

Photochromie einfacher 1,8a-Dihydroindolizine bzw. 1,8a-Dihydro-5-azaindolizine^{1a)}

Carmen Dorweiler^a, Martin Holderbaum^a, Thomas Münzmay^a, Peter Spang^a, Heinz Dürr^{*a}, Carl Krüger^b und Eleonore Raabe^b

Fachbereich 13.2, Organische Chemie, Universität des Saarlandes^a, D-6600 Saarbrücken

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 2. November 1987

In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese neuer photochromer 1,8a-Dihydroindolizine (DHI) bzw. 1,8a-Dihydro-5-azaindolizine **19** und Betaine **18** sowie über die Darstellung der als Vorstufen benötigten 3,3-Diaryl-3*H*-pyrazole **13** bzw. der Cyclopropene **15**. Die Struktur der Betaine **18** wird durch die Kristallstrukturanalyse von **18I** erstmals eindeutig gesichert. Im letzten Teil wird eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung der UV-spektroskopisch bestimmten Cyclisierungsgeschwindigkeiten mit Hammett-Parametern vorgenommen und Studien zum Mechanismus des thermischen Ringschlusses **18**→**19** durch MINDO/3-Rechnungen an einem Modellsystem beschrieben.

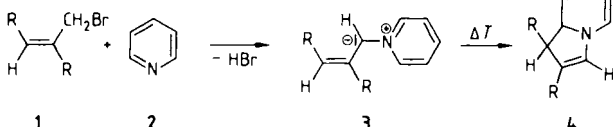
Photochrome Systeme haben in der letzten Zeit in Folge vielfältiger Anwendungsmöglichkeiten zunehmendes Interesse erlangt^{1b)}. Die Synthese einer neuartigen Klasse photochromer Moleküle auf der Basis von Spiro-1,8a-dihydroindolizinen (DHI) **10** wurde in mehreren Arbeiten beschrieben²⁻⁵⁾. Eine wesentliche Vereinfachung der neuen photochromen Systeme, d. h. der Wegfall der Spiro-Klammer, stand noch aus.

In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese einfacher 1,8a-Dihydroindolizine und 1,8a-Dihydro-5-azaindolizine sowie deren photochrome Eigenschaften.

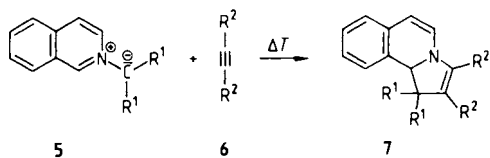
1. Synthese von 1,8a-Dihydroindolizinen **4**

Die erstmalige Darstellung der bis dahin als instabil geltenden 1,8a-Dihydroindolizine **4** (DHI) gelang 1972 Pohjala durch 1,5-Cyclisierung eines Pyridinium-Ylids **3** zum Dihydroindolizin **4**⁶⁾.

Schema 1



Schema 2



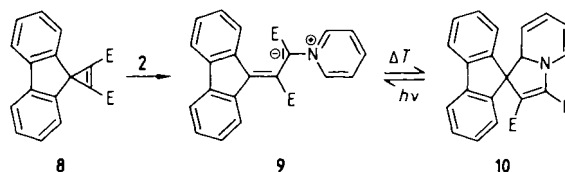
Photochromism of Simple 1,8a-Dihydroindolizines and 1,8a-Dihydro-5-azaindolizines^{1a)}

In this paper we report on the synthesis of new photochromic 1,8a-dihydroindolizines and 1,8a-dihydro-5-azaindolizines **19** and betaines **18** as well as their precursors 3,3-diphenyl-3*H*-pyrazoles **13** and cyclopropenes **15**. The structures of the betaines **18** are proved for the first time by X-ray analysis of **18I**. The last part of this paper deals with Hammett correlations of the rate constant of the 1,5-electrocyclisation and MINDO/3 calculations of the thermal ring closure **18**→**19**.

Eine weitere Methode, die Umsetzung elektronenarmer Acetylene **6** mit Isochinolinium-Yliden **5**, beschrieben 1975 Basketter und Plunkett⁷⁾. Bei geeigneter Substituentenwahl entstanden in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition die zu den 1,8a-Dihydroindolizinen **4** analogen 1,10b-Dihydropyrrolo-[2,1-*a*]isochinoline **7**.

Hauck und Dürr erhielten durch die Umsetzung von elektronenarmen Spirocyclopropenen **8** mit Azinen **2** die ersten photochromen 1,8a-Dihydroindolizine (DHI) **10**²⁾.

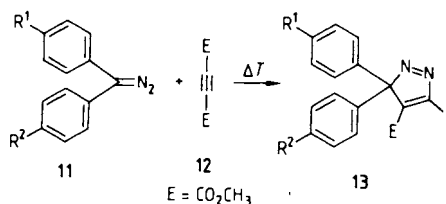
Schema 3



2. Darstellung der 3,3-Diaryl-3*H*-pyrazole **13**

Die als Vorstufen benötigten 3*H*-Pyrazole **13** wurden nach der üblichen Methode durch Umsetzung der entsprechenden Diaryldiazomethane **11**⁸⁾ mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADME) **12** synthetisiert⁹⁾. Die Reaktion von **11** mit **12** erfolgte in Ether bei Raumtemperatur.

Schema 4



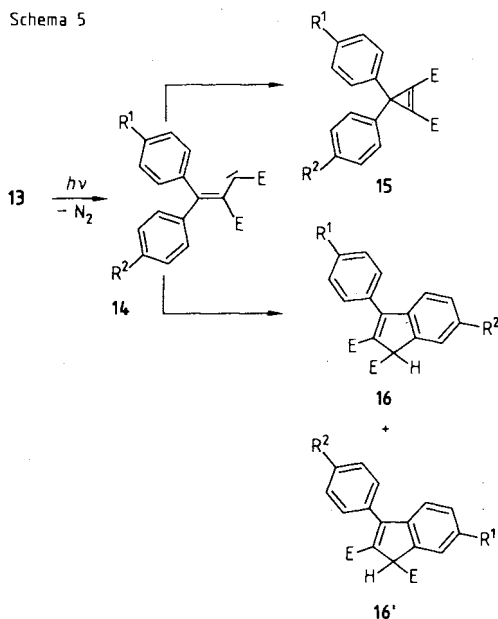
Die gelben 3*H*-Pyrazole **13** (vgl. Tab. 7 im Exp. Teil) kristallisierten beim Einengen aus Ether aus.

Ihre Konstitution wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische Daten und CHN-Analysen abgesichert (Tab. 7 und 8).

3. Photolyse der 3*H*-Pyrazole **13**

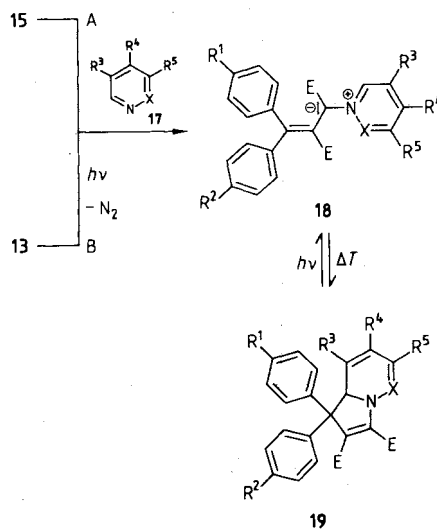
Die Photolyse der Diarylpyrazole **13** wurde nach der in Lit.¹⁰⁾ beschriebenen Methode in trockenem Ether mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (125 W) durchgeführt. Aus Ether kristallisierten neben den hellgelben Cyclopropenen **15** (20–30%) farblose, kristalline Produkte (70%), bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um die Indenderivate **16** bzw. **16'** handelte. Die Trennung beider Produkte gelang durch fraktionierende Kristallisation oder mechanisches Auslesen. Bei der Photolyse des 3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-3*H*-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylesters (**13g**)¹¹⁾ konnte nur das entsprechende Indenderivat **16g** isoliert werden, welches sich unter den Photolysebedingungen als photostabil erwies.

Schema 5



penroute“ A oder nach der von Groß und Dürr¹²⁾ ausgearbeiteten „Pyrazolroute“ B dargestellt.

Schema 6



18/19	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Ausb. (%)	Synthese-weg
a ⁹⁾	H	H	Benzo	H	H	CH	52	A
b	Cl	Cl	Benzo	H	H	CH	37	B
c	H	Cl	Benzo	H	H	CH	10	B
d	H	Br	Benzo	H	H	CH	20	B
e	H	CH ₃	Benzo	H	H	CH	80	A
f	H	OCH ₃	Benzo	H	H	CH	8	B
g	H	H	Benzo	H	H	N	39	A
h	Cl	Cl	Benzo	H	H	N	31	A
i	H	Cl	Benzo	H	H	N	9	B
j	H	Br	Benzo	H	H	N	62	A
k	H	CH ₃	Benzo	H	H	N	46	A
l	H	H	H	H	H	N	58	A
m	Cl	Cl	H	H	H	N	68	A
n	CH ₃	CH ₃	H	H	H	N	51	A
o	H	Cl	H	H	H	N	32	A
p	H	Br	H	H	H	N	17	A
q	H	CH ₃	H	H	H	N	42	A
r	H	NO ₂	H	H	H	N	36	A
s	H	H	Benzo		Benzo[c]		23	A
t	Cl	Cl	Benzo		Benzo[c]		22	A
u	CH ₃	CH ₃	Benzo		Benzo[c]		20	A

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Banden der Cyclopropene **15** sowie das Produktverhältnis **15:16,16'**

15	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Schmp. [C]	(C=C) [cm ⁻¹]	15:16,16' ^{a)}
a ⁷⁾	H	H	30	80	1845	70:30
b	Cl	Cl	33	122	1845	62:38
c ⁷⁾	CH ₃	CH ₃	27	130	1835	70:30
d	H	Cl	31	100	1845	58:42
e	H	Br	27	115	1845	47:53
f	H	CH ₃	28	96	1830	68:32
g	H	OCH ₃	0	—	—	—
h	H	NO ₂	48	130	1850	30:70

a) NMR-spektroskopisch bestimmt.

4. Darstellung der photochromen Dihydroindolizine **19**

Die photochromen Verbindungen **19** wurden entweder nach der von Hauck und Dürr^{2,3)} beschriebenen „Cyclopro-

Die Umsetzung der bi- und tricyclischen Heteroaromaten Isochinolin, Phthalazin und Phenanthridin sowohl nach Weg A als auch nach Weg B führte primär zu den tieffarbigem Betainen **18**. Die 1,5-Elektrocyclisierung zu den hellgelben DHI und Aza-DHI **19** verlief bei Weg A schneller als die Additionsreaktion **15** + **17**, so daß die Betaine **18** nicht isoliert werden konnten. Bei der Photolyse der Pyrazole **13** in 1–2proz. etherischen Lösungen der Heterocyclen (Weg B) erfolgte die Addition der intermediär gebildeten Vinylcarbene **14** bzw. Cyclopropene **15** schneller als bei Weg A, jedoch gestaltete sich die Aufarbeitung der Produkte **19** durch die ebenfalls anfallenden Indenderivate **16** bzw. **16'** schwieriger. Die Aufarbeitung erfolgte entweder durch Säulenchromatographie oder fraktionierende Kristallisation der Reaktionsgemische. Die Reaktion des monocyclischen Diazins Pyridazin mit Cyclopropenen **15** blieb dagegen auf der Stufe der Diphenylbetaine **18** stehen.

Die orangen oder violetten Betaine **18l**–**r** zeigten bei Raumtemperatur geringe Cyclisierungstendenz. Die Cyclisierung gelang erst bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C.

In Schema 6 sind die nach Weg A und B synthetisierten DHI **19** oder Betaine **18** zusammengestellt.

5. Struktur und Bindungsverhältnisse der Betaine 18 und der DHI 19

Die Konstitution der DHI **19** kann als ausreichend gesichert gelten¹³⁾. Dagegen ist über Struktur und Bindungsverhältnisse der Betaine **18** bisher relativ wenig bekannt. Eine Kristallstrukturanalyse des Betains **18l**, deren experimentelle Daten in Tab. 2–4 wiedergegeben sind, erlaubte jedoch eine eindeutige Klärung.

Wie Abb. 1 zeigt, liegt in **18l** zwischen C1 und C2 eine Doppelbindung vor. Der C1/C2-Abstand von 1.351(3) Å ist

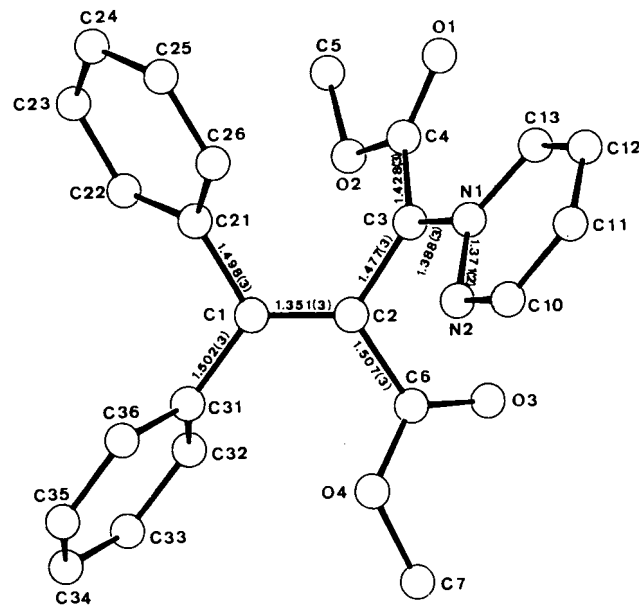


Abb. 1. Molekülstruktur von **18l** im Kristall

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **18l***)

Formel C₂₃H₂₀N₂O₄, Molmasse 388.4
 Kristallgröße 0.18 × 0.58 × 0.43 mm, Farbe gelbbraun
 $a = 7.128(2)$, $b = 10.037(2)$, $c = 15.485(5)$ Å;
 $\alpha = 72.55(2)^\circ$, $\beta = 83.82(2)^\circ$, $\gamma = 70.53(2)^\circ$
 $V = 996.4 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc.}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2),
 $Z = 2$
 $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{ Graphitmonochromator}) = 0.84 \text{ cm}^{-1}$,
 $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $F_{000} = 408$
 Gemessene Reflexe 8712 ($\pm h \pm k + l$), gemittelt zu 8680,
 $R_{\text{ave}} = 0.043$
 Beobachtete Reflexe 3660 ($I \geq 2\sigma(I)$), verfeinerte Parameter 262
 $R = 0.057$, $R_w = 0.055$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$), Restelektronendichte
 0.28 e \AA^{-3}

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52953, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in Grad

O1	-	C4	1.218(3)		
O2	-	C4	1.366(3)		
O2	-	C5	1.428(3)		
O3	-	C6	1.203(3)		
O4	-	C6	1.333(2)		
O4	-	C7	1.449(3)		
N1	-	N2	1.371(2)		
N1	-	C3	1.388(3)		
C1	-	C2	1.351(3)		
C1	-	C21	1.498(3)		
C1	-	C31	1.502(3)		
C2	-	C3	1.477(3)		
C2	-	C6	1.507(3)		
C3	-	C4	1.428(3)		
C5	-	O2	-	C4	115.5(2)
C7	-	O4	-	C6	116.6(2)
C13	-	N1	-	C3	125.2(2)
C13	-	N1	-	N2	120.5(2)
C3	-	N1	-	N2	114.3(2)
C10	-	N2	-	N1	116.8(2)
C31	-	C1	-	C21	113.9(2)
C31	-	C1	-	C2	125.1(2)
C21	-	C1	-	C2	120.9(2)
C6	-	C2	-	C3	114.3(2)
C6	-	C2	-	C1	122.8(2)
C3	-	C2	-	C1	122.6(2)
C4	-	C3	-	C2	123.4(2)
C4	-	C3	-	N1	120.0(2)
C2	-	C3	-	N1	116.4(2)
C3	-	C4	-	O2	111.4(2)
C3	-	C4	-	O1	128.1(2)
O2	-	C4	-	O1	120.4(2)
C2	-	C6	-	O4	114.0(2)
C2	-	C6	-	O3	122.3(2)
O4	-	C6	-	O3	123.7(2)

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **18l**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	0.1246(3)	1.0362(2)	0.1456(1)	0.066
O2	0.0038(2)	0.8787(1)	0.2530(1)	0.045
O3	-0.1123(2)	0.6799(2)	0.0951(1)	0.051
O4	0.0970(2)	0.4512(1)	0.1459(1)	0.049
N1	0.2647(2)	0.8151(2)	0.0493(1)	0.034
N2	0.3530(3)	0.6875(2)	0.0251(1)	0.043
C1	0.2548(3)	0.5662(2)	0.2610(1)	0.034
C2	0.1662(3)	0.6458(2)	0.1806(1)	0.032
C3	0.1734(3)	0.7957(2)	0.1339(1)	0.033
C4	0.1035(3)	0.9150(2)	0.1737(1)	0.038
C5	-0.0500(4)	0.9841(3)	0.3035(2)	0.072
C6	0.0351(3)	0.5957(2)	0.1359(1)	0.035
C7	-0.0393(4)	0.3924(3)	0.1182(2)	0.065
C10	0.4530(3)	0.6984(2)	-0.0532(2)	0.052
C11	0.4746(4)	0.8264(3)	-0.1106(2)	0.059
C12	0.3783(4)	0.9529(2)	-0.0866(2)	0.053
C13	0.2717(3)	0.9482(2)	-0.0080(1)	0.043
C21	0.3758(3)	0.6239(2)	0.3051(1)	0.037
C22	0.3362(3)	0.6278(2)	0.3946(1)	0.052
C23	0.4430(4)	0.6850(3)	0.4354(2)	0.060
C24	0.5914(4)	0.7373(3)	0.3882(2)	0.060
C25	0.6341(3)	0.7319(2)	0.3001(2)	0.054
C26	0.5270(3)	0.6758(2)	0.2581(1)	0.044
C31	0.2370(3)	0.4197(2)	0.3160(1)	0.035
C32	0.0593(3)	0.4005(2)	0.3523(2)	0.057
C33	0.0534(4)	0.2622(3)	0.4040(2)	0.069
C34	0.2193(5)	0.1435(2)	0.4190(2)	0.062
C35	0.3965(4)	0.1610(2)	0.3841(2)	0.063
C36	0.4073(3)	0.2974(2)	0.3338(2)	0.051

nur unwesentlich größer als der einer isolierten Doppelbindung in Ethylen (1.337 Å). Die C2–C3-Bindung entspricht mit 1.477(3) Å einer allylischen Einfachbindung, die im Propylen eine Länge von 1.476 Å hat¹⁴). Die C3–C4-Bindung ist um 0.049 Å kürzer als die C2–C3-Bindung, was die Teilnahme der C3-Estergruppe an der Konjugation mit der C1/C2-Doppelbindung widerspiegelt. Ein Vergleich der C3–N1-Bindungslänge mit Standardbindungslängen zeigt, daß es sich hierbei um eine C–N-Einfachbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter handelt. Aus der Summe der Bindungswinkel um die Atome C1 (359.9°), C2 (359.7°), C3 (359.8°) und N1 (360.0°) ist auf sp²-Hybridisierung zu schließen.

6. Bestimmung der Reaktionskinetik der 1,5-Elektrocyclisierung 18 → 19

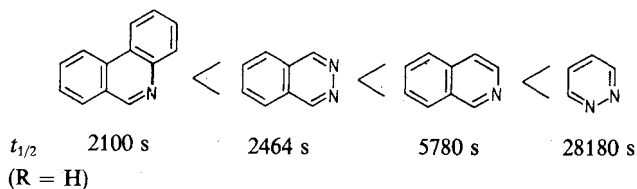
Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurden die Betaine **18** in CH₂Cl₂ oder Toluol gelöst (ca. 5 · 10⁻⁵ – 10⁻⁴ M) und in einer thermostatisierbaren Küvette die Extinktionsabnahmen am Maximum der längstwelligsten Absorptionsbande gemessen. Falls die reinen Betaine **18** nicht zugänglich waren, wurden die DHI **19** durch Bestrahlen mit einer 500-W-Wolfram-Lampe in die Farbform übergeführt. Die numerische Auswertung der Regressionsgeraden ln(E) = f(t) über eine Meßdauer t > t_{1/2} und mindestens 10 Meßwerte lieferte Geraden mit Korrelationskoeffizienten r > 0.999. Die Meßdauer t betrug stets zwei Halbwertszeiten und war von der jeweiligen Probe abhängig. Es ergab sich in allen Fällen eine Reaktionskinetik 1. Ordnung. Bemerkenswert ist der Einfluß des Basenteils auf die Cyclisierungsgeschwindigkeit der Betaine **18**. So läßt sich aus Tab. 5, bezogen auf den Basenteil, folgende Reihenfolge zunehmender t_{1/2}-Werte aufstellen.

Tab. 5. Absorptionsmaxima, Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Betaine **18**

18	λ _{max} [nm]	k · 10 ⁻⁵ [s ⁻¹]	t _{1/2} [s]	Methode ^{a)}
a	572	12.0	5780	A
b	576	28.9	2398	A
c	580	20.6	3365	A
d	576	20.4	3398	A
e	574	9.30	7437	A
f	577	8.90	7788	A
g	478	28.1	2464	A
h	484	52.3	1324	A
i	481	41.3	1913	A
j	482	41.4	1676	A
k	478	23.5	2948	A
l	470	2.46	28180	B
m	475	2.86	24240	B
n	472	2.55	27180	B
o	472	2.68	25860	B
p	473	2.77	25020	B
q	471	2.33	29750	B
r	488	6.32	10970	B
s	678	33.1	2100	A
t	678	264	270	A
u	690	12.4	5760	A

^{a)} Methode A: 25 °C, CH₂Cl₂; Methode B: 45 °C, Toluol.

Schema 7



Die vollständige Delokalisierung der positiven Ladung im Heterocyclenteil der Betaine **18** gelingt nur bei monocyclischen Ionen, bei polycyclischen Ionen muß dagegen die Aromatizität der anellierten Benzolringe aufgehoben werden. Im Falle von Phthalazin wirkt sich der elektronegative Stickstoff zusätzlich destabilisierend auf die Delokalisierung der positiven Ladung aus.

7. Quantitative Betrachtung der Substituenteneinflüsse auf die Cyclisierungsgeschwindigkeit 18 → 19 durch Korrelation mit Hammettschen σ-Parametern

Zur Untersuchung der Struktur/Reaktivitäts-Beziehung¹⁵) bei der Cyclisierungsgeschwindigkeit der Betaine **18** wurden die lg k_{rel}-Werte gegen Hammettsche σ-Parameter¹⁶⁾ korreliert. Die Betaine **18** wurden dazu entsprechend ihrer Struktur in drei Reaktionsserien zusammengefaßt:

- Betaine mit a) Dihydroisochinolin-Teilstruktur **18a–f**
- b) Dihydrophthalazin-Teilstruktur **18g–k**
- c) Dihydropyridazin-Teilstruktur **18l–r**

Die beste Korrelation wurde erwartungsgemäß mit σ_p- und σ_p^{+/-}-Parametern gefunden. Die Hammett-, „Plots“ für die Reaktionsserien a, b und c sind in Abb. 2 und 3 dargestellt.

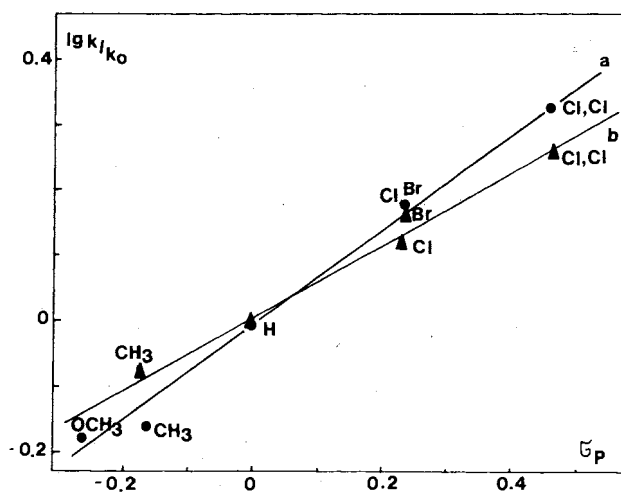


Abb. 2. Korrelationen lg k_{rel} = f(σ_p) der Reaktionsserien a, b (**18a–k**)

Das Ergebnis der vorgenannten Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen besteht darin, daß in allen Fällen positive Reaktionskonstanten gefunden wurden. Das würde bedeuten, daß die Reaktion durch Positivierung des Reaktionszentrums erleichtert wird, also nucleophil in bezug auf das Substrat verläuft. Man muß aber in diesem Fall zwischen

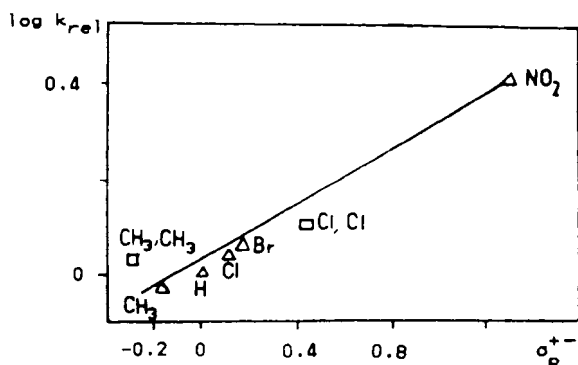


Abb. 3. Korrelation $\lg k_{rel} = f(\sigma_p^{+/-})$ der Reaktionsserie c (181-r)

Tab. 6. Verwendete Hammett-Parameter, Korrelationskoeffizienten r und Reaktionskonstanten ρ

Reaktionsserie	Parametersatz ¹³⁾	r	ρ
a	σ_p	> 0.996	0.75
b	σ_p	> 0.999	0.56
c	$\sigma_p^{+/-}$	> 0.91	0.23

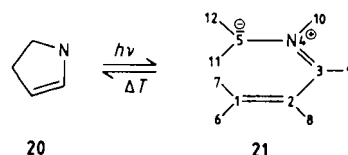
dem Reaktionszentrum C1 (vgl. Abb. 1) und dem Einflubereich des Substituenten unterscheiden, der aufgrund der Allylstruktur über das Reaktionszentrum bis in den Ester-substituenten an C3 hinausreicht. Damit fallen Reaktionszentrum und Endpunkt der Substituentenwirkung nicht zusammen. Elektronendonatoren in den Arylringen von 18

föhren zu einer Destabilisierung der negativen Ladung an C1 und somit zu einer Verschiebung derselben nach C3, was eine Verlangsamung der Cyclisierungsreaktion zur Folge haben muß. Umgekehrt begünstigen Elektronenakzeptoren in den Phenylringen eine Verlagerung der negativen Partialladung nach C1 und müssen somit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

8. MINDO/3-Studien zum Mechanismus des thermischen Ringschlusses 18 → 19

Um den Ringschluß 18 zu 19 besser verstehen zu können, wurden MINDO/3-Rechnungen¹⁷⁾ an Vinylazomethin-Ylid 21, welches theoretisch unter Ringöffnung aus 2-Pyrrolin 20 gebildet werden kann, durchgeführt. Diese Reaktion eignet sich gut als Modellsystem für das photochrome DHI/Betain System.

Schema 8



Der Grundzustand von 21 wurde unter Optimierung aller geometrischen Parameter in der für den Ringschluß des Betains 21 wichtigen U-Form^{18,19)} berechnet (Abb. 4).

Die sich so ergebende Struktur von 21 ist nicht ganz planar. An C3 und C5 treten Abweichungen von der sp^2 -Hybridisierung auf. In Übereinstimmung mit der Strukturanalyse von 181 wurde zwischen C1/C2 eine Doppelbindung

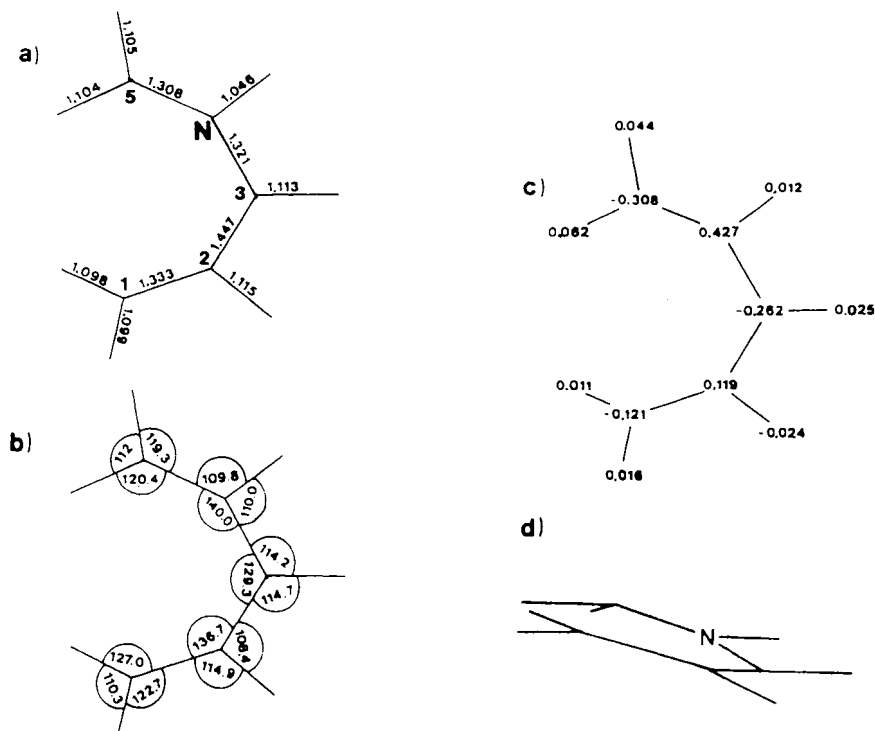


Abb. 4. (a) Bindungslängen [Å], (b) Bindungswinkel [°], (c) Ladungen und (d) räumliche Struktur (in der Seitenansicht) von 21 nach MINDO/3

und zwischen C2/C3 eine Einfachbindung gefunden. Die negative Ladung verteilt sich hauptsächlich auf C3 und C5 und ist mit größerer Wahrscheinlichkeit an C5 zu finden. Das erklärt auch die Abweichung dieses Zentrums vom sp^2 -Charakter aufgrund der teilweisen Anionbildung. Die Grenzorbitale von **21** haben die in Abb. 5 dargestellte Form.

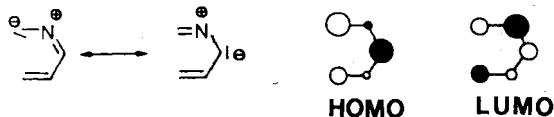


Abb. 5. Grenzorbitale von **21**

An den Endzentren des HOMOs **21** befinden sich relativ große Orbitalkoeffizienten mit gleichem Vorzeichen. Die electrocyclische Reaktion sollte daher unter Orbitalkontrolle gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln einen thermisch disrotatorischen Verlauf nehmen. Zur Berechnung der 1,5-Electrocyclisierung **21 → **20** wurde vom Grundzustand des Ylids **21** ausgegangen und die Abstandsänderung zwischen den Atomen C1 und C5 als Reaktionskoordinate gewählt (Abb. 6).**

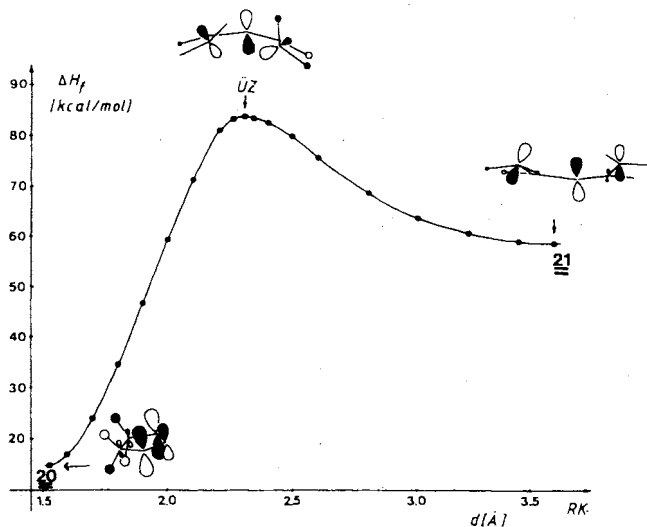


Abb. 6. Graphische Darstellung der Bindungsenthalpie ΔH_f gegen die Abnahme des Abstandes $d(\text{C}-1-\text{C}-5)$

Aus der Charakteristik der Kurve sieht man, daß bei dieser thermischen Ringschlußreaktion keine Zwischenstufe auftritt. Die Reaktion **21** → **20** ist exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von -43.6 kcal/mol.

Der Einbau von Substituenten, welche die negative Ladung an C3 oder C5 stabilisieren, kann bewirken, daß der Potentialtopf des entsprechenden Betains flacher wird. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger wird verringert und die Geschwindigkeit der thermischen Cyclisierung erhöht. Denselben Effekt haben Akzeptoren in den Phenylringen, die, wie in Kapitel 7. ausgeführt, eine Verschiebung von negativer Ladung an das Reaktionszentrum C1 der Betaine **18** bewirken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Bruker AM 400 und Bruker WH 90 ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan); als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, CDCl_3 verwendet. — IR: Beckman IR 4230. — UV/VIS: Beckman DU-8 (in 10^{-5} – 10^{-4} M CH_2Cl_2 -Lösungen). — Photolysen: Photoumlaufapparat nach Schenck²⁰ mit einer HPK 125 W als Strahlungsquelle und Pyrex- bzw. GWV-Filter. — Elementaranalysen: Ultramikroschnellmethode nach Walisch²¹. — Schmelzpunkte: SMP-20 der Firma Büchi (unkorrigiert).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 3,3-Diaryl-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13a–h**): 50.0 mmol der *p*-substituierten Diaryldiazomethane **11** wurden in 80–100 ml trockenem Ether gelöst und bei Raumtemp. unter Lichtausschluß mit äquimolaren Mengen an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**12**), gelöst in 100 ml Ether, umgesetzt. Je nach Reaktivität der Diazoverbindung entfärbte sich die anfangs rotviolette Lösung im Verlauf von 2–12 h. In der Kälte oder auch nach langsamem Verdunsten des Ethers bei Raumtemp. schieden sich die 3,3-Diaryl-3H-pyrazole **13** als farblose bis gelbe Kristalle in großer Reinheit ab (s. Tab. 7 und 8).

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalysen der 3,3-Diaryl-3H-pyrazole **13b, d–h**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse
				C H N
13b	50	82	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (405.2)	Ber. 56.31 3.48 6.91
				Gef. 56.41 3.58 6.92
13d	45	69	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (370.8)	Ber. 61.54 4.08 7.56
				Gef. 61.46 3.97 7.37
13e	86	101	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (415.3)	Ber. 54.95 3.64 6.75
				Gef. 55.19 3.77 6.75
13f	66	71	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (350.4)	Ber. 68.56 5.18 8.00
				Gef. 68.33 5.35 8.24
13g	53	114	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (366.4)	Ber. 65.57 4.95 7.65
				Gef. 65.54 5.01 7.72
13h	84	135	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ (381.6)	Ber. 59.84 3.96 11.02
				Gef. 59.59 3.88 11.26

Tab. 8. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (90 MHz, CDCl_3) der 3,3-Diaryl-3H-pyrazole **13b, d–h**

Nr.	Substituenten-Signale	Aromatenteil
13b	3.81 (s, 3H), 4.05 (s, 3H)	7.48–7.12 (m, 8H)
13d	3.82 (s, 3H), 4.06 (s, 3H)	7.60–7.10 (m, 9H)
13e	3.82 (s, 3H), 4.05 (s, 3H)	7.65–7.08 (m, 9H)
13f	2.31 (s, 3H, CH_3),	7.35–7.17 (m, 9H)
	3.81 (s, 3H), 4.02 (s, 3H)	
13g	3.75 (s, 3H, OCH_3),	7.58–6.82 (m, 9H)
	3.82 (s, 3H), 4.08 (s, 3H)	
13h	3.78 (s, 3H), 4.04 (s, 3H)	7.56–7.11 (m, 7H, Ph-H),
		8.22 (d, $J = 10$ Hz, 2H, NO_2 –Ph-H)

3,3-Diphenyl-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13a**)¹⁰, 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13b**), 3,3-Di(*p*-tolyl)-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13c**)¹⁰, 3-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13d**), 3-(4-Bromphenyl)-3-phenyl-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13e**), 3-Phenyl-3-(*p*-tolyl)-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13f**), 3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-

nyl-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13g**)¹¹⁾, 3-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-3H-pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**13h**).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,3-Diaryl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester **15b, d, e, f, h**: 2.00–3.00 g (6–8 mmol) der 3,3-Diaryl-3H-pyrazole **13** wurden in einer Umlaufapparatur²⁰⁾ in 150 ml trockenem Ether gelöst und mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HPK 125 W und GWV Filter: durchlässig für $\lambda > 360$ nm) bei Raumtemp. bestrahlt. Die Photolysedauer betrug 90–120 min (DC-Kontrolle). Nach Bestrahlung wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen. In der Kälte bei -10°C fielen Kristallgemische, bestehend aus den Cyclopropenen **15** und den farblosen Indenderivaten **16** aus, die durch Auslesen oder durch Säulenchromatographie an neutralem Al_2O_3 (Aktivität III–IV) mittels CH_2Cl_2 getrennt wurden. In den meisten Fällen erwies sich das Auslesen der gelblichen Cyclopropen-Kristalle von den größeren farblosen würfelförmigen Inden-Kristallen als die bessere Methode (s. Tab. 9 und 10).

3,3-Bis(4-chlorphenyl)-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**15b**), 3-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**15d**), 3-(4-Bromphenyl)-3-phenyl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**15e**), 3-Phenyl-3-(p-tolyl)-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**15f**), 3-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**15h**).

Tab. 9. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalysen der 3,3-Diaryl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester **15b, d, e, f, h**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				C	H	N
15b	33	122	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (377.2)	Ber. 60.50 Gef. 60.66	3.74 3.96	
15d	31	100	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$ (342.8)	Ber. 66.57 Gef. 66.55	4.41 4.51	
15e	27	115	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrO}_4$ (387.2)	Ber. 58.93 Gef. 58.63	3.90 4.10	
15f	28	96	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (322.2)	Ber. 74.52 Gef. 74.42	5.63 5.73	
15h	48	130	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ (353.3)	Ber. 64.59 Gef. 64.40	4.28 4.52	3.96 3.76

Tab. 10. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (90 MHz, CDCl_3) der 3,3-Diaryl-1-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester **15b, d, e, f, h**

Nr.	Methylester-Signale	Aromatenteil
15b	3.91 (s, 6H)	7.58–7.15 (m, 8H)
15d	3.92 (s, 6H)	7.28 (s, 9H)
15e	3.89 (s, 6H)	7.53–7.09 (m, 9H)
15f	2.28 (s, 3H, CH_3), 3.90 (s, 6H)	7.24–7.11 (m, 9H)
15h	3.95 (s, 6H)	8.50–7.10 (m, 9H)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Diarylbetaine **18l–r**: Es wurden jeweils ca. 0.50–1.00 mmol der substituierten Cyclopropene **15** in 20 ml trockenem Ether vorgelegt. Dazu wurden innerhalb 1/2 h 1.25 mmol der N-Sechsringaromaten **17** in 10 ml Ether zugesetzt. Nach 12 bis 36 h bei Raumtemp. hatten die Cyclopropene **15** vollständig abreagiert. Die roten bis schwarzen Betaine **18l–r** wurden nach Einengen der Lösung zumeist durch Säulenchromatographie ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) und anschließendes Umkristallisieren aus Ether gereinigt (s. Tab. 11 und 12).

Pyridazinio-[1,2-bis(methoxycarbonyl)-3,3-diphenyl-2-propenid] (**18l**), Pyridazinio-[3,3-bis(4-chlorphenyl)-1,2-bis(methoxycarbo-

nyl)-2-propenid] (**18m**), Pyridazinio-[1,2-bis(methoxycarbonyl)-3,3-di(p-tolyl)-2-propenid] (**18n**), Pyridazinio-[3-(4-chlorphenyl)-1,2-bis(methoxycarbonyl)-3-phenyl-2-propenid] (**18o**), Pyridazinio-[3-(4-bromphenyl)-1,2-bis(methoxycarbonyl)-3-phenyl-2-propenid] (**18p**), Pyridazinio-[1,2-bis(methoxycarbonyl)-3-phenyl-3-(p-tolyl)-

Tab. 11. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalysen der Betaine **18l–r**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				C	H	N
18l	58	152	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ (388.4)	Ber. 71.13 Gef. 71.04	5.16 5.15	7.22 7.24
18m	68	136	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (457.3)	Ber. 60.41 Gef. 50.52	3.97 4.01	6.12 5.83
18n	51	155	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (441.5)	Ber. 72.10 Gef. 72.10	5.81 5.90	6.73 6.37
18o	32	140	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (422.9)	Ber. 65.33 Gef. 65.08	4.53 4.50	6.92 6.65
18p	17	134	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (467.3)	Ber. 59.11 Gef. 58.88	4.10 4.01	6.00 6.25
18q	42	126	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (402.5)	Ber. 71.63 Gef. 71.61	5.51 5.70	6.96 6.78
18r	36	174	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ (433.4)	Ber. 63.74 Gef. 63.18	4.42 4.01	9.70 9.25

Tab. 12. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, CDCl_3) der Betaine **18l–r**

Nr.	Substituenten-Signale	Aromatenteil
18l	3.26 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.42 (s, 3H, CO_2CH_3)	6.35 (dd, $J_a = 7.2$ Hz, $J_b = 6.2$ Hz, Py-H), 7.28–7.09 (m, 11 H, 10 Aryl- und 1 Py-H), 8.13 (d, Py-H)
	3.30 (s, 3H, OCH_3)	6.44 (t, $J = 7.12$ Hz, 1H, 4-H), 6.97 (d, $J = 8.52$ Hz, 1H, Ph-H), 7.12 (d, $J = 8.46$ Hz, 1H, Ph-H), 7.15 (d, $J = 8.52$ Hz, 1H, Ph-H), 7.17 (dt, $J = 8.46$ Hz, 1H, 5-H), 7.29 (d, $J = 8.48$ Hz, 1H, Ph-H), 8.19 (s, 1H, 6-H), 9.57 (d, $J = 7.12$ Hz, 1H, 3-H)
18n	2.27 (s, 3H, CH_3), 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.26 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (s, 3H, OCH_3)	6.33 (dd, $J = 5.62$ Hz, $J = 7.14$ Hz, 1H, 4-H), 6.94 (d, $J = 8.16$ Hz, 2H, Ph-H), 6.98 (d, $J = 8.16$ Hz, 2H, Ph-H), 7.11 (s, 4H, Ph-H), 7.14 (dd, $J = 7.28$ Hz, $J = 2.16$ Hz, 1H, 5-H), 8.15 (m, 1H, 6-H), 9.49 (d, $J = 7.04$ Hz, 1H, 3-H)
	3.25 und 3.30 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	6.41–6.40 (t, $J = 7.26$ Hz, 1H, 4-H), 7.33–6.99 (m, 10 H, 9 Ph-H und 5-H), 8.19 (s, 1H, 3-H)
	3.45 und 3.43 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	1H, 6-H), 9.57–9.52 (d, $J = 7.12$ Hz, 1H, 3-H)
	3.30 und 3.25 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	6.43–6.41 (t, $J = 7.14$ Hz, 1H, 4-H), 7.45–6.91 (m, 10 H, 9 Ph-H und 5-H), 8.18 (s, 1H, 6-H), 9.57–9.51 (d, $J = 7.09$ Hz, 1H, 3-H)
18o	2.36 und 2.26 (s, 3H, CH_3), Isomerenpaar)	6.34 (t, $J = 7.16$ Hz, 1H, 4-H), 7.31–6.93 (m, 10 H, 9 Ph-H und 5-H), 8.15 (m, 1H, 6-H), 9.50 (s, 1H, 3-H)
	3.36 und 3.26 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	
	3.45 und 3.41 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	
18r	3.30 und 3.27 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	6.52–6.47 (t, $J = 7.23$ Hz, $J = 5.62$ Hz, 1H, 4-H), 7.40–7.00 (m, 8H, 7 Ph-H und 5-H), 8.18–8.05 (d, $J = 6.84$ Hz, 2H, p- NO_2 -Ph-H), 8.25–8.21 (d, $J = 5.28$ Hz, 1H, 6-H), 9.62–9.55 (d, $J = 7.20$ Hz, 1H, 3-H)
	3.45 und 3.43 (s, 3H, OCH_3), Isomerenpaar)	

2-propenid] (**18q**), Pyridazino-[1,2-bis(methoxycarbonyl)-3-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-2-propenid] (**18r**).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diarylpyrroloisochinoline und -phthalazine **19** über die Cyclopropene **15** (Weg A): 0.12–0.60 g (0.3–1.6 mmol) der Diarylcyclopropene **15** wurden in wenig trockenem Ether gelöst und eine äquimolare Menge an Isochinolin bzw. Phthalazin zugegeben. Die Reaktionslösung, die sich nach kurzer Zeit blauviolett bzw. rotorange gefärbt hatte, wurde nun bis zur Entfärbung bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Nach dem Einengen der gelben Lösung schieden sich die Diaryl-DHI **19** in der Kälte in Form gelber bis farbloser Kristalle ab und wurden nochmals einer säulenchromatographischen Reinigung (Al_2O_3 , neutral, Aktivität III–IV/ CH_2Cl_2) unterzogen (s. Tab. 13 und 14).

Tab. 13. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalysen der Diaryldihydropyrroloisochinoline und -phthalazine **19a–k, s, t, u**

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				C	H	N
19a	52	183	$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (437.5)	Ber. 76.87 Gef. 77.00	5.30 5.76	3.20 3.50
19b	37	84	$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (506.3)	Ber. 66.41 Gef. 65.91	4.18 4.27	2.76 2.80
19c	10	89	$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{ClNO}_4$ (471.9)	Ber. 71.26 Gef. 70.86	4.70 4.86	2.97 2.84
19d	20	91	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrNO}_4$ (516.4)	Ber. 65.12 Gef. 65.09	4.29 4.35	2.71 2.60
19e	80	71	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (451.5)	Ber. 77.14 Gef. 76.80	5.58 5.71	3.10 3.00
19f	8	90	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ (467.5)	Ber. 74.50 Gef. 74.11	5.39 5.48	2.99 2.89
19g	39	228	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (438.5)	Ber. 73.96 Gef. 73.78	5.08 5.15	6.39 6.20
19h	31	138	$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (507.4)	Ber. 63.92 Gef. 63.77	3.97 4.01	5.52 5.57
19i	9	202	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (472.9)	Ber. 68.57 Gef. 68.34	4.48 4.43	5.92 5.54
19j	62	197	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (517.4)	Ber. 62.68 Gef. 62.26	4.09 4.14	5.41 5.31
19k	46	198	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (452.5)	Ber. 74.31 Gef. 74.22	5.30 5.40	6.19 6.24
19s	23	Öl	—	—	—	—
19t	22	202	$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (556.5)	Ber. 69.07 Gef. 68.93	4.17 4.00	2.52 2.39
19u	20	208	$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (515.6)	Ber. 79.20 Gef. 79.14	5.67 5.59	2.72 2.61

1,10b-Dihydro-1,1-diphenylpyrrolo[2,1-a]isochinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19a**), 1,10b-Dihydro-1-phenyl-1-(p-tolyl)pyrrolo[2,1-a]isochinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19e**), 1,10b-Dihydro-1,1-diphenylpyrrolo[2,1-a]phthalazin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19g**), 1,1-Bis(4-chlorphenyl)-1,10b-dihydropyrrolo[2,1-a]phthalazin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19h**), 1-(4-Bromphenyl)-1,10b-dihydro-1-phenylpyrrolo[2,1-a]phthalazin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19j**), 1,10b-Dihydro-1-phenyl-1-(p-tolyl)pyrrolo[2,1-a]phthalazin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19k**), 1,12b-Dihydro-1,1-diphenylbenzo[c]pyrrolo[1,2-a]chinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19s**), 1,1-Bis(4-chlorphenyl)-1,12b-dihydrobenzo[c]pyrrolo[1,2-a]chinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19t**), 1,12b-Dihydro-1,1-di(p-tolyl)benzo[c]pyrrolo[1,2-a]chinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19u**).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diaryl-DHI **19** durch direkte Photolyse der 3,3-Diaryl-3H-pyrazole **13** (Weg B): 1.00–1.50 g der Pyrazole **13** wurden in einer Lösung von 1.00–1.50 g Isochinolin bzw. Phthalazin in 150 ml trockenem Ether 75–90 min photolysiert (HPK 125 W, GWV-Filter). Nach

Tab. 14. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, CDCl_3) der Diaryl-DHI **19a–k, s, t, u**

Nr.	Substituenten-Signale	Aromatenteil
19a	3.52 und 3.96 (s, 3H, CH_3)	5.75 (d, $J_{54} = 7.5$ Hz, 6-H), 5.93 (s, 10b-H), 6.49 (d, $J_{45} = 7.5$ Hz, 5-H), 6.8–8.0 (14H, Arom.-H)
19b	3.93–3.51 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.72 (d, $J_{65} = 7.3$ Hz, 1H, 6-H), 5.81 (s, 1H, 10b-H), 6.39 (d, $J_{56} = 7.3$ Hz, 1H, 5-H), 7.88–7.80 (m, 12H, Arom.-H)
19c	3.92–3.50 (je s, 3H, CO_2CH_3)	5.72 (d, $J_{65} = 7.3$ Hz, 1H, 6-H), 5.83 (m, 1H, 10b-H), 6.40 (d, $J_{56} = 7.3$ Hz, 1H, 5-H), 7.73–6.87 (m, 13H, Arom.-H)
19d	3.92–3.48 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.70 (d, $J_{56} = 7.6$ Hz, 1H, 6-H), 5.82 (m, 1H, 10b-H), 6.39 (d, $J_{56} = 7.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.73–6.79 (m, 13H, Arom.-H)
19e	2.35 und 2.25 (s, 3H, CH_3 , 2 Diastereomerenpaare), 3.91–3.48 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.68 (d, $J_{65} = 7.3$ Hz, 1H, 6-H), 5.84 (s, 1H, 10b-H), 6.40 (d, $J_{56} = 7.3$ Hz, 1H, 5-H), 7.88–6.88 (m, 13H, Arom.-H)
19f	3.49 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.82–3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.92 (s, 3H, CO_2CH_3)	5.96 (d, $J_{65} = 7.6$ Hz, 1H, 6-H), 5.84 (s, 1H, 10b-H), 6.40 (d, $J_{56} = 7.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.77–6.63 (m, 13H, Arom.-H)
19g	3.89–3.52 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.52 (s, 1H, 10b-H), 6.96 (m, 1H, 6-H), 7.64–7.15 (m, 14H, Arom.-H)
19h	3.97–3.54 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.48 (s, 1H, 10b-H), 6.93 (m, 1H, 6-H), 7.66–7.06 (m, 12H, Arom.-H)
19i	3.98–3.54 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.51 (s, 1H, 10b-H), 6.94 (m, 1H, 6-H), 7.72–7.01 (m, 13H, Arom.-H)
19j	3.97–3.53 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.51 (s, 1H, 10b-H), 7.12 (s, 1H, 6-H), 7.70–7.22 (m, 13H, Arom.-H)
19k	3.97–3.54 (s, je 3H, je CO_2CH_3)	5.48 (s, 1H, 10b-H), 6.93 (m, 1H, 6-H), 7.66–7.06 (m, 12H, Arom.-H)
19s	3.43 (s, 3H, CO_2CH_3 an C-2), 3.98 (s, 3H, CO_2CH_3 an C-3)	5.54 (s, 1H, 12b-H), 6.73 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 12-H), 7.00 (td, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 7.10–7.13 (m, 1H), 7.16 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 7.21 (td, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.72 (m, 1H), 7.80 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H)
19t	3.38 (s, 3H, CO_2CH_3 an C-2), 3.97 (s, 3H, CO_2CH_3 an C-3)	5.58 (s, 1H, 12b-H), 6.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 12-H), 6.95 (td, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.1–7.8 (m, 14H)
19u	2.23 (s, 3H, p- CH_3), 2.35 (s, 3H, p- CH_3), 3.41 (s, 3H, CO_2CH_3 an C-2), 3.97 (s, 3H, CO_2CH_3 an C-3)	5.54 (s, 1H, 12b-H), 6.82 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 12-H), 6.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.95 (td, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H), 7.05–7.27 (m, 8H), 7.56 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.69–7.7 (m, 1H), 7.77 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H)

Beendigung der Photolyse wurde die tieffarbige Reaktionslösung bei Raumtemp. unter Lichtausschluß bis zur Entfärbung nach Gelb gerührt (ca. 3 h Rührdauer), eingengt und der Rückstand an Al_2O_3 neutral (Aktivität III–IV) mittels CH_2Cl_2 chromatographiert. Aus Ether kristallisierten die DHI **19** als farblose bis hellgelbe Kristalle (s. Tab. 13 und 14).

1,1-Bis(4-chlorphenyl)-1,10b-dihydropyrrolo[2,1-a]isochinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19b**), 1-(4-Chlorphenyl)-1,10b-dihydro-1-phenylpyrrolo[2,1-a]isochinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19c**), 1-(4-Bromphenyl)-1,10b-dihydro-1-phenylpyrrolo[2,1-a]isochinolin-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (**19d**), 1,10b-

Dihydro-1-(4-methoxyphenyl)-1-phenylpyrrolo[2,1-a]isochinolin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (19f), *1-(4-Chlorphenyl)-1,10b-dihydro-1-phenylpyrrolo[2,1-a]phthalazin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (19i)*.

CAS-Registry-Nummern

11b: 1143-92-6 / **11d**: 1140-33-6 / **11e**: 1140-32-5 / **11f**: 20359-75-5 / **11g**: 20359-74-4 / **11h**: 13271-32-4 / **12**: 762-42-5 / **13a**: 31419-01-9 / **13b**: 106937-62-6 / **13c**: 31483-38-2 / **13d**: 113035-42-0 / **13e**: 113035-43-1 / **13f**: 113035-44-2 / **13g**: 102003-32-7 / **13h**: 113035-45-3 / **15a**: 31419-02-0 / **15b**: 113035-47-5 / **15c**: 31483-39-3 / **15d**: 113035-50-0 / **15e**: 113035-53-3 / **15f**: 113035-56-6 / **15h**: 113035-59-9 / **16a**: 113035-46-4 / **16b**: 113035-48-6 / **16c**: 113035-49-7 / **16d**: 113035-52-2 / **16'd**: 113035-51-1 / **16e**: 113035-54-4 / **16'e**: 113035-55-5 / **16f**: 113035-57-7 / **16'f**: 113035-58-8 / **16'h**: 113035-60-2 / **16'h**: 113035-61-3 / **17a**: 119-65-3 / **17g**: 253-52-1 / **17f**: 289-80-5 / **17s**: 229-87-8 / **18i**: 113035-62-4 / **18m**: 113035-63-5 / **18n**: 113035-64-6 / **18o**: 113035-65-7 / **18p**: 113035-66-8 / **18q**: 113035-67-9 / **18r**: 113035-68-0 / **19a**: 72206-61-2 / **19b**: 106937-45-5 / **19c**: 106937-50-2 / **19d**: 106937-51-3 / **19e**: 106937-55-7 / **19f**: 106937-49-9 / **19g**: 106937-56-8 / **19h**: 106937-59-1 / **19i**: 106937-46-6 / **19j**: 106937-58-0 / **19k**: 106937-57-9 / **19s**: 113035-69-1 / **19t**: 113035-70-4 / **19u**: 113035-71-5

¹⁾ ^{1a)} 13. Mitteilung über photochrome Systeme. — 12. Mitteilung: H. Dürr, A. Thome, U. Steiner, T. Ulrich, C. Crüger, E. Raabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, im Druck. — ^{1b)} H. G. Brown (Hrsg.), *Photochromism*, Wiley Interscience, New York 1971.

²⁾ G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* **91** (1979) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 945; *J. Chem. Res.* **1981**, 180.

³⁾ H. Dürr, G. Hauck, D.B.P. 2906193 (17. Feb. 1979) [*Chem. Abstr.* **94** (1981) 123108q].

⁴⁾ P. Spang, H. Dürr, *Angew. Chem.* **96** (1984) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 241.

⁵⁾ H. Dürr, H. Groß, K. D. Zils, G. Hauck, G. Klauck, H. Herrmann, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3913.

⁶⁾ E. Pohjala, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2585.

⁷⁾ N. S. Basketter, A. O. Plunkett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 594.

⁸⁾ H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3493; W. Schroeder, L. Katz, *J. Org. Chem.* **9** (1954) 718.

⁹⁾ J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **62** (1943) 491.

¹⁰⁾ L. Schrader, *Chem. Ber.* **104** (1971) 941.

¹¹⁾ R. Hüttel, J. Rüdli, M. Martin, F. Franke, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1425.

¹²⁾ H. Groß, H. Dürr, *Angew. Chem.* **94** (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 216; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 559.

¹³⁾ C. Dorweiler, P. Spang, H. Dürr, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Isr. J. Chem.* **25** (1985) 246.

¹⁴⁾ *Handbook of Chemistry and Physics* (R. C. Weast, Ed.), 53rd Ed., CRC Press, Cleveland/Ohio 1972.

¹⁵⁾ L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 96.

¹⁶⁾ N. B. Chapman, J. Shorter, *Correlation Analysis in Chemistry*, Plenum Press, New York, London 1978.

¹⁷⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, H. D. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285.

¹⁸⁾ E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **79** (1979) 181.

¹⁹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947.

²⁰⁾ A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1958.

²¹⁾ W. Walisch, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2314.

[298/87]