

Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit Diazoalkanen, 8<sup>1)</sup>

## Versuche mit 2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)-2,4-cyclopentadien-1-on

Thommen J. Arackal\* und Bernd Eistert

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 5. Februar 1975

Das Cyclon **3** addiert in aprotischem Medium Diazomethan zum 1-Pyrazolin **6a**, das bei der Pyrolyse das Phenol **7** liefert. **6a** isomerisiert sehr leicht zum 2-Pyrazolin **5a**. Die Umsetzung von **3** mit Diazoäthan verläuft analog; dabei entsteht das 1-Pyrazolin **6b**, das in Säure oder in Methanol zum 2-Pyrazolin **5b** isomerisiert. In protischem Medium reagieren Diazomethan und Diazoäthan unter N<sub>2</sub>-Abspaltung mit der CO-Gruppe, wobei die entsprechenden Epoxide **2a** und **b** entstehen; mit Diazoäthan wurden kleine Mengen **5b** isoliert. Ferner werden die Umsetzungen von Cyclopentenolon **8** mit Diazomethan und Diazoäthan beschrieben.

### Reactions of Cyclopentadienones with Diazoalkanes, 8<sup>1)</sup>

#### Experiments with 2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)-2,4-cyclopentadien-1-one

In an aprotic medium the cyclone **3** adds diazomethane to form the 1-pyrazoline **6a**, which on pyrolysis gives the phenol **7**. **6a** easily isomerises to yield the 2-pyrazoline **5a**. Similarly **3** reacts with diazoethane to give the 1-pyrazoline **6b**, which isomerises in acid or in methanol solution to yield the 2-pyrazoline **5b**. In a protic medium diazomethane and diazoethane react with the CO-group of **3** under elimination of N<sub>2</sub> to give the epoxides **2a** and **b**; even though a small amount of **5b** has been isolated in the case of diazoethane. Further the reactions of the cyclopentenolone **8** with diazomethane and diazoethane are described.

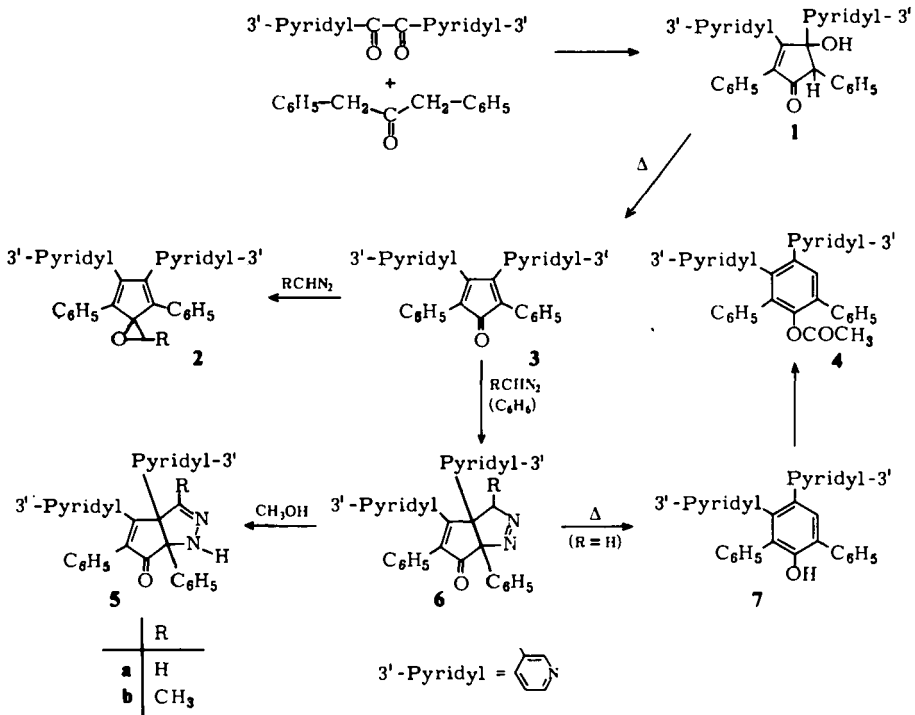
In früheren Mitteilungen<sup>1, 2)</sup> beschrieben wir Umsetzungen von tetrasubstituierten Cyclopentadienonen („Cyclonen“) mit Diazoalkanen. Die vorliegende Arbeit berichtet über entsprechende Reaktionen des 3,4-dipyridylsubstituierten Cyclons. Es wird der Einfluß des Mediums (protisch oder aprotisch) diskutiert.

Durch die mit äthanol. KOH-Lösung katalysierte Kondensation von 3,3'-Pyridil mit Dibenzylketon entstand das farblose Cyclopentenolon **1**. Daraus bildete sich beim Kochen in Äthylenglycol das Cyclopentadienon **3**. Dessen Umsetzung in benzolischer Lösung mit ätherischer Diazomethanlösung ergab ein Additionsprodukt. Das Fehlen einer NH-Bande im IR-Spektrum beweist, daß es sich um ein 1-Pyrazolin (**6a**) handelt. **6a** isomerisierte in Methanol sehr leicht zum hellgelben 2-Pyrazolinderivat **5a**, das im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3175 und eine CO-Bande bei 1709 cm<sup>-1</sup> zeigt. **6a** ließ sich unter N<sub>2</sub>-Abspaltung bei 200°C zum Ringerweiterungsprodukt, dem Phenol **7**,

<sup>1)</sup> 7. Mittel.: B. Eistert und A. J. Thommen, Chem. Ber. 104, 3048 (1971).

<sup>2)</sup> B. Eistert, R. Müller und A. J. Thommen, Chem. Ber. 101, 3138 (1968).

zersetzen, das durch sein Acetylderivat **4** charakterisiert wurde. **7** zeigt im IR-Spektrum (KBr) wegen der intermolekularen Chelatbildung keine ausgesprochene OH-Bande; jedoch sieht man eine sehr breite Absorptionsbande, deren Spitze bei  $3012\text{ cm}^{-1}$  liegt, die den aromatischen CH- und den OH-Frequenzen zuzuordnen ist. Eine Cyclopropanverbindung konnte bei der Thermolyse von **6a** in siedendem *o*-Xylol, wie im Falle des entsprechenden di(2-pyridyl)-substituierten Pyrazolins<sup>3)</sup>, nicht isoliert werden. Hier wurde lediglich das isomerisierte 2-Pyrazolin **5a** erhalten.



Auch die Umsetzung von **3** mit Diazoäthan in aprotischem Medium (Benzol) lieferte das entsprechende 1-Pyrazolin **6b**, das in Säure oder in Methanol zur 2-Pyrazolinverbindung **5b** isomerisierte. Das IR-Spektrum von **5b** zeigt eine NH-Bande bei  $3247\text{ cm}^{-1}$ , während das Rohprodukt **6b** keine NH-Absorption aufweist.

In protischem Medium (Methanol) verlief die Reaktion der Diazoalkane unter nucleophilem Angriff an der CO-Gruppe von **3**. Bei der Einwirkung von Diazomethan erhielten wir eine farblose Substanz, die im IR-Spektrum keine OH- und CO-Bande zeigte. Es handelt sich hierbei um das Epoxid **2a**, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum außer den Multipletts der aromatischen Protonen ( $\tau = 1.73$  und  $2.80$ ) ein Singulett der Methylenprotonen eines Epoxids bei  $\tau = 6.87$  enthält.

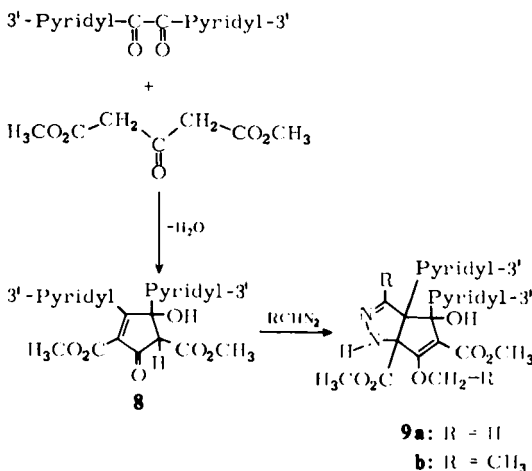
Bemerkenswert ist, daß **3** sich ähnlich dem Tetracyclon<sup>2,4)</sup> verhält. Setzte man eine methanolische Lösung von **3** mit ätherischer Diazoäthanlösung um, so verlief die Reak-

<sup>3)</sup> B. Eistert, G. Fink und M. El-Chahawi, Liebigs Ann. Chem. 703, 104 (1967).

<sup>4)</sup> B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).

tion unter mäßiger  $N_2$ -Entwicklung. Hier wurden das farblose Epoxid **2b** als Hauptprodukt neben kleinen Mengen von 2-Pyrazolin **5b** isoliert.

Die Kondensation von 3,3'-Pyridil mit Acetondicarbonsäure-dimethylester verlief schneller als bei der Darstellung von **1**, und es entstand nach 2 Stunden das farblose Cyclopentenolon **8**. Dieses gab sofort eine violette Färbung mit methanolischer  $FeCl_3$ -Lösung. Versuche zur Dehydratisierung von **8** zum Cyclon blieben erfolglos. Bei Anwendung einer höheren Konzentration an Katalysator-Base ergab die Kondensation eine schwerlösliche, in Alkali leichtlösliche, rote Verbindung. Wegen der Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln wurde sie nicht näher untersucht.



Das Cyclopentenolon **8** reagierte mit Diazomethan und -äthan unter Bildung der 2-Pyrazolinverbindungen **9a** bzw. **b**. Diese wurden spektroskopisch identifiziert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung.

## Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Gerät Beckman IR 4. –  $^1H$ -NMR-Spektren: Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard,  $40^\circ\text{C}$ ). – Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>5)</sup> ausgeführt.

3,3'-Pyridil<sup>6, 7)</sup> wurde nach *Kurze*<sup>8)</sup> mit guten Ausbeuten über das Acetylderivat des 3,3'-Pyridins<sup>9)</sup> mit verd. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure dargestellt.

2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)-2,4-cyclopentadien-1-on (**3**): Eine Lösung von 5,0 g 3,3'-Pyridil und 5,0 g Dibenzylketon in 20 ml Äthanol wurde unter Rühren mit Äthanol. KOH-Lösung (0,1 g KOH in 3,5 ml Äthanol) versetzt. Unter Erwärmung wurde das Reaktionsgemisch farblos. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abgesaugt. Dabei erhielt man 7,5 g 4-Hydroxy-2,5-diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)-2-cyclopenten-1-on (**1**): Das Rohprodukt wurde in 40 ml Äthylenglycol 30 min

<sup>5)</sup> *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

<sup>6)</sup> *F. Bottari* und *S. Carboni*, *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 1281 (1957).

<sup>7)</sup> *D. Oda*, *Nippon Kagaku Zasshi* **82**, 478 (1961) [*C. A.* **56**, 10089b (1962)].

<sup>8)</sup> *W. Kurze*, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1963.

<sup>9)</sup> *W. Mathes*, *W. Sauerlich* und *Th. Klein*, *Chem. Ber.* **87**, 1870 (1954).

unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied sich langsam **3** ab. Ausb. 6.5 g (55%); glänzende dunkelviolette Kristalle vom Schmp. 191–192°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1712 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (386.4) Ber. C 83.9 H 4.66 N 7.3 Gef. C 83.4 H 4.64 N 7.2

*6-Oxo-5,6a-diphenyl-3a,4-di(3-pyridyl)-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (5a)*: Zur Lösung von 2.0 g **3** in 100 ml absol. Benzol gab man unter Rühren 100 ml äther. Diazomethanlösung und ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen. Die gelbe Lösung wurde i. Vak. eingengt und mit Petroläther versetzt, wobei sich 2.15 g (97%) hellgelbe Kristalle von **6a** vom Zers.-P. 92–105°C abschieden. Das 1-Pyrazolinderivat **6a** löste sich sofort in Methanol, und in kurzer Zeit fielen gelbe Kristalle der 2-Pyrazolinverbindung **5a** vom Zers.-P. 144–145°C (aus Methanol) aus.

Die Isomerisierung von **6a** zu **5a** gelang auch beim Kochen mit Essigsäure oder verd. Salzsäure. Nach der Elementaranalyse enthielt das Produkt ein mol Methanol. Beim Aufbewahren im Trockenschrank bei 50°C/20 Torr über Nacht wurde die methanolfreie Substanz erhalten.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (428.4) Ber. C 78.5 H 4.67 N 13.1 Gef. C 77.9 H 4.60 N 13.0

*2,6-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)phenol (7)*: 2.0 g **6a** wurden in 10 ml Tetralin (frisch dest.) unter Rückfluß gekocht. Nach 3–4 h, als die N<sub>2</sub>-Abspaltung beendet war, kühlte man ab und fügte 100 ml Petroläther hinzu. Es fielen 1.75 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 213°C (aus Benzol) aus. Nach der Elementaranalyse enthielt **7** ein mol Kristallbenzol.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (478.5) Ber. C 85.3 H 5.48 N 5.9 Gef. C 85.3 H 5.43 N 5.9

Nach 12 h Aufbewahren im Vakuum-Trockenschrank bei 75°C/15 Torr erhielt man die reine Verbindung vom Schmp. 213°C.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (400.4) Ber. C 84.0 H 5.04 N 7.0 Gef. C 83.9 H 4.94 N 6.7

*Essigsäure-[2,6-diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)phenylester] (4)*: 0.60 g **7** wurden mit 10 ml Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 30 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde mit Wasser verdünnt und mit 26proz. Kalilauge neutralisiert. Ausb. 0.58 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 225–226°C (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (442.5) Ber. C 81.4 H 5.01 N 6.3 Gef. C 81.1 H 4.89 N 6.5

*3-Methyl-6-oxo-5,6a-diphenyl-3a,4-di(3-pyridyl)-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (5b)*: Zu einer äther. Diazoäthanlösung (100 ml) gab man eine Lösung von 2.0 g **3** in 100 ml absol. Benzol und ließ bei Raumtemp. stehen. Nach 30 h, als sich die Lösung aufgehellt hatte, wurde sie i. Vak. eingengt und tropfenweise mit Petroläther versetzt; dabei schieden sich orangegelbe Kristalle von **6b** vom Zers.-P. 91–101°C ab, Ausb. 1.7 g (74%). **6b** isomerisierte sich in Methanol zu **5b** vom Zers.-P. 146°C (gelbe Kristalle aus Methanol), das nach den Analysenwerten 1 mol Methanol enthielt. – IR (KBr): 3247 (NH), 1706 cm<sup>-1</sup> (CO).

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O · CH<sub>3</sub>OH (474.5) Ber. C 75.9 H 5.51 N 11.8 Gef. C 75.8 H 5.45 N 11.5

*2,5-Diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)spiro[2,4-cyclopentadien-1,2'-oxiran] (2a)*: Eine Lösung von 2.0 g **3** in 200 ml Methanol wurde mit 100 ml äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach 1 h hatte sich die dunkelviolette Farbe unter allmählicher N<sub>2</sub>-Entwicklung aufgehellt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Anreiben mit wenig Methanol. Ausb. 0.65 g (31%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 193–194°C (aus Methanol).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (400.4) Ber. C 84.0 H 5.04 N 7.0 Gef. C 83.8 H 5.21 N 6.8

*3'-Methyl-2,5-diphenyl-3,4-di(3-pyridyl)spiro[2,4-cyclopentadien-1,2'-oxiran] (2b)*: Zur Lösung von 2.0 g **3** in 150 ml Methanol gab man 100 ml äther. Diazoäthanlösung. Nach Aufhören der N<sub>2</sub>-Entwicklung (ca. 2 h) wurde die Lösung i. Vak. eingedampft. Auf Zugabe von wenig Methanol fielen allmählich gelbe Kristalle von **5b** aus, Schmp. und Misch-Schmp. 146°C, Ausb. 0.14 g

(6%). Nach 2 Tagen kristallisierte das Epoxid **2b** aus der Mutterlauge. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 170°C (aus Methanol), Ausb. 0.45 g (21%).

$C_{29}H_{22}N_2O$  (414.5) Ber. C 84.1 H 5.35 N 6.7 Gef. C 84.2 H 5.38 N 6.3

*5-Hydroxy-2-oxo-4,5-di(3-pyridyl)-3-cyclopenten-1,3-dicarbonensäure-dimethylester (8)*: Zur Lösung von 6.36 g (30 mmol) 3,3'-Pyridil und 10.44 g (60 mmol) 1,3-Acetondicarbonensäure-dimethylester in 10 ml Methanol gab man unter Rühren bei Raumtemp. 3.0 ml (2.0 mmol) 10proz. Tetraäthylammoniumhydroxidlösung. Nach 2 h wurde der entstandene farblose Kristallbrei abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 6.1 g (55%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 134–135°C (aus Methanol). – IR (KBr): 2959 (OH, CH), 1736, 1712, 1689  $cm^{-1}$  (CO).

$C_{19}H_{16}N_2O_6$  (368.3) Ber. C 61.9 H 4.38 N 7.6 Gef. C 61.5 H 4.52 N 6.9

*4-Hydroxy-6-methoxy-3a,4-di(3-pyridyl)-1,3a,4,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol-5,6a-dicarbonensäure-dimethylester (9a)*: Zur Suspension von 3.0 g **8** in 100 ml Benzol gab man unter Rühren bei Raumtemp. 100 ml äther. Diazomethanolösung. Die Reaktionsmischung färbte sich orange, und es fiel eine braune Substanz aus. Nach 4 h wurde diese abgesaugt. Ausb. 2.9 g (84%); hellrosa Kristalle vom Zers.-P. 157°C (aus Essigester). Sie wurden im Vakuum-Exsikkator über  $CaCl_2$  getrocknet.

$C_{21}H_{20}N_4O_6 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$  (512.5) Ber. C 58.6 H 5.50 N 10.9  
Gef. C 58.3 H 5.39 N 10.8

Die solvatfreie Verbindung **9a** vom Zers.-P. 149–150°C erhielt man durch 3 h Erhitzen im Vakuum-Trockenschrank auf 50°C/15 Torr. – IR (KBr): 3096 (OH, NH), 1706  $cm^{-1}$  (CO). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 0.40$ – $3.06$  (m, arom. H), 2.28 (s, =CH), 3.46 (s, NH), 5.12 (breit OH), 5.86 (s,  $OCH_3$ ), 6.28, 6.34 (2s,  $CO_2CH_3$ ).

$C_{21}H_{20}N_4O_6$  (424.4) Ber. C 59.4 H 4.75 N 13.2 Gef. C 59.0 H 4.65 N 12.6

*6-Äthoxy-4-hydroxy-3-methyl-3a,4-di(3-pyridyl)-1,3a,4,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol-5,6a-dicarbonensäure-dimethylester (9b)*: Zur Suspension von 3.0 g **8** in 100 ml Benzol gab man unter Rühren 100 ml äther. Diazoäthanlösung. Unter Rotfärbung löste sich **8**, und man ließ über Nacht stehen. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand in wenig Methanol gelöst und bei der Zugabe von Äther fielen 1.7 g (46%) farblose Kristalle aus, Zers.-P. 171°C (aus Essigester/Petroläther). – IR (KBr): 3205 (NH, OH), 1730, 1709  $cm^{-1}$  (CO).

$C_{23}H_{24}N_4O_6$  (452.4) Ber. C 61.1 H 5.35 N 12.4 Gef. C 60.6 H 5.25 N 11.9

[45/75]