

Lichtinduzierte Reaktionen der Sydnone in Gegenwart von Mehrfachbindungssystemen¹⁾

Hans Gotthardt* und Friedemann Reiter²⁾

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 23. Juni 1978

Der lichtinduzierte Zerfall der Sydnone **1a–g** liefert – vermutlich über eine bicyclische Form **2** – unter Kohlendioxid-Freisetzung eine reaktive Nitrilimin-Zwischenstufe vom Typ **5**, die mit Dreifachbindungs-Dipolarophilen nach dem Schema der [3 + 2]-Cycloaddition unter Bildung der Pyrazol-Abkömmlinge **6a–o** (84–13%) der Tab. 1 abfangbar ist. Mit Doppelbindungs-Dipolarophilen vereinigen sich die Nitrilimine **5** zu den 2-Pyrazolinen **9a–f**, **10**. Gleichfalls zu 2-Pyrazolinen **9e** oder **15**, **16** reagiert das aus **1a** photochemisch gebildete Diphenylnitrilimin mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bzw. Cyclopentadien bei 17° und –40°C. Bei der Behandlung mit Kieselgel in Gegenwart von Luftsauerstoff erleidet **9e** Oxidation zum Pyrazolinol **17**, das teilweise unter Dehydratisierung in das Propenylpyrazol **18** umlagert. Photochemisch wird **18** in das Dihydropyrazolochinolin **24** (83%) übergeführt. Weiterhin reagiert **1a** bei Bestrahlung in Gegenwart von Kohlenstoffdisulfid zu den Nitrilimin-Addukten **25** und **26**. Die bei Einsatz unsymmetrisch substituierter Alkene und Alkine beobachtete Regioselektivität wird qualitativ auf der Basis der MO-Störungstheorie diskutiert.

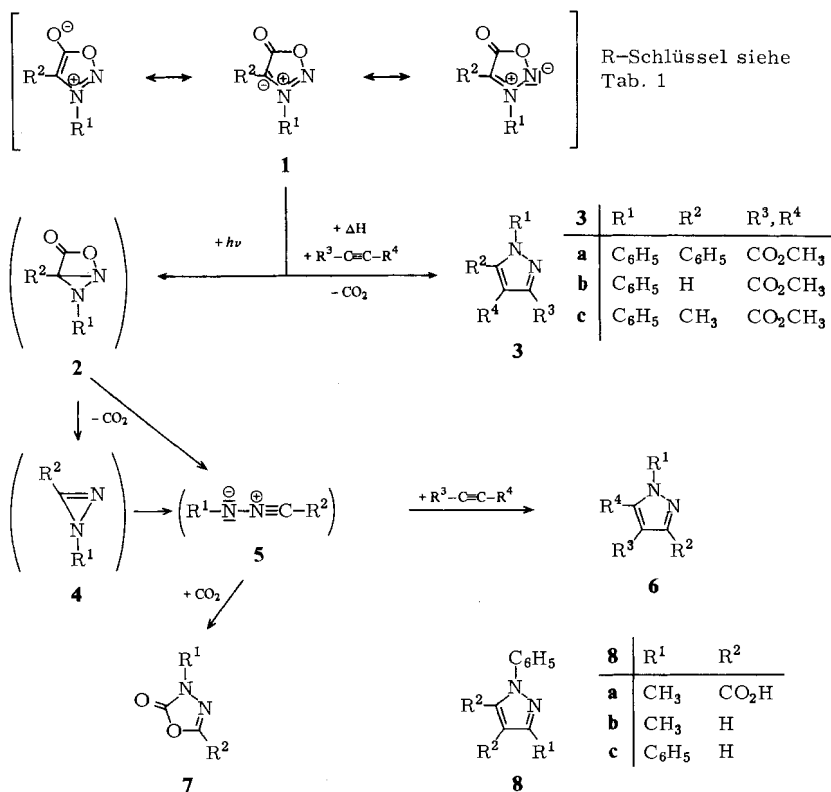
Ligh-induced Reactions of Sydnones in the Presence of Multiple Bond Systems¹⁾

The light-induced decay of the sydnones **1a–g** produce – presumably by way of a bicyclic form **2** – with evolution of carbon dioxide a reactive nitrile imine intermediate of type **5**, which is trapped *via* [3 + 2]cycloaddition reactions with alkynes with formation of the pyrazole derivatives **6a–o** (84–13%, respectively; table 1). The nitrile imines **5** combine with alkenes with formation of the 2-pyrazolines **9a–f**, **10**, respectively. Likewise, the diphenylnitrile imine formed photochemically from **1a** reacts with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene or cyclopentadiene at 17° and –40°C to produce the 2-pyrazolines **9e** or **15**, **16**, respectively. On treatment with silica gel in the presence of air, **9e** undergoes oxidation to the pyrazoline alcohol **17**, which partially rearranges with dehydration to the propenylpyrazole **18**. Photochemically, **18** is transformed to the dihydropyrazolochinoline **24** (83%). Furthermore, the light-induced reaction of **1a** in the presence of carbon disulfide proceeds with formation of the nitrile imine adducts **25** and **26**. In the case of unsymmetrically substituted alkenes and alkynes, the observed regioselectivities are qualitatively discussed on the basis of MO-perturbation theory.

Vorstehend berichteten wir über thermische [3 + 2]-Cycloadditionen einiger Sydnone **1** an Alkine, die in präparativ guten bis sehr guten Ausbeuten unter Kohlendioxid-Abspaltung zu Pyrazol-Abkömmlingen vom Typ **3** führen³⁾. Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten interessierte uns die Frage, wie verhalten sich wohl Sydnone bei Lichtanregung in Gegenwart ungesättigter Akzeptoren?

A) Photochemische Reaktionen von Sydnonen mit Alkinen

Zu Beginn unserer Studien über den lichtinduzierten Zerfall der Sydnone lag eine Kurzmittteilung über das photochemische Verhalten des 3-Phenylsydmons (**1b**) vor⁴⁾. Danach isolierten die Autoren von mehreren gebildeten Produkten nur ein Sydnon-Isomeres der Formel **7** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$). Die beobachtete Ausbeuteabhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck sowie der Einbau von $^{14}CO_2$ sprachen gegen eine intramolekulare Umlagerung von **1b** in **7**. Die Autoren nahmen an, daß lichtangeregtes Sydnon **1b** – möglicherweise über eine bicyclische Form vom Typ **2**, wie sie schon früher für den Grundzustand der Sydnone formuliert wurde⁵⁾ – unter Kohlendioxid-Eliminierung zunächst in eine antiaromatische 1*H*-Diazirin-Zwischenstufe **4** übergeht, die Ringöffnung zum Nitrilimin **5** erleidet. Cycloaddition von **5** an Kohlendioxid führt dann zum isolierten 1,3,4-Oxadiazolin-2-on **7**.



Thermische [3 + 2]-Cycloadditionen von Nitriliminen – einem 1,3-Dipol des Propargyl-Allenyl-Typs⁶⁾ – sind durch *Huisgen* und Mitarbeiter gut untersucht. Die *in situ*-Erzeugung der Nitrilimine gelingt durch Thermolyse⁷⁻¹⁰⁾ oder Photolyse¹⁰⁾ 2,5-disubstituierter Tetrazole, bequemer durch Einwirkung tert. Basen auf Carbonsäurehydrazidchloride⁸⁻¹⁴⁾ oder durch Photolyse des 3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-ons¹⁵⁾. Die so generierte nicht-isolierbare Nitrilimin-Zwischenstufe läßt sich elegant nach dem Schema der konzentrierten [$\pi_4^s + \pi_2^s$]-Cycloaddition mit zahlreichen Alkenen und Alkinen unter Bildung von 2-Pyrazolinen bzw. Pyrazolen abfangen^{8, 10-14)}. Auch Heteromehrfachbindungen wurden mit Erfolg eingesetzt⁹⁾.

Obwohl Kohlendioxid als Abfangreagenz für die aus anderen Vorstufen erzeugte Nitrilimin-Zwischenstufe bisher noch nicht eingesetzt wurde, scheint die 7-Bildung ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) bei der Photolyse von **1b** auf dem von Krauch et al.⁴⁾ vorgeschlagenen Weg plausibel. Demgegenüber war es diesen Autoren nicht gelungen, das *N*-Phenylnitrilimin mit Inden, Acenaphthylen oder Acetylendicarbonester unter 2-Pyrazolin- bzw. Pyrazol-Bildung abzufangen. Nimmt man beim photochemischen Zerfall des 3-Phenylsydnons tatsächlich ein freies *N*-Phenylnitrilimin als Zwischenstufe an, so ließen sich diese Befunde nur durch eine wesentlich höhere Dipolarophilen-Reaktivität des Kohlendioxids im Vergleich zu den zugesetzten Abfangreagenzien erklären. Dies erschien zunächst nach den kinetischen Messungen von Huisgen et al.¹³⁾ am Diphenylnitrilimin wenig wahrscheinlich: Heteromehrfachbindungen zeigten im allgemeinen nur geringe, Acetylendicarbonester dagegen große Reaktivität.

Hier berichten wir über erfolgreiche Abfangversuche der im Zuge des lichtinduzierten Zerfalls von Sydnonen gebildeten Nitrilimin-Zwischenstufe mit Mehrfachbindungssystemen. Erste Ergebnisse wurden bereits 1971 veröffentlicht¹⁾, und im gleichen Jahr erschienen drei weitere Arbeiten¹⁶⁻¹⁸⁾ über die Photochemie von Sydnonen, auf die jeweils im Zusammenhang eingegangen wird. In einer jüngsten Publikation wurde die lichtinduzierte *Z/E*-Isomerisierung einiger 4-Styrylsydnone untersucht¹⁹⁾. Dabei isolierten die Autoren in zwei Fällen auch 1,3,4-Oxadiazolin-2-one vom Typ 7.

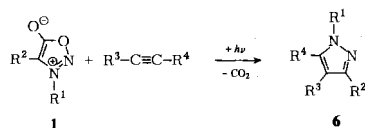
Bestrahlte man eine 0.17 M Lösung aus Diphenylsydnon (**1a**)²⁰⁾ in Methylchlorid in Gegenwart von 8.4 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester im Rayonet-Reaktor mit 300-nm-Licht, so gelangte man unter Kohlendioxid-Freisetzung zu 29% 1,3-Diphenyl-4,5-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (**6a**) und 6% 1,5-Diphenyl-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (**3a**); die Hauptkomponente **6a** ist identisch mit unabhängig bereitetem Material⁸⁾. **3a**, das als thermisches Reaktionsprodukt während der Aufarbeitung des Belichtungsansatzes aus nicht umgesetztem **1a** entstand, wurde auch in 81 proz. Ausbeute aus **1a** und Acetylendicarbonester bei 140°C erhalten.

Durch Belichtung von **1a** und Acetylendicarbonester im Normag-Fallfilm-Photo-Reaktor mit Zwangsumwälzung bei 17°C stieg die Ausbeute an isoliertem **6a** auf 84% (Photoumsatz 100%), während bei -40°C und 89% Photoumsatz **6a** in 71 proz. Ausbeute und **3a** noch zu 1.5% anfielen. Daneben isolierte man nach schichtchromatographischer Trennung noch 6% bzw. 9% des weiter unten beschriebenen Fumarester-Addukts **9d** als Ergebnis einer Cycloaddition des Diphenylnitrilimins an den im käuflichen Acetylendicarbonester als Verunreinigung enthaltenen Fumarester.

Unabhängig von unseren Untersuchungen berichteten nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ auch andere Autoren^{16, 18)} über die photochemische **6a**-Bildung aus **1a** und Acetylendicarbonester.

In ähnlicher Weise ließen sich Propiolsäure-methylester, Phenylpropiolsäure-ethylester bzw. Phenylacetylen an die photochemisch aus den Sydnonen **1a-g** gebildeten Nitrilimin-Zwischenstufen vom Typ **5** unter Bildung der Pyrazol-Abkömmlinge **6b-o** der Tab. 1 cycloaddieren. Die Konstitutionen der Pyrazole **6c-f, h** sind durch Vergleich mit unabhängig bereiteten Proben gesichert.

Die durch Belichtung von **1a** in Gegenwart von Phenylpropiolsäure-ethylester bzw. Phenylacetylen erhaltenen Triphenylpyrazole **6d, e** stimmen zwar überein mit den Produkten, die man auch bei der thermischen Cycloaddition von **1a** an die gleichen Alkine erwarten würde, jedoch erfordert ihre thermische Bereitung mehrstündiges Erhitzen auf

Tab. 1. Pyrazole aus photochemischen Reaktionen von Sydnonen **1** mit Alkinen

Ein- gesetztes 1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	%	Pyrazol Schmp. [°C]	6
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	29–84	152.5–154	a
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	} 12	107.5–108.5	b
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃		62	111.5–112.5
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	33	144–145.5	d
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	62	137.5–138.5	e
b	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	10	71–72.5	f
c	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	23	68–69	g
c	C ₆ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₅	13	Öl	h
d	C ₆ H ₅	CH ₃ S	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	45	125.5–126	i
d	C ₆ H ₅	CH ₃ S	CO ₂ CH ₃	H	} 6	114–115	j
	C ₆ H ₅	CH ₃ S	H	CO ₂ CH ₃		44	68–68.5
e	C ₆ H ₅	CH ₃ SO	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	12	65–70	l
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ S	CO ₂ CH ₃	H	} 5	91–92	m
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ S	H	CO ₂ CH ₃		41	61–62
g	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	17	96–97.5	o

120–160 °C²¹). Ihre Bildung auf thermischem Wege unter den Bedingungen der Belichtung und der Aufarbeitung ist somit auszuschließen.

Während Phenylpropiolester und Phenylacetylen regio-spezifisch cycloaddierten, führte die lichtinduzierte Reaktion von **1a** an Propiolsäure-methylester in 74proz. Ausbeute zu einer 16:84-Mischung aus den stellungsisomeren 4- und 5-Pyrazolcarbonestern **6b**, **c** (GC-Analyse). Dieses Produktverhältnis ist in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten und über IR-Analyse ermittelten Verhältnis von 21:79 bei Einsatz anderer Diphenylnitrilimin-Generatoren, wie Benzphenylhydrazidchlorid oder 2,5-Diphenyltetrazol, in Gegenwart von Propiolester¹²⁾.

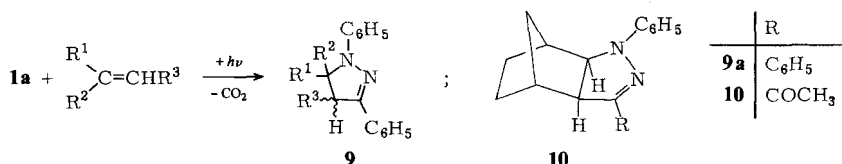
Die Verallgemeinerungsfähigkeit der photochemischen Nitrilimin-Bildung aus Sydnonen wurde an einigen weiteren verschieden substituierten Vertretern untersucht. So lieferten die Belichtungsansätze des 3-Phenylsydnons (**1b**) sowie des 4-Methyl-3-phenylsydnons (**1c**) mit überschüssigem Acetylendicarbonester neben den Photoaddukten **6f** bzw. **6g** auch noch die Produkte der thermischen Cycloaddition **3b** bzw. **3c**, die zweifelsfrei im Zuge der Aufarbeitung aus nicht umgesetzten Sydnonen und Alkin entstanden. Für **6f**, **3b** und **3c** erfolgte die konstitutionelle Sicherung durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Materialien, während man **6g** über die Dicarbonsäure **8a** in das literaturbekannte 3-Methyl-1-phenylpyrazol (**8b**) überführte und mit dem Produkt einer authentischen Synthese²²⁾ identifizierte.

Die Konstitutionen der aus den Sydnonen **1d–f** durch Belichtung mit Acetylendicarbonester bzw. Propiolester hervorgegangenen Pyrazole **6i–n** basieren auf der ana-

logen Bildungsweise und sind in Einklang mit den analytischen und spektroskopischen Daten des experimentellen Teils. Erwartungsgemäß sind sie ausnahmslos isomer zu den entsprechenden Produkten der thermischen Cycloaddition³⁾. Im Falle der 1d-Photolyse in Gegenwart von Propiolester wurden beide Additionsrichtungen realisiert; der 4-Pyrazolcarbonester **6j** und das 5-Isomere **6k** entstanden im 12:88-Verhältnis. Auch bei den regioisomeren Adduktpaaren **6m, n** überwog erheblich der 5-Carbonester im Rohgemisch. Die Ermittlung des genauen Isomerenverhältnisses gelang hier allerdings nicht. Das Substitutionsmuster der isolierten Pyrazolcarbonester folgte eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren: Während Protonen in 4-Stellung des Pyrazolringes von **6k** bzw. **6n** Resonanzsignale bei $\tau = 3.11$ bzw. 3.07 zeigten, erfuhren die 5-ständigen Wasserstoffe von **6j** bzw. **6m** infolge der direkten Nachbarschaft zum Pyrazolstickstoff eine Tieffeldverschiebung nach $\tau = 1.78$ bzw. 1.58. Das Acetylpyrazol **6o** war auf eindeutige Weise auch aus Brenztraubensäure-phenylhydrazidchlorid/Triethylamin und Fumarester über das 2-Pyrazolin **11** zugänglich.

B) 2-Pyrazoline durch lichtinduzierte Reaktionen von Sydnonen mit Alkenen

Auch in Gegenwart von Olefinen erbrachte die Bestrahlung des Diphenylsydnons (**1a**) Cycloaddukte vom 2-Pyrazolin-Typ **9**, die mit der Annahme einer Nitrilimin-Zwischenstufe in Einklang stehen (Tab. 2).



Tab. 2. 2-Pyrazoline aus photochemischen Reaktionen des Diphenylsydnons mit Alkenen

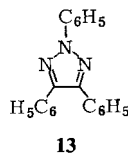
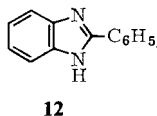
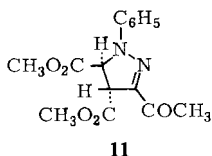
R ¹	R ²	R ³	%	2-Pyrazolin Schmp. [°C]	9
	Norbornan		62	169.5 – 170.5	a
CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	56	76.5 – 78.5	b
CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	14	143.5 – 145.5 ^{a)}	c
			32	148 – 149 ^{b)}	d
H ₃ C – C = CH ₂	CH ₃	H	47 – 78	106 – 106.5	e
CO ₂ CH ₃	H	H	61 ^{c)}		f

a) *cis*-. – b) *trans*-. – c) Gemisch mit **6c**.

So lieferte die Belichtung einer benzolischen Lösung aus **1a** in Gegenwart von 20 Mol-äquiv. Norbornen nach schichtchromatographischer Reinigung als einziges isolierbares Produkt das *exo*-2-Pyrazolin **9a** in 62proz. Ausbeute, identisch mit dem Präparat einer unabhängigen Synthese⁸⁾.

Auch das *C*-Acetyl-*N*-phenylnitrilimin, aus **1g** photochemisch generiert, vereinigte sich mit Norbornen zum bekannten 2-Pyrazolin **10**¹⁴⁾ (28%). Für die Addukte **9b–d** erfolgte

der Konstitutionsbeweis durch Vergleich mit authentischen Proben. **9b** erhielt man wie erwartet isomerenfrei aus dem Belichtungsansatz von **1a** mit Methacrylsäure-methylester. Daneben isolierte man noch 1.4% 2-Phenylbenzimidazol (**12**), auf dessen photochemische Bildung aus dem Diphenylnitrilimin bei der mechanistischen Diskussion des Sydnonzersfalls in einer weiteren Mitteilung näher eingegangen wird²³.



46% einer 22:78-Mischung aus **9c**, **d** war das Ergebnis der Belichtung von **1a** mit Maleinsäure-dimethylester. Die dominierende Bildung des *trans*-Pyrazolins **9d** bei der Vereinigung des Diphenylnitrilimins mit Maleinester beobachteten schon Huisgen et al.⁹⁾; sie führten dies auf die basenkatalysierte, sehr leicht verlaufende Epimerisierung des primär entstehenden *cis*-Addukts **9c** zurück. Da bei der **1a**-Photolyse mit Maleinester überwiegend das *trans*-Addukt **9d** in Abwesenheit von Basen entstand, geht dieser Befund offensichtlich auf das Konto einer photochemischen *cis/trans*-Isomerisierung des olefinischen Substrats: Im Vergleich zu Maleinester vereinigt sich das Diphenylnitrilimin etwa 36mal rascher mit dem im Zuge der Belichtung in steigender Konzentration gebildeten Fumarester¹³⁾. Dies führt zum beobachteten *trans*-reichen Produktgemisch.

Auch andere Autoren berichteten fast gleichzeitig mit uns¹⁾ über die Photolyse von **1a** in Gegenwart von Fumarsäure- bzw. Maleinsäure-dimethylester. In beiden Fällen wurde allerdings nur das *trans*-Pyrazolin **9d** (20–28%) neben dem Pyrazol **6a** (6–27%) erhalten¹⁶⁾. Mit Inden wurde gleichfalls ein Pyrazolin erhalten¹⁸⁾.

Das nach üblicher Schichtchromatographie erhaltene Produkt aus der **1a**/Acrylsäure-methylester-Photolyse zeigte im ¹H-NMR-Spektrum außer den Signalen des Pyrazolin-carbonesters **9f** ein weiteres schwaches Singulett bei $\tau = 6.35$, das zunächst ein Regioisomeres vermuten ließ. Dies traf jedoch nicht zu; vielmehr entstammte dieses Signal dem Pyrazolcarbonester **6c**, der im Zuge des Chromatographierens durch partielle Oxidation entstanden war. Nach mehrstündigem Einleiten von Sauerstoff in die Lösung des Gemisches verschwanden die **9f**-Signale, und die Aufarbeitung erbrachte ausschließlich das Dehydrierungsprodukt **6c**. Als Nebenprodukt wurde zu 1.1% **12** gebildet.

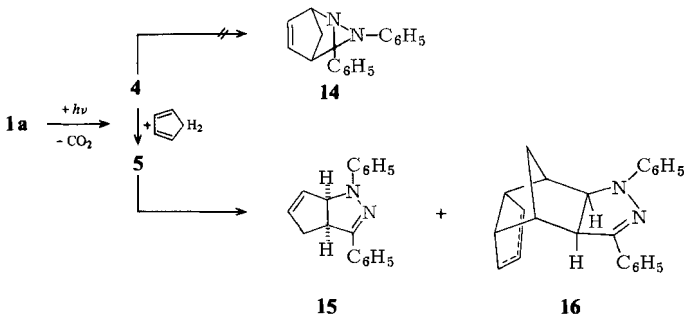
C) Photoadditionen von **1a** an Enolether

Huisgen et al.¹²⁾ erhielten bei der Cycloaddition von Enolethern und Enaminen an thermisch bei 80°C freigesetztes Diphenylnitrilimin stets Pyrazole als Ergebnis einer nachfolgenden Eliminierung. Belichtung des Diphenylsydnons (**1a**) in Gegenwart von Ethyl- bzw. n-Butyl-vinylether gestattete die Cycloaddition des gleichen Dipols bei Raumtemperatur. Tatsächlich zeigten die Belichtungslösungen zunächst die für 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline typische intensive hellblaue Fluoreszenz^{24, 25)}. Die ¹H-NMR-Spektren der bei 20°C im Hochvakuum getrockneten Rohprodukte ließen jedoch keine Pyrazolinprotonen erkennen. Vielmehr erschien bei $\tau = 3.31$ das Dublett des 4-H von

1,3-Diphenylpyrazol (**8c**), das in beiden Fällen in 64- bis 75proz. Ausbeute als einziges isolierbares Produkt anfiel. Auch hier schloß sich also eine Alkohol-Abspaltung aus dem 2-Pyrazolin unter Aromatisierung an.

D) Photolyse von **1a** in Gegenwart von 1,3-Dienen

Versuchen, die früher postulierte 1*H*-Diazirin-Zwischenstufe vom Typ **4**⁴⁾ im Zuge des photochemischen Sydnon-Zerfalls mit 1,3-Dienen bei tiefer Temperatur nach dem Schema der [4 + 2]-Cycloaddition abzufangen, blieb der Erfolg versagt.



Anstelle des erhofften [4 + 2]-Cycloaddukts **14** erbrachte die Bestrahlung von **1a** in Gegenwart von 31.7 Moläquivv. Cyclopentadien bei 17°C die Nitrilimin-Addukte **15** (62%) und **16** (1.2%) sowie das Triphenyltriazol **13** (3.6%). Bei -40°C wurden dagegen unter identischen Bedingungen nur 22% **15**, 0.9% **16**, aber 5% **13** gebildet. Falls die hypothetische 1*H*-Diazirin-Zwischenstufe Realität besitzt, ist offensichtlich die intramolekulare Ringöffnung zum Diphenylnitrilimin wesentlich rascher als die intermolekulare Cycloaddition von **4**. Während die Konstitution des isomerenfrei entstandenen Pyrazolins **15** auf einem Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Verbindung⁸⁾ basiert, ist die Lage der CC-Doppelbindung im Dicyclopentadien-Addukt **16** nicht bekannt. **16** stimmte ebenfalls mit einer authentischen Probe überein⁸⁾. Die Bildungsweise des konstitutionell durch unabhängige Synthese gesicherten Triazols **13** bei der **1a**-Photolyse wird an anderer Stelle erörtert²³⁾. Dicyclopentadien wurde als Abfangreagenz bei Sydnon-Photolysen auch von anderen Autoren eingesetzt¹⁷⁾.

Auch mit Dimethylbutadien erhielt man nicht das Produkt der *Diels-Alder*-Cycloaddition an **4**, sondern ein 2-Pyrazolin. So führte beispielsweise die Photoreaktion von **1a** in Gegenwart von 31.4 Moläquivv. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei 17°C regiospezifisch zu 78% **9e** (Tab. 2) und 1% **13**, während bei -40°C nur 57% **9e** neben 1% **13** gebildet wurden. Die 5-Stellung der Alkylreste im Pyrazolin **9e** ist mit den ¹H-NMR-Daten des experimentellen Teils in Einklang und entspricht der Additionsrichtung bei anderen Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins an 1,1-disubstituierte Alkene. Das gleiche Pyrazolin **9e** entstand ebenfalls isomerenfrei in 75- bis 95proz. Ausbeute aus Dimethylbutadien und Benzphenylhydrazidchlorid als Nitrilimin-Generator.

Brachten diese Experimente auch keinen Hinweis auf die postulierte Hochenergiezwischenstufe vom Typ **4**, so läßt sich doch ein wichtiges Ergebnis festhalten: Wie ein

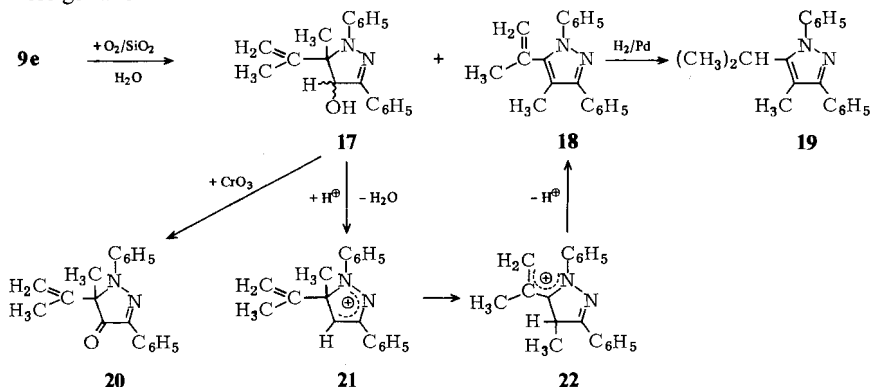
Blick auf Tab. 3 lehrt, sind unter paarweise gleichen Bestrahlungsbedingungen sowohl die meisten Photoumsätze als auch die Produktausbeuten bei tiefer Temperatur kleiner als bei Normaltemperatur.

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Photoumsätze und Produktausbeuten bei der Belichtung von **1a** in Gegenwart von Dipolarophilen unter paarweise gleichen Bedingungen

Dipolarophil	% Photoumsatz		% Ausbeute		Produkte
	17°C	-40°C	17°C	-40°C	
Acetylendicarbon- ester	100	89	84	71	6a
			6	9	9d
				1.5	3a
Cyclopentadien	88	89	62	22	15
			1.3	0.9	16
			3.6	5	13
2,3-Dimethyl-1,3- butadien	81	63	78	57	9e
			1	1	13

Obwohl diese Daten auf präparativ isolierten Materialien basieren, läßt die Temperaturabhängigkeit der Photoumsätze und Produktausbeuten auf einen Reaktionsschritt schließen, der nach der Lichtanregung noch einer gewissen thermischen Aktivierung zur Kohlendioxid-Abspaltung bedarf. Bei nicht ausreichender Aktivierung könnte Rückbildung des Sydnons **1a** erfolgen.

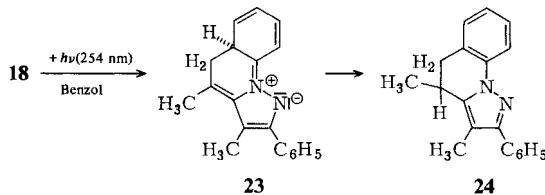
Eine Besonderheit bot das Pyrazolin **9e**. Nach der chromatographischen Reinigung verfärbte sich die einheitlich gelaufene gelbe Zone beim Trocknen der Kieselgelplatte, und im Eluat waren neben **9e** zwei neue Komponenten **17** und **18** etwa im 1:1-Verhältnis enthalten. Die gleiche Reaktion beobachtete man auch bei der Behandlung einer Suspension aus **9e**, Benzol, einer Spur Wasser und Kieselgel mit Sauerstoff. Parallelversuche zeigten dagegen die Beständigkeit von **9e** sowohl gegenüber Sauerstoff als auch gegenüber Kieselgel allein.



Gegenüber **9e** wies **17** im Massenspektrum einen um 16 Einheiten höheren Molekülpeak auf, und im IR-Spektrum erschien eine OH-Bande bei 3575 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren die Olefin- und Methylprotonen im Vergleich zu **9e** fast unverändert, während anstelle der beiden Dubletts der Ringprotonen ein breites OH- und ein wesentlich tiefer liegendes CH-Singulett bei $\tau = 7.32$ bzw. 4.98 erschienen. **17** kommt somit die im Formel-

bild skizzierte Konstitution eines 2-Pyrazolin-4-ols zu, es zeigt auch in Lösung die zu erwartende starke Fluoreszenz.

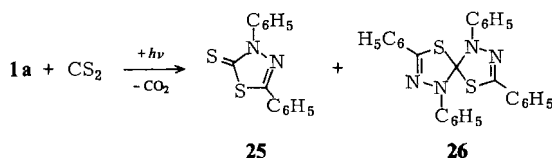
Der Molekülpeak im Massenspektrum des nicht fluoreszierenden Produktes **18** war um 18 Einheiten niedriger als bei **17**; **18** läßt sich somit als das Dehydratisierungsprodukt von **17** auffassen. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigten das Fehlen des Hydroxylprotons und 4-H sowie die deutliche Tieffeldverschiebung von $\tau = 8.57$ nach 7.70 des scharfen Singulets der Ring-Methylgruppe die Aromatisierung des Kernes in **18** an, während die Lage und das Aufspaltungsmuster der Protonen der aliphatischen Seitenkette nur wenig verändert waren. **18** ist wohl als Sekundärprodukt von **17** aufzufassen. Die Dehydratisierung unter Umlagerung dürfte bereits im Zuge des Oxidationsprozesses erfolgen, da isoliertes **17** gegenüber Kieselgel beständig ist. Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung aus **17** mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure erfolgte erwartungsgemäß die Überführung in **18** (85%). Solche Aromatisierungen von 4,4- und 5,5-disubstituierten 1- und 2-Pyrazolinen unter Alkylwanderung sind literaturbekannt²⁶⁾. Eine weitere Bestätigung der Konstitution **18** bot das Ergebnis der Hydrierung am Palladium-Kontakt: Unter Aufnahme von einem Moläquiv. Wasserstoff wurde die olefinische Doppelbindung abgesättigt unter Bildung des Isopropylpyrazols **19**, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei unverändertem 4-Methyl-Singulett die zu erwartende Kopplung von $J = 7.0$ Hz und Hochfeldverschiebung der Isopropyl-Methylgruppen zeigte. Die Oxidation mit Chrom(VI)-oxid in aprotischem Medium überführte dagegen **17** in das Keton **20** (57%) unter Erhaltung der starken Fluoreszenz.



Bestrahlte man die benzolische Lösung von **18** mit 254-nm-Licht, so entstand in 83proz. Ausbeute ein Isomeres **24**, dessen grundlegend verändertes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Konstitution erkennen ließ. Beide olefinischen Protonen und eines der bei tiefstem Feld erscheinenden aromatischen Wasserstoffe waren verschwunden, dafür trat ein kompliziertes ABC-Multipllett für drei Wasserstoffe im aliphatisch-gesättigten Bereich bei $\tau = 7.42 - 6.60$ auf. Die aromatische Methylgruppe bei $\tau = 7.73$ blieb praktisch unverändert, während das vorher schwach allylgekoppelte olefinische Methylsignal eine 6.5-Hz-Dublettaufspaltung und deutliche Hochfeldverschiebung nach $\tau = 8.85$ erlitt. Diese Daten sind mit der Konstitution eines Dihydropyrazolochinolins **24** in Einklang. Nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie²⁷⁾ entspricht die **24**-Bildung einem photochemisch erlaubten, konrotatorischen Ringschluß eines $(4n + 2)\pi$ -Elektronensystems zu **23**, gefolgt von einer thermischen suprafacialen [1,5]-Wasserstoffverschiebung.

E) Photolyse von **1a** in Gegenwart von Kohlenstoffdisulfid

Bestrahlung von **1a** in einer 1:1-Mischung aus Kohlenstoffdisulfid und Methylenechlorid führte der Erwartung entsprechend zu zwei Cycloadditionsprodukten **25** (3.3%) und **26** (8.7%), die mit authentischen Produkten identifiziert wurden.



Wie im Falle der analogen Cycloaddition mit thermisch aus Benzphenylhydrazidchlorid generiertem Diphenylnitrilimin überwog auch hier trotz des großen Dipolarophil-Überschusses das Bisaddukt **26**⁹⁾. Offensichtlich beinhaltet die CS-Doppelbindung im Monoaddukt **25** eine wesentlich größere Dipolreaktivität als die im Kohlenstoffdisulfid.

F) Orientierung der Nitrilimin-Cycloadditionen

Das von Houk et al.^{28,29)} und Bastide et al.³⁰⁾ aus der MO-Störungstheorie entwickelte Modell vermag auch die Regioselektivität vieler Nitrilimin-Cycloadditionen weitgehend zu erklären. Danach kann das Nitrilimin-System HO- und LU-kontrollierte Cycloadditionen eingehen²⁸⁾. Nach einem von Houk et al.²⁸⁾ für das Diphenylnitrilimin ermittelten Grenzorbitalenschema überwiegt bei Cycloadditionen an elektronenreiche und konjugierte Alkene die LU(Dipol)-HO(Dipolarophil)-Wechselwirkung, während im Falle schwach elektronenarmer Alkene und Alkine die HO(Dipol)-LU(Dipolarophil)-Kontrolle mit ins Spiel kommt. Dies führt bei Einsatz von Monoalkyl- und 1,1-Dialkylethylenen zur bevorzugten Bildung der 2-Pyrazoline mit den olefinischen Substituenten in der 5-Position. Tatsächlich erfolgte die Cycloaddition des Diphenylnitrilimins an Dimethylbutadien entsprechend dem Weg über **27** regiospezifisch zum Pyrazolin **9e** (Abb. 1). Auch andere monosubstituierte Ethylene zeigten die gleiche Unidirektionalität^{8, 13, 31)}.

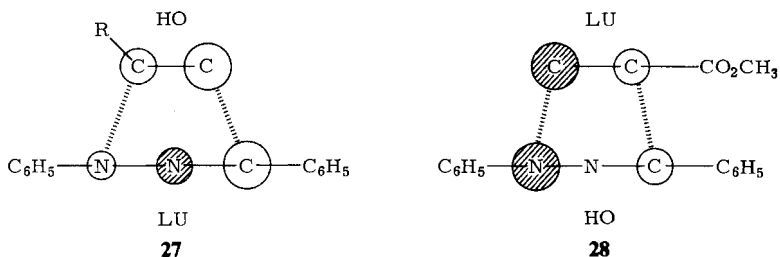


Abb. 1. LU(Dipol)- und HO(Dipol)-kontrollierte Grenzorbital-Wechselwirkung des Diphenylnitrilimins mit einem Alkylethylen (**27**) bzw. Propiolsäure-methylester (**28**)

Beim Acrylsäure-methylester gewinnen zwar bereits beide Wechselwirkungen an Bedeutung, jedoch bewirken hier die unterschiedlichen Größen der Atomorbital-Koeffizienten an den Reaktionszentren der Grenzorbitale die Bevorzugung des 5-Pyrazolin-carbonesters²⁸⁾. Da Alkine im allgemeinen niedrigere HO-Energien (höhere Ionisationspotentiale) als die entsprechenden Alkene besitzen, nimmt beim Übergang von Acrylsäureester zu Propiolsäureester die Bedeutung der HO(Dipol)-LU(Dipolarophil)-Wechselwirkung zu. Dies führt, wie die Grenzorbital-Wechselwirkung **28** demonstriert, zum beobachteten Auftreten des regioisomeren 4-Carbonesters im Pyrazolgemisch (Tab. 1).

Im Falle der HO(Dipolarophil)-kontrollierten Cycloadditionen 1,2-disubstituierter Alkene entscheidet letztlich der konkurrierende Substituenteneinfluß auf die Größe der Atomorbital-Koeffizienten der olefinischen Reaktionszentren über die bevorzugte Additionsrichtung. Es kommt häufig zur Bildung von Gemischen aus beiden Regioisomeren, deren Verhältnis im wesentlichen von der Stärke, weniger von der Art der Substituentenwirkung abhängt. Beispiele hierzu bieten die Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins an β -substituierte Styrole^{11, 28)}, Crotonsäure- und Zimtsäureester¹²⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms aufrichtig gedankt. Für die Aufnahmen der IR-, UV-, ¹H-NMR- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir den Herren *H. Huber, R. Seidl, H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

Experimenteller Teil

Apparative Ausstattung vgl. Lit.³⁾. GC: Perkin-Elmer Fraktometer F 20 FID, 1-m-Säule Silicon SE 30, Trägergas Stickstoff. Präp. DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF_{254 + 366}, Merck; wenn nicht anders erwähnt, diente als Fließmittel Benzol/5% Essigester. Schmp. unkorrigiert. Das blaue Licht ($\lambda = 400$ nm) isolierte man mit einem Duran-Filter und einer Kupfer(II)-tetraamminulfatlösung (50.0 g CuSO₄ · 5 H₂O, 930 ml dest. Wasser, 70 ml konz. Ammoniak ($d = 0.90$), Schichtdicke 1.6 cm) aus dem Emissionsspektrum eines Hanau Q-700-Quecksilberbrenners.

Allgemeine Durchführung der Photoreaktionen: Sowie nicht anders erwähnt, erfolgten die Bestrahlungsversuche in einem Reyonet-Reaktor RPR-208 mit 8xRUL-3000-Å-Lampen unter Verwendung eines Quarzrohres mit Kühlfinger unter Reinstickstoff. Nach beendeter Belichtung engte man i. Vak. ein, destillierte überschüssiges Dipolarophil i. Vak. oder i. Hochvak. ab und trennte den Rückstand durch präp. DC; in wenigen Fällen gelang auch die direkte Kristallisation einer Komponente. Gelegentlich wurde vor der DC-Trennung i. Hochvak. destilliert.

Bei Einsatz des Normag-Fallfilm-Photoreaktors mit Zwangsumwälzung bestrahlte man paarweise bei 17° und -40°C mit einem Hanovia-450-W-Quecksilber-Mitteldruckbrenner (Duran-Filter) unter Reinstickstoff in Methylenchlorid, wobei das Gesamtvolumen der Reaktionslösung bei 17°C 250 ml betrug, beim Tieftemp.-Versuch unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion während des Abkühlens 290 ml. In beiden Fällen erzielte man so gleiche Flüssigkeitsspiegelhöhen im Lampenschacht.

Photocycloadditionen von Sydnonen an Alkine

1,3-Diphenyl-4,5-pyrazolidicarbonsäure-dimethylester (6a) und 1,5-Diphenyl-3,4-pyrazolidicarbonsäure-dimethylester (3a)

a) 1.00 g (4.20 mmol) Diphenylsydnon (**1a**)²⁰⁾, 5.00 g (35.2 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (= ADME), 20 ml Methylenchlorid; 29.5 h belichtet. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile bis 100°C (Bad)/10 Torr kristallisierten aus Methanol 0.370 g **6a** mit Schmp. 150.5–152°C (Lit.⁸⁾ 153–154°C), identisch mit authent. Material⁸⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Präp. DC des Primärmutterlaugenrückstands ergab neben 26.0 mg **1a** weitere 30.0 mg (insgesamt 0.400 g, 29%) **6a** und 79.8 mg (6%) **3a**, gelbstichige Nadeln mit Schmp. 96.5–97.5°C (aus Methanol; Lit.³²⁾ 97–97.5°C). **3a** ist laut IR-Spektrum und Misch.-Schmp. identisch mit dem unten beschriebenen thermischen Addukt.

b) Die Lösung aus 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 16.0 ml ADME (Merck, das Präparat enthielt ca. 1% Fumarsäure-dimethylester als Verunreinigung) und 234 ml Methylenchlorid bestrahlte man 60 min im Normag-Fallfilm-Photoreaktor bei 17°C, engte i. Vak. bei einer Badtemp. bis 52°C ein und kristallisierte den Rückstand aus 35 ml Methanol zu 1.067 g **6a** mit Schmp. 152.5–154°C

um. Präp. DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands mit Benzol/50% Methylenchlorid ergab aus der unteren Zone weitere 0.118 g (insgesamt 84%) **6a** mit gleichem Schmp. Aus der fluoreszierenden oberen Bande isolierte man 78.5 mg (6%) Fumarester-Addukt **9d**, blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 148–149°C, identisch mit dem unten beschriebenen Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Photoumsatz 100%.

c) Ein gleicher Ansatz wie b) in 274 ml Methylenchlorid lieferte nach 60 min Bestrahlung bei –40°C neben 0.110 g **1a** 0.894 g (71%) **6a**, 0.119 g (9%) **9d** und 19.0 mg (1.5%) **3a**. Photoumsatz 89%.

d) 0.500 g (2.10 mmol) **1a**²⁰⁾, 2.50 g (17.6 mmol) ADME und 5.0 ml Xylol erhitzte man 5 h unter Rückfluß und engte i. Vak. ein. Das i. Hochvak. bei 180–200°C (Bad)/0.001 Torr übergehende, kristallin erstarrende Öl ergab aus Methanol 0.570 g (81%) **3a** als farblose Nadeln mit Schmp. 96.5–97.5°C.

1,3-Diphenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (6b) und 1,3-Diphenyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (6c): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 3.00 g (35.7 mmol) Propiolsäure-methylester (= PME), 100 ml Benzol; 23 h belichtet. Die GC-Analyse des Rohgemisches (Einspritzblocktemp. 280°C, Säulentemp. 235°C, 1.6 at Stickstoff, Retentionszeiten 7.6 min (**6c**) und 10.6 min (**6b**)) zeigte **6b** und **6c** im 16:84-Flächenverhältnis. Der bei 180–220°C (Bad)/0.003 Torr destillierte Eindampfrückstand konnte durch DC nicht getrennt werden. Man erhielt aus Methanol 0.862 g (74%) farblos kristallisierendes Isomergemisch, aus dem **6c** nach öfterem Umlösen mit Schmp. 111.5 bis 112.5°C anfiel. **6c** stimmte mit authent. Material⁸⁾ überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands mit Petrolether/10% Ether lieferte nach 8maliger Entwicklung etwas reines **6b** mit Schmp. 107.5–108.5°C (aus Methanol; Lit.³³⁾ 107–108°C).

6b: ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.20 (s, OCH₃), 2.82–1.83 (m, 2 C₆H₅), 1.51 (s, Pyrazol-5-H).

1,3,5-Triphenyl-4-pyrazolcarbonsäure-ethylester (6d): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 10.0 ml (60 mmol) Phenylpropiolsäure-ethylester, 20 ml Methylenchlorid; 27.5 h belichtet. Präp. DC-Trennung des i. Hochvak. bei 125–250°C (Bad)/0.005 Torr erhaltenen orangebraunfarbenen Öls ergab neben 0.159 g **1a** noch 0.429 g (33%) **6d**, farblose Nadeln mit Schmp. 144–145.5°C (aus Ethanol; Lit.²¹⁾ 146–147°C), übereinstimmend mit einem unabhängig bereiteten Präparat (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

1,3,5-Triphenylpyrazol (6e): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 10.0 ml (91.2 mmol) Phenylacetylen, 20 ml Methylenchlorid; 66 h belichtet. Nach Hochvak.-Destillation bei 205°C (Bad)/0.001 Torr und präp. DC-Reinigung erhielt man 0.777 g (63%) farblose Kristalle mit Schmp. 137.5–138.5°C (aus Methanol), übereinstimmend mit einer authent. Probe⁸⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

1-Phenyl-4,5-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (6f) und 1-Phenyl-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (3b): 1.00 g (6.17 mmol) 3-Phenylsydnon (**1b**)³⁴⁾, 5.00 g (35.2 mmol) ADME, 20 ml Methylenchlorid; 50 h belichtet. Der Rückstand der tiefroten Lösung lieferte nach Hochvak.-Destillation (Bad bis 230°C) und präp. DC 0.152 g (10%) **6f**, verfilzte Nadeln, die nach wiederholter Umkristallisation aus Methanol bei 71–72.5°C (Lit.³⁵⁾ 75–76°C) schmolzen und mit einer auf anderem Wege bereiteten Probe³⁵⁾ übereinstimmten (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Eine zweite Zone erbrachte aus verd. Methanol 0.141 g (9%) **3b**, farblose Kristalle mit Schmp. 96–97°C (Lit.²¹⁾ 99–100°C), übereinstimmend mit authent. Material²¹⁾ (Misch.-Schmp. 97–99°C, IR-Vergleich).

3-Methyl-1-phenyl-4,5-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (6g) und 5-Methyl-1-phenyl-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (3c): 1.00 g (5.68 mmol) 4-Methyl-3-phenylsydnon (**1c**)⁵⁾, 5.00 g (35.2 mmol) ADME, 20 ml Methylenchlorid; 19 h belichtet. Präp. DC erbrachte 0.358 g (23%) **6g**, gelbstichige Nadeln mit Schmp. 68–69°C (aus Benzol/Petrolether). Destillation des Eluatrückstands einer zweiten Zone bei 175°C (Bad)/0.005 Torr lieferte 0.339 g (22%) kristallisierendes

3c, das nach öfterem Umlösen aus verd. Methanol als gelbstichige Nadeln mit Schmp. 54.5–55.5°C (Lit.²¹) 57–59°C) anfiel und mit authent. Material²¹) übereinstimmte (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

6g: IR (KBr): 3060, 3000, 2950 (CH), 1730, 1710 (C=O), 1596, 1545, 1498 (C=C), 1256, 1230 (CO), 758, 689 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1468, 1440, 1425, 1322, 1308, 1295, 1115, 1094, 817, 788, 779 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 260 nm (4.11). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.50 (s, CH₃), 6.18 (s, 2 OCH₃), 2.62 (s, C₆H₅).

C₁₄H₁₄N₂O₄ (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.22 Gef. C 61.59 H 5.06 N 10.27

Überführung von **6g** in 3-Methyl-1-phenylpyrazol (**8b**): Aus 0.100 g (0.365 mmol) **6g** und 5.0 ml 20proz. methanolischem Kaliumhydroxid erhielt man nach 3 h Kochen unter Rückfluß 63–81% 3-Methyl-1-phenyl-4,5-dicarbonsäure (**8a**), farblose Nadeln mit Schmp. 195–198°C (aus Wasser; Lit.³⁶ⁱ) 198–199°C).

Trockendestillation einer Mischung aus 90.3 mg (0.364 mmol) **8a** und 0.250 g Bariumhydroxid lieferte bei 12 Torr 57.0 mg (98%) **8b** als kristallin erstarrendes Öl, das aus Petrolether zu farblosen Nadeln mit Schmp. 33.5–34.5°C (Lit.²²) 35–36°C) umgelöst wurde. **8b** stimmte mit einem aus **1c** und Methacrylnitril nach Lit.²²) bereiteten Präparat überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol (**6h**): 1.00 g (5.68 mmol) **1c**⁵), 10.0 ml (91.2 mmol) Phenylacetylen, 15 ml Methylenchlorid; 62 h belichtet. Präp. DC und Destillation i. Hochvak. bei 100–120°C (Bad)/0.001 Torr ergab 0.172 g (13%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl (Lit.³⁷) Schmp. 63°C oder 71–73°C). Das IR-Spektrum von **6h** stimmte überein mit dem eines ebenfalls öligen Produkts unabhängiger Synthese³⁷) aus Benzoylacetone und Phenylhydrazin.

3-Methylthio-1-phenyl-4,5-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (**6i**): 0.624 g (3.02 mmol) 4-Methylthio-3-phenylsydnon (**1d**)³⁸ⁱ), 3.00 ml (25 mmol) ADME, 17.0 ml Benzol; 25 h belichtet. Präp. DC lieferte neben 0.111 g **1d** aus der oberen Zone 0.338 g (45%) **6i**, farblose Nadeln mit Schmp. 125.5 bis 126°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3070, 2995, 2965, 2920 (CH), 1733, 1717, 1703 (C=O), 1594, 1530 (C=C), 1244 (CO), 780, 763, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1407, 1290, 1090 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 235 (4.24), 291 nm (3.88). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.43 (s, SCH₃), 6.18 (s, 2 OCH₃), 2.61 (s, C₆H₅).

C₁₄H₁₄N₂O₄S (306.3) Ber. C 54.89 H 4.61 N 9.15 S 10.47

Gef. C 54.90 H 4.49 N 9.13 S 10.57

Molmasse 296 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

3-Methylthio-1-phenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (**6j**) und 3-Methylthio-1-phenyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**6k**): 0.591 g (2.85 mmol) **1d**³⁸ⁱ), 2.0 ml (29 mmol) PME, 25 ml Methylenchlorid; 27 h belichtet. Das Rohgemisch enthielt laut GC (Einspritzblocktemp. 255°C, Säulentemp. 190°C, 1.5 at Stickstoff, Retentionszeiten 5.7 min (**6k**) und 12 min (**6j**) **6j** und **6k** im 12:88-Verhältnis. Präp. DC mit Petrolether/30% Ether erbrachte aus der oberen Zone 0.310 g (44%) **6k**, farblose Nadeln mit Schmp. 68–68.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3130, 3060, 2990, 2945, 2920, 2840 (CH), 1730 (C=O), 1602, 1513 (C=C), 1285, 1235 (CO), 760, 687 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1445, 1360, 1314, 1122, 1094, 1018 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 295 nm (3.70). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.50 (s, SCH₃), 6.30 (s, OCH₃), 3.11 (s, Pyrazol-4-H), 2.60 (s, C₆H₅).

6j: Aus der unteren Zone 41.0 mg (6%) farblose Nadeln mit Schmp. 114–115°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3130, 3065, 3030, 2990, 2950, 2920, 2845 (CH), 1708 (C=O), 1600 (C=C), 1267, 1245

(CO), 770, 753, 685 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Bande bei 1069 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.53$ (s, SCH_3), 6.30 (s, OCH_3), 2.98–2.24 (m, C_6H_5), 1.78 (s, Pyrazol-5-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (248.3) Ber. C 58.05 H 4.87 N 11.28 S 12.91

6j: Gef. C 58.27 H 5.05 N 11.09 S 13.39

6k: Gef. C 58.21 H 4.81 N 10.92 S 13.08

Molmasse 245 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

3-Methylsulfinyl-1-phenyl-4,5-pyrazolidcarbonsäure-dimethylester (**6l**): 0.784 g (3.50 mmol) 4-Methylsulfinyl-3-phenylsydnon (**1e**)³⁸, 3.0 ml (25 mmol) ADME, 30 ml Methylenchlorid; 110 h belichtet. Durch präp. DC mit Benzol/33% Essigester (siebenmal entwickelt) erhielt man 47.0 mg **1e** und **6l**, das i. Hochvak. bei 205–225°C (Bad)/0.01 Torr als gelbstichiges, hochviskoses Öl destillierte: 0.127 g (12%) nach einigen Monaten durchkristallisierendes **6l** mit Schmp. 65–70°C, das sich in Gegenwart geringster Lösungsmittelmengen verflüssigt.

IR (KBr): 3060, 2955, 2920 (CH), 1735 sh, 1726 (C=O), 1598, 1530, 1500 (C=C), 1292, 1232 (CO), 1065 (S=O), 763, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1088, 1016 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.90$ (s, SCH_3), 6.13, 6.08 (2 s, 2 OCH_3), 2.50 (s, C_6H_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (322.3) Ber. C 52.17 H 4.38 N 8.69 S 9.95

Gef. C 51.95 H 4.53 N 8.87 S 10.10

1-Phenyl-3-phenylthio-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (**6m**) und 1-Phenyl-3-phenylthio-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**6n**): 1.00 g (3.70 mmol) 3-Phenyl-4-(phenylthio)sydnon (**1f**)³⁹, 4.0 ml (58 mmol) PME, 20 ml Benzol; 18.5 h belichtet. Zweimalige präp. DC mit Benzol/5% Essigester bzw. Petrolether/33% Ether gestattete die Rückgewinnung von 0.450 g **1f** (untere Zone) und die Trennung der isomeren Addukte.

6n: Die obere Zone erbrachte nach Hochvak.-Destillation bei 165–185°C (Bad)/0.001 Torr 0.337 g (53%) kristallin erstarrendes Öl, das aus Methanol zu 0.258 g (41%) farblosen Blättchen mit Schmp. 61–62°C umgelöst wurde. – IR (KBr): 3065, 3050, 3000, 2950, 2835 (CH), 1740 (C=O), 1600, 1582, 1514 (C=C), 1280, 1229 (CO), 762, 740, 693 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1440, 1365, 1126 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 236 nm (4.29). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.27$ (s, OCH_3), 3.07 (s, Pyrazol-4-H), 2.82–2.40 (m, C_6H_5), 2.57 (s, C_6H_5).

6m: Nach Hochvak.-Destillation bei 155–165°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man aus Methanol 34.0 g (5%) feine Nadeln mit Schmp. 91–92°C. – IR (KBr): 3120, 3070, 3040, 2990, 2940, 2915, 2840 (CH), 1728, 1700 (C=O), 1600, 1545 (C=C), 1257, 1242 (CO), 765, 750, 740, 730, 693, 680 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1439, 1070 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.18$ (s, OCH_3), 2.80–2.25 (m, 2 C_6H_5), 1.58 (s, Pyrazol-5-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (310.4) Ber. C 65.79 H 4.55 N 9.03 S 10.33

6m: Gef. C 65.79 H 4.53 N 9.05 S 10.37

6n: Gef. C 65.91 H 4.66 N 9.12 S 10.58

Molmasse 313 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

3-Acetyl-1-phenyl-4,5-pyrazolidcarbonsäure-dimethylester (**6o**): 0.510 g (2.50 mmol) 4-Acetyl-3-phenylsydnon (**1g**)⁴⁰, 2.50 ml (21 mmol) ADME, 30 ml Benzol; 41 h belichtet. Durch zweimalige Kristallisation des Eindampfdruckstands aus Methanol trennte man von 0.287 g unverändertem **1g** ab. Die vereinigten Mutterlaugenrückstände unterwarf man einer SC an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I, 15 g) mit Benzol/2% Essigester: neben weiteren 86 mg **1g** fielen 35 mg (17%) **6o**, farblose Nadeln mit Schmp. 96–97.5°C (aus Petrolether) an. **6o** stimmte mit dem unten beschriebenen Produkt der unabhängigen Synthese überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 3070, 3000, 2950, 2830 (CH), 1737 (Ester-C=O), 1693 (Keton-C=O), 1591, 1542 (C=C), 1258 (CO), 760, 710, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1469, 1370, 1230,

1195, 1170, 1127 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.38$ (s, CH_3), 6.22, 6.03 (2s, 2 OCH_3), 2.50 (s, C_6H_5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (302.3) Ber. C 59.60 H 4.67 N 9.27

Gef. C 59.70 H 4.64 N 9.45

Molmasse 306 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

Unabhängige Synthese von 6o: a) 3-Acetyl-1-phenyl- Δ^2 -4r,5t-pyrazolindicarbonsäure-dimethylester (**11**): Die Mischung aus 0.593 g (3.02 mmol) Brenztraubensäure-phenylhydrazidchlorid⁴¹), 0.860 g (5.97 mmol) Fumarsäure-dimethylester, 5.0 ml Benzol und 1.0 ml Triethylamin kochte man 5 h unter Rückfluß, saugte vom ausgeschiedenen Triethylammoniumchlorid ab und engte i. Vak. ein. Nach Absublimation des überschüssigen Fumaresters bei 100°C (Bad)/1.5 Torr destillierte bei 140–210°C (Bad)/1.5 Torr 0.896 g (98%) gelbes, glasig erstarrendes, in Lösung stark fluoreszierendes Öl, das aus Methanol zu hellgelben Kristallen mit Schmp. 93.5–94.5°C umgelöst wurde.

IR (KBr): 2950 (CH), 1755, 1742 (Ester-C=O), 1665 (Keton-C=O), 1598, 1545 (C=C), 1495 (konjug. C=N), 1287, 1225, 1145 (CO), 753, 698 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 241 (4.05), 289 (3.41), 299 (3.41), 361 nm (4.27). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.53$ (s, CH_3), 6.32 (s, 2 OCH_3), 5.58, 4.80 (AB, $J = 5.50$ Hz, Pyrazolin-4-H-, 5-H), 3.22–2.46 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (304.3) Ber. C 59.21 H 5.30 N 9.21

Gef. C 59.47 H 5.26 N 9.16

Molmasse 308 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

b) **6o**: 0.448 g (1.47 mmol) obiges Pyrazolin **11** erhitzte man mit 1.46 g *p*-Chloranil in 10 ml Xylol 60 h unter Rückfluß, verdünnte mit Essigester, schüttelte mit 2 N NaOH sowie Wasser aus und unterwarf den Eindampfdruckstand einer präp. DC (achtmal entwickelt). Die obere Zone enthielt 86.0 mg unverändertes Pyrazolin **11**, und die untere Zone lieferte 0.299 g (83%) farblose Nadeln mit Schmp. 97.5–98.5°C (aus Methanol).

Photocycloadditionen von Sydnonen an Alkene

exo-3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1,3-diphenyl-4,7-methano-1H-indazol (**9a**): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰, 8.00 g (85.1 mmol) Norbornen, 86 ml Benzol; 23 h belichtet. Nach präp. DC-Reinigung erhielt man aus Ethanol insgesamt 0.750 g (62%) **9a** mit Schmp. 169.5–170.5°C (Lit.⁸⁾ 171–172°C), übereinstimmend mit einem aus Benzophenylhydrazidchlorid nach Lit.⁸⁾ unabhängig bereitetem Präparat (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

5-Methyl-1,3-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-carbonsäure-methylester (**9b**): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰, 20 ml Methacrylsäure-methylester, 100 ml Benzol; 17 h belichtet. Destillation des Rückstands bei 160–210°C (Bad)/0.003 Torr ergab 0.983 g orangefarbenes, glasig erstarrendes Öl, dessen präp. DC-Trennung 80 mg **1a** und 0.635 g (56%) **9b**, gelbe Kristallnadeln mit Schmp. 76.5–78.5°C (aus Methanol; Lit.¹²⁾ 81–82.5°C), lieferte. **9b** stimmte mit einer authent. Probe¹²⁾ überein (Misch.-Schmp. 77–79.5°C, IR-Vergleich).

Aus einer schwachen Zone oberhalb der Startlinie ließen sich 10.4 mg (1.4%) 2-Phenylbenzimidazol (**12**), farblose, glänzende Nadeln, Schmp. 292–294°C (aus Benzol; Lit.⁴²⁾ 294°C), isolieren. – IR (KBr): 3100–2300 (NH assoziiert), 1589 (C=C), 742, 735, 700, 683 cm^{-1} (C_6H_5 - und *o*-disubst. C_6H_4 -Wagging); starke Banden bei 1461, 1444, 1410 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 194$ (100%, M^+), 193 (22), 97 (13, M^{2+}).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (194.2) Ber. C 80.39 H 5.19 Gef. C 80.60 H 5.07

1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-4r,5c-dicarbonsäure-dimethylester (**9c**) und *1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-4r,5t-dicarbonsäure-dimethylester* (**9d**): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰, 10.0 ml (80 mmol) Maleinsäure-dimethylester, 20 ml Methylenchlorid; 45 h belichtet. Der bei 100°C (Bad) i. Hochvak. erhaltene Eindampfdruckstand lieferte nach DC-Trennung 79.0 mg **1a** und 0.602 g (46%) einer 22:78-Iso-

merenmischung aus **9c** und **9d** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse in Benzol), die durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol in die Reinkomponenten aufgetrennt wurde. **9c** fiel als hellgelbe Nadeln mit Schmp. 143,5–145,5°C (Lit.⁸⁾ 141–143°C) an, während **9d** in blaßgelben, glänzenden Blättchen mit Schmp. 148–149°C (Lit.⁸⁾ 149,5–151°C) kristallisierte. Beide Produkte stimmten mit authent. Proben⁸⁾ überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

5-Isopropenyl-5-methyl-1,3-diphenyl-2-pyrazolin (9e)

a) 0.800 g (3.36 mmol) **1a**²⁰⁾, 5.0 ml (44 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 30 ml Methylenchlorid; 20 h belichtet. Nach Einengen der gelbbraunen, fluoreszierenden Lösung nahm man in 5 ml Benzol auf, saugte von 0.300 g **1a** ab und unterwarf den Eindampfrückstand einer präp. DC. Neben weiteren 60.5 mg **1a** lieferte die einzige starke Zone aus Ethanol 0.241 g (47%) gelbe Nadeln mit Schmp. 105–106.5°C, übereinstimmend mit dem unter d) beschriebenen Produkt der unabhängigen Synthese (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

b) 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 15.0 ml (132 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 235 ml Methylenchlorid belichtete man 50 min bei 17°C im Normag-Fallfilm-Photoreaktor und chromatographierte den Eindampfrückstand an Kieselgel mit Benzol, bis das Eluat keine Fluoreszenz mehr zeigte. Der Elutionsrückstand lieferte aus Ethanol 0.734 g (78%) hellgelbes **9e** mit Schmp. 106–106.5°C. Die restliche Substanz auf der Säule eluierte man mit Essigester, vereinigte mit der Mutterlauge und unterwarf den Eindampfrückstand einer DC; neben 0.186 g **1a** isolierte man 5.0 g (1%) 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**13**) mit Schmp. 119.5–121°C (aus Methanol), übereinstimmend mit einem aus Benziloxim-phenylhydrazon nach Lit.⁴³⁾ synthetisierten Präparat (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Photoumsatz 81%.

c) Analog b) in 275 ml Methylenchlorid bei –40°C erhielt man 0.375 g **1a**, 0.413 g (57%) **9e** und 4.0 mg (1%) **13**. Photoumsatz 63%.

d) Die Lösung aus 2.50 g (10.9 mmol) Benzphenylhydrazidchlorid⁸⁾, 2.50 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 14 ml absol. Benzol und 2.50 ml Triethylamin kochte man 15 h unter Magnetrührung am Rückflußkühler, saugte vom abgeschiedenen Triethylammoniumchlorid ab, wusch mit heißem Benzol nach und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Ethanol zu 2.23 g (75%) **9e**, blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 106–106.5°C um. Beim Arbeiten in überschüssigem Dien als Solvens stieg die Ausbeute auf 95%.

IR (KBr): 3080, 3055, 2970, 2910 (CH), 1640 (C=C), 1598, 1587, 1555 (aromat. C=C), 898 (=CH₂-Wagging), 758, 743, 688 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1445, 1380, 1371, 1310, 1290, 1060 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (4.14), 310 (sh, 3.85), 358 nm (4.31). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): τ = 8.45 (s, 5-CH₃), 8.17 (s mit Feinstruktur durch Allylkopplung, X₃-Teil von ABX₃, CH₂=C–CH₃), 6.95, 6.71 (AB, J_{AB} = 17 Hz, 2 Pyrazolin-4-H), 5.03–4.77 (m, AB-Teil von ABX₃, J_{AB} nicht erkennbar, CH₂=C–CH₃), 3.29–2.13 (m, 2 C₆H₅).

C₁₉H₂₀N₂ (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.14

Gef. C 82.77 H 7.29 N 10.13

Molmasse 275 (dampfdruckosmetr. in Benzol)

exo-3-Acetyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1-phenyl-4,7-methano-1H-indazol (10): 0.612 g (3.00 mmol) **1g**⁴⁰⁾, 3.00 g (31.9 mmol) Norbornen, 35 ml Benzol; 86 h belichtet. Präp. DC-Trennung erbrachte 0.367 g **1g** und aus der oberen Zone 99.0 mg (28%) **10**, tiefgelbe Nadeln mit Schmp. 117–118°C (aus Petrolether; Lit.¹⁴⁾ 119.5–121°C), übereinstimmend mit authent. Material¹⁴⁾.

1,3-Diphenyl-1,3a,4,6a-tetrahydro-cis-cyclopenta[c]pyrazol (15) und 3a,4,4a,7a,8,8a-Hexahydro-1,3-diphenyl-4,8-methano-1H-indeno[5,6-c]pyrazol (16): a) Die Lösung aus 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 11.0 ml (133 mmol) Cyclopentadien und 238 ml Methylenchlorid belichtete man 50 min bei 17°C im Normag-Fallfilm-Photoreaktor und engte die orangefarbene, blau fluoreszierende Lösung ein. Durch Kristallisation aus Ethanol trennte man von 0.319 g **15** als blaßgelbe Blättchen

mit Schmp. 183–184°C ab. Präp. DC des Mutterlaugenrückstands mit Petrolether/10% Ether lieferte aus der unteren Zone 0.118 g **1a** und weitere 0.273 g (insgesamt 62%) **15**. Das Substanzgemisch der obersten Zone ließ sich durch erneute DC mit Petrolether/5% Ether in 20.0 mg (3.6%) **13** mit Schmp. 120.5–121°C (aus Methanol) und 15.5 mg (1.3%) **16** mit Schmp. 175–176°C (aus Methanol) trennen. **15** stimmt mit dem Produkt einer unabhängigen Synthese⁸⁾, **16** mit authent. Material⁸⁾ überein (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

b) Ein Ansatz analog a) in 278 ml Methylenchlorid bei –40°C erbrachte 0.111 g **1a**, 0.212 g (22%) **15**, 11.0 mg (0.9%) **16** und 28.0 mg (5%) **13**.

Pyrazole aus Sydnonen und Alkenen

1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-5-carbonsäure-methylester (9f) und 6c: 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 8.50 ml (94 mmol) Acrylsäure-methylester, 100 ml Benzol; 15 h belichtet. Durch DC trennte man von 86.0 mg **1a** und 8.9 mg (1.1%) **12**, Schmp. 291–293°C, übereinstimmend mit dem oben erhaltenen Produkt, ab. Hochvak.-Destillation der Hauptzone bei 180–200°C (Bad)/0.003 Torr lieferte 0.646 g gelbes, kristallin erstarrendes Gemisch aus **9f** und **6c** (¹H-NMR), dessen Trennung nicht gelang. Zur Vervollständigung der Oxidation löste man in Chloroform, leitete mehrere h einen schwachen Sauerstoffstrom durch die Lösung, engte ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol zu 0.483 g (46%) **6c**, farblose Nadeln, Schmp. 110.5–111.5°C, um. **6c** stimmte mit dem oben beschriebenen PME-Addukt überein.

1,3-Diphenylpyrazol (8c)

a) 0.900 g (3.78 mmol) **1a**²⁰⁾, 18.0 ml (190 mmol) Ethylvinylether, 90 ml Benzol; 25 h belichtet. Nach Einengen der orangebraunen, blau fluoreszierenden Lösung i. Vak. zeigte der Rückstand im ¹H-NMR-Spektrum keine Pyrazolin-Wasserstoffe. Die präp. DC ergab 0.575 g (69%) **8c**, farblose, glänzende Nadeln mit Schmp. 84–84.5°C (aus Petrolether), übereinstimmend mit den oben und unten erhaltenen Materialien.

b) Ein gleicher Ansatz wie unter a), jedoch in entgaster Duranampulle mit blauem Licht ($\lambda \approx 400$ nm) ausgeführt (66 h), lieferte 0.684 g (82%) **8c**.

c) 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 20 ml Ethylvinylether, 20 ml Aceton und 80 ml Benzol wurden im Duranrohr entgast und 19.5 h extern mit dem 450-W-Hanovia-Quecksilbermitteldruckbrenner (Duran-Filter) bestrahlt: 75% **8c**.

d) 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰⁾, 20.0 ml (150 mmol) n-Butylvinylether, 100 ml Benzol; 15 h belichtet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Eindampfrückstands bot keinen Hinweis für Pyrazolin-Protonen. DC erbrachte neben 0.121 g **1a** nur 0.519 g (64%) **8c** mit Schmp. 82–84°C.

Luftoxidation des Pyrazolins 9e

5-Isopropenyl-5-methyl-1,3-diphenyl-2-pyrazolin-4-ol (17) und 5-Isopropenyl-4-methyl-1,3-diphenylpyrazol (18)

a) Durch die Suspension aus 1.00 g (3.62 mmol) **9e**, 150 ml Benzol, 0.50 ml Wasser und 40 g Kieselgel (Woelm, zur SC) leitete man unter Rühren 4 h einen lebhaften, benzolgesättigten Sauerstoffstrom, eluierte das Kieselgel mit Essigester und unterwarf den Eindampfrückstand einer präp. DC mit Petrolether/30% Ether: 0.369 g (35%) **17**, gelbes, in Lösung blau fluoreszierendes Glas, das zur Analyse bei 145–160°C (Bad)/0.002 Torr destilliert wurde. Dabei trat jedoch partielle Dehydratisierung zu **18** auf. Eine zweite Zone ergab 0.435 g (44%) **18** als farblose, derbe Nadeln mit Schmp. 101–101.5°C (aus Methanol).

b) 3.00 g (10.9 mmol) **9e** trug man zur Erreichung einer möglichst guten Verteilung in drei übereinander liegenden Startlinien auf neue DC-Platten auf, entwickelte in Petrolether/30% Ether und ließ nach dem Trocknen das Fließmittel noch zweimal in Gegenrichtung laufen. Nach präp. DC-Trennung des eluierten Substanzgemisches erhielt man 1.62 g (51%) glasiges **17** und 0.960 g

(32%) kristallisiertes **18**, Schmp. 101–101.5°C (aus Methanol). **18** tritt in einer zweiten Kristallmodifikation mit Schmp. 104.5–105.5°C auf, IR-identisch mit der tieferschmelzenden Form.

c) *Parallelversuche*: Mehrstündiges Durchleiten von Sauerstoff durch eine **9e**-Lösung veränderte die Substanz ebensowenig wie SC an Kieselgel.

17: IR (CH₂Cl₂): 3575 (OH), 3060, 3030, 2970 (CH), 1640 (C=C), 1595, 1550, 1493 (aromat. C=C, konj. C=N), 1120 cm⁻¹ (CO). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 241, 357 nm (>4). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.57 (s, CH₃), 8.30 (s mit Feinstruktur durch Allylkopplung, X₃-Teil von ABX₃, CH₂=C–CH₃), 7.32 (breit, OH), 5.06 (mc, AB-Teil von ABX₃, J_{AB} nicht erkennbar, CH₂=C–CH₃), 4.98 (s, Pyrazolin-4-H), 3.35–2.03 (m, 2 C₆H₅). – MS (70 eV): m/e = 292 (23%, M⁺), 274 (100), 273 (75), 259 (72), 118 (27), 91 (39), 77 (78), 51 (32).

C₁₉H₂₀N₂O (292.4) Ber. C 78.05 H 6.90 N 9.58 Gef. C 79.69 H 6.78 N 9.71

18: IR (KBr): 3090, 3060, 2980, 2960, 2945, 2910 (CH), 1636 (C=C), 1592, 1547 (aromat. C=C), 901 (=CH₂-Wagging), 785, 779, 765, 745 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 240 (4.18), 272 nm (4.27). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.08 (s mit Feinstruktur durch Allylkopplung, X₃-Teil von ABX₃, CH₂=C–CH₃), 7.70 (s, CH₃), 4.97, 4.68 (2 mc, AB-Teil von ABX₃, CH₂=C–CH₃), 2.78–2.11 (m, 2 C₆H₅). – MS (70 eV): m/e = 274 (100%, M⁺), 273 (75), 259 (55), 77 (33).

C₁₉H₁₈N₂ (274.4) Ber. C 83.18 H 6.61 N 10.21 Gef. C 83.14 H 6.44 N 10.16

Überführung von 17 in 18: Die Lösung aus 1.00 g (3.43 mmol) **17**, einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure und 50 ml Benzol kochte man 2 h unter Rückfluß, filtrierte über wenig basisches Aluminiumoxid, wusch mit Benzol/5% Essigester nach, engte i. Vak. ein und kristallisierte aus Methanol um: 0.800 g (85%) **18** mit Roh-Schmp. 97–99°C; Rein-Schmp. 100.5–101°C, identisch mit obigem Produkt.

Überführung von 17 in 5-Isopropenyl-5-methyl-1,3-diphenyl-2-pyrazolin-4-on (20): Analog Lit.⁴⁴ oxidierte man 0.460 g (1.58 mmol) frisch chromatographiertes **17** mit 0.308 g (3.08 mmol) Chrom(VI)-oxid in 3.25 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid 21 h bei Raumtemp., arbeitete über die wäßrige Phase auf und unterwarf das Gemisch einer DC mit Petrolether/30% Ether. Neben 0.223 g **17** erhielt man 0.133 g (57%) **20**, das i. Hochvak. bei 143–148°C (Bad)/0.001 Torr als gelbes, viskoses Öl destillierte.

IR (CCl₄): 3090, 3060, 3020, 2970, 2920 (CH), 1714 (C=O), 1640 (C=C), 1597, 1575, 1491 (C=C, C=N), 900 (=CH₂-Wagging), 689 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 252 (4.12), 260 (4.11), 281 (4.24), 427 nm (4.20). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.42 (s, breit, CH₂=C–CH₃ und 5-CH₃), 4.75 (mc, CH₂=C–CH₃), 3.10–2.38 (m, 8 aromat. H), 1.90–1.63 (m, 2 aromat. H). – MS (70 eV): m/e = 290 (100%, M⁺), 159 (22), 158 (19), 144 (36), 118 (36), 103 (23), 91 (25), 77 (44).

C₁₉H₁₈N₂O (290.4) Ber. C 78.59 H 6.25 N 9.65 Gef. C 78.57 H 6.27 N 9.71

Überführung von 18 in 5-Isopropyl-4-methyl-1,3-diphenylpyrazol (19): 0.274 g (1.00 mmol) **18** hydrierte man mit 49 mg 10proz. Palladium/Aktivkohle in 15 ml Methanol bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme, filtrierte und engte ein: 0.275 g (100%) farbloses, kristallisierendes Öl mit Schmp. 65.5–67°C; Schmp. 66.5–67.5°C (aus verd. Methanol). **19** existiert in einer zweiten, bei 99.5–100.5°C schmelzenden Form, die sich IR-spektroskopisch von der tiefschmelzenden Modifikation nicht unterscheidet.

IR (KBr): 3065, 3040, 3020, 2970, 2960, 2920, 2860 (CH), 1592, 1550, 1502, 1492 (C=C), 772, 763, 731, 697, 691 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 264 nm (4.23). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.74 (d, J = 7.0 Hz, (CH₃)₂CH), 7.72 (s, 4-CH₃), 6.87 (sept, J = 7.0 Hz, (CH₃)₂CH), 2.85–2.28 (m, 2 C₆H₅). – MS (70 eV): m/e = 276 (39%, M⁺), 261 (100), 118 (14), 77 (67).

C₁₉H₂₀N₂ (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.14 Gef. C 82.87 H 7.21 N 9.98

Überführung von **18** in 4,5-Dihydro-3,4-dimethyl-2-phenylpyrazolo[1,5-a]chinolin (**24**): Die Lösung aus 0.282 g (1.03 mmol) **18** in 50 ml Benzol belichtete man 5 h im Rayonet-Reaktor mit 8 Rul-2537-Å-Lampen, engte die hellgelbe Lösung i. Vak. ein und trennte den Rückstand durch DC mit Petrol-ether/30% Ether in 10 mg einer nicht näher untersuchten Komponente und 0.233 g (83%) **24**, gelbstichiges Glas. Zur Analyse wurde bei 160–168°C (Bad)/0.001 Torr ohne Veränderung der Substanz destilliert.

IR (Film): 3055, 2950, 2920, 2890, 2860, 2825 (CH), 1595, 1567, 1498 (C=C), 770, 758, 729, 693 cm^{-1} (C_6H_5 - und *o*-disubst. C_6H_4 -Wagging); starke Banden bei 1478, 1373 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 280 (4.30), 298 nm (4.28). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.85 (d, X_3 -Teil von ABCX_3 , J = 6.5 Hz, 4- CH_3), 7.73 (s, 3- CH_3), 7.42–6.60 (m, ABC-Teil von ABCX_3 , 4-H, 5- H_2), 2.92–2.38 (m, 8 arom. H), 2.18–1.99 (m, 1 arom. H). – MS (70 eV): m/e = 274 (59%, M^+), 259 (100), 137 (12), 77 (30).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (274.4) Ber. C 83.18 H 6.61 N 10.21 Gef. C 83.37 H 6.73 N 10.25

Addition an Kohlenstoffdisulfid

3,5-Diphenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-thion (**25**) und 3,3',5,5'-Tetraphenyl-2,2'-spirobi-(Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin) (**26**): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**²⁰, 15.0 ml Kohlenstoffdisulfid, 15 ml Methylchlorid; 6 h belichtet. Der Rückstand der tiefroten Belichtungslösung lieferte nach präp. DC-Trennung 0.704 g **1a**, 11.0 mg (3.3%) **25**, hellockerfarbene Nadeln mit Schmp. 151–152°C (aus Ethanol), sowie 50.4 mg (8.7%) **26** mit Schmp. 146–147.5°C (aus Ethanol; Lit.⁹) 148.5–149.5°C). Aus zwei roten und einer tiefgelben Zone ließen sich keine definierten Substanzen isolieren. **25** stimmte mit dem Produkt einer unabhängigen Synthese⁴⁵, **26** mit einer authent. Probe⁹ überein (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

Literatur

- ¹) Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt und F. Reiter, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2749.
- ²) Auszug aus der Dissertation F. Reiter, Univ. München 1977.
- ³) H. Gotthardt und F. Reiter, *Chem. Ber.* **112**, 1193 (1979), vorstehend.
- ⁴) C. H. Krauch, J. Kuhls und H.-J. Piek, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4043.
- ⁵) J. C. Earl und A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899.
- ⁶) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963); *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- ⁷) R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, *Chem. Ber.* **94**, 2503 (1961).
- ⁸) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, *Tetrahedron* **17**, 3 (1962).
- ⁹) R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 169 (1962).
- ¹⁰) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, *Chem. Ber.* **100**, 60 (1967).
- ¹¹) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, *Chem. Ber.* **100**, 1593 (1967).
- ¹²) R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, *Chem. Ber.* **100**, 1786 (1967).
- ¹³) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.* **100**, 2192 (1967).
- ¹⁴) R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer und G. Wallbillich, *Monatsh. Chem.* **98**, 1618 (1967).
- ¹⁵) J. Sauer und K. K. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 325.
- ¹⁶) C. S. Angadiyavar und M. V. George, *J. Org. Chem.* **36**, 1589 (1971).
- ¹⁷) Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1667 (1971).
- ¹⁸) M. Märky, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1275 (1971).
- ¹⁹) B.-M. Neumann, H.-G. Henning, D. Gloyna und J. Sauer, *J. Prakt. Chem.* **320**, 81 (1978).
- ²⁰) W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307; **1950**, 1542.
- ²¹) R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, *Chem. Ber.* **101**, 536 (1968).
- ²²) R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **101**, 829 (1968).
- ²³) H. Gotthardt und F. Reiter, *Chem. Ber.* **112**, im Druck.
- ²⁴) O. Neunhoffer und D. Rosahl, *Chem. Ber.* **86**, 226 (1953).

- ²⁵⁾ H. Strähle, W. Seitz und H. Güsten, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 288 (1976).
- ²⁶⁾ R. Fusco und C. H. Jarboe in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 22, Interscience Publ., New York, London 1967.
- ²⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- ²⁸⁾ K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7301 (1973).
- ²⁹⁾ K. N. Houk, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).
- ³⁰⁾ J. Bastide und O. Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2294.
- ³¹⁾ R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 540 (1977), S. 549.
- ³²⁾ K. v. Auwers und H. Mauss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 611 (1926).
- ³³⁾ R. Baumes, R. Jacquier und G. Tarrago, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 2547.
- ³⁴⁾ C. J. Thoman und D. J. Voaden, Org. Synth., Coll. Vol. V, 962 (1973).
- ³⁵⁾ L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **295**, 301 (1897).
- ³⁶⁾ E. Benary und M. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2157 (1921).
- ³⁷⁾ K. v. Auwers und H. Stuhlmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1043 (1926).
- ³⁸⁾ Takeda Chemical Industries, Ltd. (Erf. K. Masuda und T. Okutani), Jpn. Pat. 7020902 (15. Juli 1970) [Chem. Abstr. **73**, 87927m (1970)]; Tetrahedron **30**, 409 (1974).
- ³⁹⁾ H. Gotthardt und F. Reiter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- ⁴⁰⁾ H.-J. Tien und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2944 (1972).
- ⁴¹⁾ P. W. Neber und H. Wörner, Liebigs Ann. Chem. **526**, 173 (1936).
- ⁴²⁾ C. Gastaldi und F. Cherchi, Gazz. Chim. Ital. **43** I, 299 (1913).
- ⁴³⁾ K. v. Auwers und M. Siegfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 788 (1893).
- ⁴⁴⁾ G. Cardillo, M. Orena und S. Sandri, Synthesis **1976**, 394.
- ⁴⁵⁾ R. Fusco und C. Musante, Gazz. Chim. Ital. **68**, 665 (1938).