

Umsetzungen von NH₂-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit 2-Oxo-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester

Thommen J. Arackal¹⁾ und Bernd Eistert*

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 16. August 1973

2-Oxo-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) addiert in *basischem* Medium primäre Aminoverbindungen an einer C=C-Gruppe unter Bildung von Addukten **4** (bzw. Enolform **5**). Hydrazine können außerdem in *saurem* Medium unter H₂O-Abspaltung Hydrazone wie **6** oder **8** bilden, die mit verd. Alkalilauge tieffarbige Anionen (**7** bzw. **9**) liefern, aus denen über Zwischenstufen (wie **10**) das Hydrazon **8** zurückgewonnen werden kann. Hydroxylamin lagert sich in *basischem* Medium an eine C=C-Gruppe von **1** zum instabilen **11** an, das unter Abspaltung von Methanol das Isoxazolidon **12** liefert. In *saurem* Medium entsteht das Oxim **14**, das durch Diazomethan an der Hydroxyiminogruppe zu **15** methyliert wird. Aus letzterem entsteht durch Addition weiteren Diazomethans in bekannter Weise das Δ^1 -Pyrazolin **16**, das man mit Säuren zum Δ^2 -Pyrazolin **17** umlagern und unter N₂-Abspaltung in das Cyclopropan **18** umwandeln kann.

Reactions of Compounds Containing NH₂-Groups with Dimethyl 2-Oxo-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadiene-1,3-dicarboxylate

Dimethyl 2-oxo-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadiene-1,3-dicarboxylate (**1**) in basic medium adds primary amino compounds at a C=C-group to form the adducts **4** (or the enol-forms **5**). In acidic medium the reaction with hydrazines leads to loss of water and formation of hydrazones such as **6** and **8**. In dil. alkali **6** and **8** give deeply colored anions (**7** or **9**), from which the hydrazone **8** can be regained *via* an intermediate **10**. Hydroxylamine adds to **1** in a basic medium at a C=C-bond to yield the unstable compound **11**, which gives the isoxazolidone **12** with loss of methanol. In an acidic medium the oxime **14** is formed, which reacts with diazomethane to give the methyl ether **15**. **15** reacts further with diazomethane to form the Δ^1 -pyrazoline **16**. The latter isomerizes to the Δ^2 -pyrazoline **17** and loses the N₂-group to form the cyclopropane **18**.

Die Anlagerung von Aminen an die C=C-Gruppe α,β -ungesättigter Ketone ist bekannt²⁾. Man erhält meistens gute Ausbeuten an β -Aminoketonen. Bei tetra-substituierten Cyclopentadienonen („Cyclone“) hat man bisher keine nucleophile Addition primärer Amine an der C=C-Gruppe beobachtet. Wir konnten jedoch

¹⁾ Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Der Name muß „Th. J. Arackal“ lauten; s. B. Eistert, Chem. Ber. **105**, 3979 (1972).

²⁾ N. H. Cromwell, Chem. Rev. **38**, 83 (1946); E. Philippi und E. Galter, Monatsh. Chem. **31**, 253 (1929).

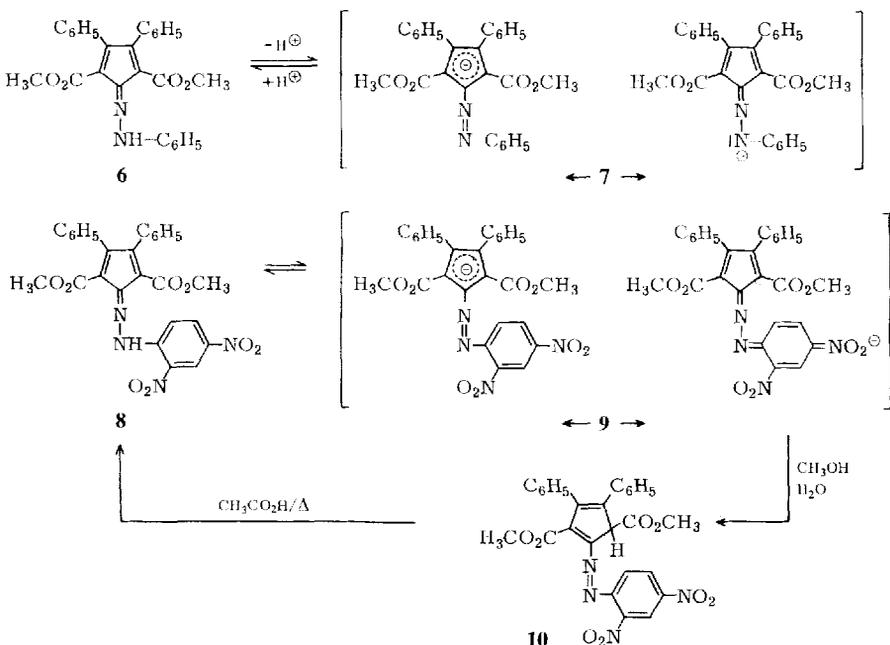
Aus Äthylendiamin entstand bei der Umsetzung mit **1** in hoher Ausbeute der 5-(2-Aminoäthylamino)-2-oxo-4,5-diphenyl-3-cyclopenten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (**4d**).

Besonderes Interesse verdient, daß man an eine C=C-Gruppe von **1** auch *Hydrazine* reversibel anlagern kann, wenn man in *basischem* Medium (Triäthylamin) arbeitet. Man erhielt so mit *p*-Toluolsulfonohydrazid das Addukt **4e** und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das analoge **4f**. Sie sind farblos bzw. gelb.

B. Reaktionen der CO-Gruppe von **1** mit Arylhydrazinen in saurem Medium

Während die vorstehend besprochenen Anlagerungsreaktionen von Aminen R-NH₂ an eine C=C-Bindung von **1** in *basischem* Medium reversibel verlaufen und farblose bis gelbe Additionsprodukte lieferten, besprechen wir im folgenden *säurekatalysierte Kondensationen*⁴⁾ der C=O-Gruppe von **1** mit Phenyl- und 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Unsubstituiertes Phenylhydrazin reagiert mit **1** bei Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure an der C=O-Gruppe zum violettrotten Hydraron **6**. Das in Acetonitril aufgenommene Elektronenspektrum dieses Produkts zeigt zwei kräftige Banden (bei 458 und 256 nm); bei Zugabe kleiner Mengen Alkali-Alkohollösung verschieben sich die Banden reversibel nach längeren Wellen (486 und ca. 252 nm). Dies spricht für die Bildung eines mesomeren Anions **7**.



⁴⁾ W. Josten, Ber. Deut. Chem. Ges. **71**, 2230 (1938); N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. J. Becker und P. E. Spoerri, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2283 (1953); S. M. Linder, E. J. Becker und P. E. Spoerri, ebenda **75**, 5972 (1953); P. L. Pauson und B. J. Williams, J. Chem. Soc. **1961**, 4162.

Bei analoger Umsetzung äquivalenter Mengen von **1** und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Dioxan erfolgt nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure und Erwärmen die Kondensation zum orangefarbenen Hydrazone **8** vom Zers.-P. 291°C.

Die in den üblichen neutralen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Verbindung löst sich glatt und rasch in alkalischem Medium mit tiefblauer Farbe. Das Elektronenspektrum der blauen Lösungen zeigt kräftige Banden bei 596 und 252 nm, die einem längeren Chromophorsystem entsprechen, an dem sich auch die Nitrogruppen beteiligen. Wir schlagen für das entstandene mesomere Anion die Grenzformel **9** vor.

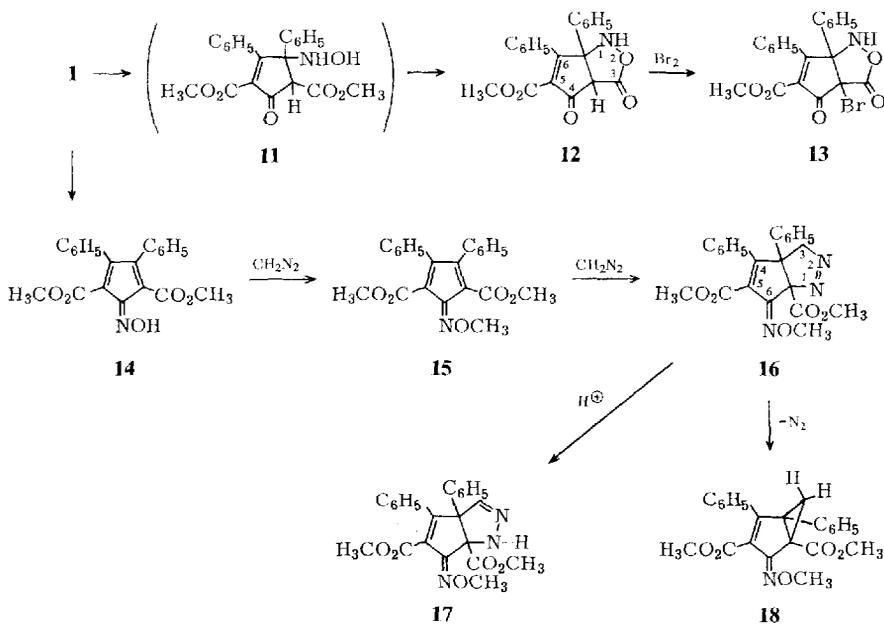
Man erzielt die blaue Farbe auch durch Eintragen von **8** in methanolische Triäthylaminlösung; mit unverdünntem Triäthylamin erfolgt keine Farbreaktion.

Wenn man die blauen alkalischen Lösungen mit Wasser oder wäßrigem Methanol versetzt, fällt ein ebenfalls schwer- bis unlösliches, aber dunkelgrünes Produkt aus. Die Elementaranalyse erwies es als ein Isomeres von **8**. Wir schlagen für das Produkt vom Zers.-P. 268°C die Formel **10** eines Azocyclopentadiens vor, die ebenfalls ein langes, aber von **8** verschiedenes Chromophorsystem zeigt. Rückbildung des orangefarbenen **8** erfolgt jedoch durch Kochen von **10** mit konz. Essigsäure.

Die Versuche mit Hydrazinen und Nitrophenylhydrazinen reizen besonders wegen der Farberscheinungen zu weiteren Studien, über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll.

C. Umsetzungen von **1** mit Hydroxylamin

Auch Hydroxylamin addiert sich in *basischem* Medium (überschüssiges Hydroxylamin) an **1**. Das zunächst sich bildende **11** reagiert rasch unter Methanolabspaltung,



wobei das Isoxazolidon **12** entsteht. **12** gibt mit methanolischer FeCl_3 -Lösung allmählich (binnen ca. 10 min) eine schwarzblaue Farbreaktion, die nach längerer Zeit blauviolett wird.

Die Struktur von **12** wird durch das IR-Spektrum gestützt, das bei 1795 und 1742 cm^{-1} Carbonylbanden und bei 3215 cm^{-1} eine NH-Bande zeigt. Im NMR-Spektrum von **12** sieht man vier Signalgruppen: je ein Singulett bei τ 2.55 für das NH-Proton und bei τ 6.18 für das CH-Proton der Methingruppe, sowie ein starkes Singulett bei τ 6.38, das den Protonen der Methoxycarbonylgruppe zuzuordnen ist, und ein Multiplett der aromatischen Protonen bei τ 2.78.

Mit Brom in konz. Essigsäure erfolgt Bromierung am C-Atom des β -Diketon-systems zu **13**.

In Dioxan kondensiert sich **1** mit Hydroxylamin-hydrochlorid zum Oxim **14**; letzteres wurde mit Diazomethan zum *O*-Methyläther **15** umgesetzt, der mit weiterem Diazomethan das Δ^1 -Addukt **16** lieferte. Dieses ließ sich in bekannter Weise mit Perchlorsäure zum Δ^2 -Isomeren **17** isomerisieren; beim Erhitzen in *o*-Xylol wurde unter N_2 -Abspaltung das Cyclopropan **18** erhalten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das Forschungsstipendium.

Experimenteller Teil

Diazomethan wurde nach der Standard-Vorschrift⁵⁾ aus Nitrosomethylharnstoff bereitet, der aus Methanol umkristallisiert war. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*⁶⁾ ausgeführt, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-4- und die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Als „Petroläther“ wird eine Alkan-Fraktion vom Siedebereich ca. $40\text{--}80^\circ\text{C}$ bezeichnet.

A. Versuche mit Basen-Katalyse

5-Anilino-2-oxo-4,5-diphenyl-3-cyclopenten-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (**4a**, bzw. Enolform **5a**): Zum Gemisch aus 2.5 g (7.2 mmol) **1** und 30 ml Acetonitril gab man unter Eiskühlung und Rühren die Lösung von 1.5 g (16.1 mmol) Anilin in 10 ml Acetonitril. Die zuerst dunkelrote Lösung hellte sich nach ca. 3 h auf. Man engte i. Vak. ein und gab zum Rückstand Methanol und Äther, wobei 1.6 g (50%) gelbe Blättchen von **4a** ausfielen. Zers.-P. 109°C (aus Essigester/Petroläther).

IR (KBr): 3390 (NH), 1712 und 1754 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (441.5) Ber. C 73.4 H 5.25 N 3.17 Gef. C 73.0 H 5.29 N 2.94

5-Anilino-2-methoxy-4,5-diphenyl-1,3-cyclopentadien-1,3-dicarbonsäure-dimethylester (Enoläther von **5a**): Zur Suspension von 1.6 g (3.6 mmol) **4a** in 5 ml Methanol gab man unter Rühren 100 ml äther. Diazomethanlösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff). Nachdem die N_2 -Entwicklung beendet war, rührte man noch 3 h weiter, worauf man i. Vak. einengte. Ausb. 1.4 g (85%) gelbe Kristalle vom Schmp. 147°C (aus Essigester/Petroläther).

IR (KBr): 1675 , 1721 (CO); 3311 cm^{-1} (NH). — NMR (CDCl_3): τ 2.83 (aromat. CH); 5.38 (NH); 5.92 , 6.34 und 6.48 (OCH_3) im Intensitätsverhältnis $15:1:3:3:3$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ (455.5) Ber. C 73.8 H 5.53 N 3.1 Gef. C 73.5 H 5.42 N 3.2

⁵⁾ Org. Syn., Coll. Vol. II, S. 165, John Wiley and Sons, New York 1950.

⁶⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Mikrochim. Acta **1967**, 1147.

5-(2-Aminoanilino)-2-oxo-4,5-diphenyl-3-cyclopenten-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (**4b**): Durch Vermischen der Suspensionen bzw. Lösungen von 3,5 g (10.1 mmol) **1** und 1.1 g (10.2 mmol) *o*-Phenylendiamin in Acetonitril unter Eiskühlung erhielt man einen farblosen Kristallbrei, der nach 30 min abgesaugt wurde. Ausb. 4.0 g (87%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 168°C (aus Benzol/Petroläther).

$C_{27}H_{24}N_2O_5$ (456.5) Ber. C 71.0 H 5.30 N 6.14 Gef. C 71.5 H 5.36 N 5.92

5-(2-Acetamidoanilino)-2-acetoxy-4,5-diphenyl-1,3-cyclopentadien-1,3-dicarbonensäure-dimethylester: Zur Lösung von 2.2 g (4.9 mmol) **4b** in 50 ml Tetrahydrofuran gab man 2.5 g (22.6 mmol) Triäthylamin und ließ unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 2.0 g (25.4 mmol) Acetylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran zutropfen. Man rührte einige Zeit weiter und verdünnte dann mit Wasser, wobei 2.0 g (77%) Diacetylderivat ausfielen. Aus konz. Essigsäure gelbe Kristalle vom Zers.-P. 228°C.

$C_{31}H_{28}N_2O_7$ (540.5) Ber. C 68.9 H 5.22 N 5.2 Gef. C 69.4 H 5.22 N 5.4

5-Cyclohexylamino-2-oxo-4,5-diphenyl-3-cyclopenten-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (**4c**): Zur Suspension von 1.5 g (4.3 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril gab man 1.5 g (15 mmol) Cyclohexylamin, rührte kurze Zeit bei Raumtemp. und dampfte die gelbe Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand gab beim Anreiben mit Methanol 1.8 g (93.4%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 119°C (aus Benzol/Petroläther).

$C_{27}H_{29}NO_5$ (447.5) Ber. C 72.5 H 6.53 N 3.1 Gef. C 73.0 H 6.83 N 4.0

5-Cyclohexylamino-2-methoxy-4,5-diphenyl-1,3-cyclopentadien-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (Enoläther von **5c**): 1.0 g **4c** wurde in absol. Äther mit äther. Diazomethanlösung (aus 5.0 g Nitrosomethylharnstoff) umgesetzt. Man engte dann i. Vak. ein, ließ den öligen Rückstand über eine Kieselgel-Säule laufen und trennte mit Petroläther/Essigester (75:25). Ausb. 0.6 g (58.2%) gelbe Kristalle vom Schmp. 84°C (aus Äther/Petroläther).

IR (KBr): 3333 (NH) und 1688 cm^{-1} (CO).

$C_{28}H_{31}NO_5$ (461.5) Ber. C 72.9 H 6.77 N 3.0 Gef. C 73.0 H 6.90 N 3.0

2,5-Dimethoxy-4,5-diphenyl-1,3-cyclopentadien-1,3-dicarbonensäure-dimethylester: Zur Suspension von 1.0 g **4c** in 30 ml Methanol gab man 50 ml äther. Diazomethanlösung (aus 5.0 g Nitrosomethylharnstoff), dabei ging **4c** unter N_2 -Entwicklung in Lösung. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand aus *n*-Butanol/Petroläther umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. mit einem bekannten Produkt 114°C (Lit.³) 114°C), Ausb. 0.6 g (68%).

5-(2-Aminoäthylamino)-2-oxo-4,5-diphenyl-3-cyclopenten-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (**4d**): Zur Lösung von 1.0 g **1** in 20 ml Benzol gab man 0.4 g (6.6 mmol) Äthylendiamin und rührte bei Raumtemp., wobei sich ein gelber Kristallbrei bildete. Er wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.1 g (93.8%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 168°C (aus Methanol/Äther).

$C_{23}H_{24}N_2O_5$ (408.4) Ber. C 68.1 H 5.92 N 7.2 Gef. C 67.8 H 6.01 N 7.2

2-Oxo-4,5-diphenyl-5-(tosylhydrazino)-3-cyclopenten-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (**4e**): Man vermischte unter Rühren und Eiskühlung die Suspension von 1.5 g (4.3 mmol) **1** und 1.0 g (5.4 mmol) *p*-Toluolsulfonhydrazid in 10 ml Acetonitril, gab einige Tropfen Triäthylamin hinzu, engte i. Vak. ein und löste den Rückstand in wenig Methanol. Ausb. 1.1 g (48%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 158°C (aus Chloroform/Äther).

$C_{28}H_{26}N_2O_7S$ (534.5) Ber. C 62.9 H 4.90 N 5.24 Gef. C 62.4 H 4.88 N 4.93

5-(2,4-Dinitrophenylhydrazino)-2-oxo-4,5-diphenyl-3-cyclopenten-1,3-dicarbon säure-dimethylester (**4f**): Man vermischte wie vorstehend 1.5 g (4.3 mmol) **1** mit 0.9 g (4.5 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Acetonitril und gab einige Tropfen Triäthylamin hinzu. Das Gemisch wurde zunächst dunkelgrün und dann rot. Man engte i. Vak. ein, löste den Rückstand in wenig Methanol und erhielt beim Anreiben mit Äther 1.1 g (47%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 164°C (aus Essigester/Petroläther).

$C_{27}H_{22}N_4O_9$ (546.5) Ber. C 59.3 H 4.06 N 10.2 Gef. C 59.1 H 3.98 N 10.0

B. Reaktionen der CO-Gruppe von **1** mit Arylhydrazinen in saurem Medium

4,5-Diphenyl-2-phenylhydrazono-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbon säure-dimethylester (**6**): Zur Lösung von 2.0 g (5.7 mmol) **1** in 50 ml Dioxan gab man 0.8 g (7.4 mmol) Phenylhydrazin und 2 ml konz. Schwefelsäure, erhitze 2 h unter Stickstoff und Rückfluß und kühlte dann ab. Die entstandene rote Lösung wurde mit Wasser verdünnt. Dabei fielen 2.5 g (99%) **6** aus; aus Methanol rotviolette Nadeln vom Zers.-P. 183°C.

IR (CCl₄): 3067 (NH), 3030 (aromat. CH), 2959 (CH₃), 1739 und 1667 (CO) sowie 1605 und 1575 cm⁻¹ (C=C/C=N-Bereich). — UV (CH₃OH): λ_{max} 465 (33350), 256 nm (30990). — UV (CH₃OH/NaOC₂H₅): λ_{max} 488 (31980), 267 nm (21850). — NMR (CDCl₃): τ — — 4.54 (s, NH), 2.53–2.9 (m, aromat. H), 6.44 (d, J = 14 Hz, OCH₃).

$C_{27}H_{22}N_2O_4$ (438.5) Ber. C 73.9 H 5.06 N 6.39 Gef. C 73.3 H 5.00 N 6.01

2-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbon säure-dimethylester (**8**): 1.05 g (3.0 mmol) **1** und 0.6 g (3.0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 30 ml Dioxan gelöst und mit 1 ml konz. Schwefelsäure 30 min unter Rückfluß erwärmt. Nach Zugabe von Wasser wurde der rote Niederschlag abfiltriert. Ausb. 1.4 g (88%) rote Kriställchen vom Zers.-P. 291°C (aus Acetanhydrid).

IR (KBr): 3049 (NH), 1709 und 1675 cm⁻¹ (CO). — UV (CH₃OH/KOH): λ_{max} 596 (78000), 252 nm (31700).

$C_{27}H_{20}N_4O_8$ (528.4) Ber. C 61.3 H 3.81 N 10.6 Gef. C 60.9 H 3.65 N 10.8

2-(2,4-Dinitrobenzolazo)-4,5-diphenyl-2,4-cyclopentadien-1,3-dicarbon säure-dimethylester (**10**): 1.0 g (1.9 mmol) Hydrazon **8** wurden in wenig Methanol suspendiert und mit einigen Tropfen 10proz. methanol. Kaliumhydroxidlösung versetzt, wobei sich alles mit tiefblauer Farbe löste. Beim Einrühren in 50proz. Methanol fiel ein dunkelgrünes Produkt aus, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und ohne weiteres der C,H,N-Analyse unterzogen wurde. Ausb. 0.9 g (90%), Zers.-P. 268°C.

IR (KBr): kein NH, 1718 und 1684 cm⁻¹ (CO).

$C_{27}H_{20}N_4O_8$ (528.4) Ber. C 61.3 H 3.81 N 10.6 Gef. C 61.0 H 3.72 N 10.6

Kochen von **10** mit konz. Essigsäure lieferte wieder das Hydrazon **8** vom Zers.-P. und Misch-Zers.-P. 291°C (aus Acetanhydrid).

C. Umsetzungen von **1** mit Hydroxylamin

3,4-Dioxo-6,6a-diphenyl-3,3a,4,6a-tetrahydro-1H-cyclopent[*c*]isoxazol-5-carbonsäure-methylester (**12**): Zur Suspension von 1.4 g (4.0 mmol) **1** und 0.8 g (11.6 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in Acetonitril gab man bei –10°C unter Rühren tropfenweise Triäthylamin, bis das Gemisch neutral oder schwach basisch war, filtrierte dann die ausgefallenen Hydrochloride ab und dampfte die Filtrate i. Vak. ein. Nach dem Waschen mit Wasser wurde der Rückstand mit Methanol angerieben. Ausb. 1.2 g (86%); farblose Kristalle vom Schmp. 169°C (aus Essigester/Petroläther).

IR (KBr): 1795, 1742 (CO), 3215 cm^{-1} (NH). — NMR (CDCl_3): τ 2,55 (NH), 2,78 (aromat. CH), 6,18 (aliph. CH), 6,38 (OCH_3) im Intensitätsverhältnis 1:10:1:3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (349,3) Ber. C 68,8 H 4,33 N 4,1 Gef. C 68,4 H 4,22 N 4,2

3a-Brom-3,4-dioxo-6,6a-diphenyl-3,3a,4,6a-tetrahydro-1H-cyclopent; c/jisoxazol-5-carbonsäure-methylester (13): Zur Lösung von 0,7 g (2,0 mmol) Isoxazol **12** in 30 ml konz. Essigsäure gab man unter Rühren tropfenweise die Lösung von 0,5 g Brom in 10 ml konz. Essigsäure und erhitze 3 h unter Rückfluß. Beim Verdünnen mit Wasser fielen 0,8 g (93 %) farblose Kristalle vom Schmp. 206°C (aus n-Butanol/Petroläther) aus.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrNO}_5$ (428,2) Ber. C 56,1 H 3,29 N 3,3 Gef. C 55,9 H 3,28 N 3,3

2-Hydroxyimino-4,5-diphenyl-3,5-cyclopentadien-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (14): 8,0 g (23 mmol) **1** und 4,0 g (58 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 50 ml Dioxan 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von Wasser erhielt man 7,5 g (90 %) Oxim **14**. Aus Methanol schwach orangefarbene Kristalle vom Zers.-P. 205°C.

IR (KBr): 3165 (=NOH), 1724 (CO), 1623 und 1592 cm^{-1} (C—N/C—C).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (363,4) Ber. C 69,4 H 4,72 N 3,9 Gef. C 68,9 H 4,77 N 3,8

6-Methoxyimino-3a,4-diphenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol-5,6a-dicarbonensäure-dimethylester (16): Zur Suspension von 2,0 g (5,5 mmol) Oxim **14** in Benzol gab man unter Rühren und Kühlen 100 ml äther. Diazomethanlösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) und rührte bei Raumtemp. über Nacht. Dann wurde die gelb gewordene Lösung i. Vak. eingedampft. Beim Verreiben des Rückstandes mit Äther schieden sich 1,8 g (78 %) schwachgelbe Kristalle aus. Zers.-P. 134°C (aus Benzol/Petroläther).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$ (419,4) Ber. C 65,9 H 5,05 N 10,0 Gef. C 65,7 H 5,11 N 10,0

6-Methoxyimino-3a,4-diphenyl-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol-5,6a-dicarbonensäure-dimethylester (17): Zu 0,8 g (2,2 mmol) **16** in 30 ml Acetonitril gab man einige Tropfen Perchlorsäure, rührte 1 h, verdünnte dann mit Wasser und extrahierte mit Chloroform, verdampfte das Chloroform i. Vak. und vertrieb den Rückstand mit Äther. Ausb. 0,6 g (75 %) farblose Kristalle vom Schmp. 178°C (aus Benzol/Petroläther).

IR (KBr): 3247 (NH), 1730 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$ (419,4) Ber. C 65,9 H 5,05 N 10,0 Gef. C 65,8 H 4,90 N 9,9

2-Methoxyimino-4,5-diphenylbicyclo[3.1.0]hex-3-en-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (18): 1,6 g (4,4 mmol) Δ^1 -Pyrazolin **16** wurden in 20 ml o-Xylol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur noch warmen Lösung gab man allmählich ca. 20 ml Petroläther, wobei sich 1,2 g (80,4 %) **18** ausschieden. Farblose Kristalle, Schmp. 198°C (aus Methanol).

IR (KBr): 1739 cm^{-1} (CO). — NMR (CDCl_3): τ 2,85 (aromat. CH), 6,1, 6,33, 6,67 (3 s, OCH_3), 7,14 und 8,15 (2 d, $J = 5$ Hz, CH_2) im Verhältnis 10:3:3:3:1:1.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (391,4) Ber. C 70,6 H 5,41 N 3,6 Gef. C 70,1 H 5,43 N 3,2

[317/73]