nach ca. 6 Stdn. wurde im Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit Isopropyläther und Petroläther verrieben, bis er erstarrt war. Ausb. 2.7 g (54%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 137° (aus Essigester/Petroläther).

IR (KBr): 3311 (OH), 1639 und 1715/cm (CO).

C₂₃H₂₂O₆ (394.4) Ber. C 70.0 H 5.62 Gef. C 70.1 H 5.57

Verseifung der Enoläther **18** zum Cyclopentadienon **3**: 2.0 g Enol-methyl- oder -äthyläther **18a** bzw. **18b** wurden unter Rühren in 10 ccm 70proz. Perchlorsäure eingetragen. Beim Verdünnen der roten Lösung mit Wasser schieden sich orangefarbene Kristalle von **3** aus. Ausb. fast quantitativ, Schmp. und Misch-Schmp. 173°.

Ebenso ließen sich **20** und **23** zu **3** entalkylieren.

[200/71]