

Photoreaktionen an Malonsäurediaryleestern

Von

R. J. Schaur und H. Junek*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 1. Juli 1971)

Photoreactions of Diaryl Malonates

By irradiation of diphenyl malonate in cyclohexane by means of a mercury-high-pressure-lamp either 4-hydroxycoumarin or phenyl *p*-hydroxy-benzoylacetate is formed dependent on the reaction temperature. Diphenyl methylmalonate and di-*p*-tolyl malonate are cyclized to the corresponding substituted coumarines.

Durch Bestrahlung von Malonsäurediphenylester in Cyclohexan mittels eines Quecksilber-Hochdruckbrenners entsteht je nach der Reaktionstemperatur entweder 4-Hydroxycoumarin oder *p*-Hydroxybenzoylessigsäurephenylester. Methylmalonsäurediphenylester und Malonsäure-di-*p*-tolylester cyclisieren sich zu den entsprechend substituierten Cumarinen.

Die Photolyse von Carbonsäurearyleestern ist seit dem Jahre 1960 von mehreren Autoren¹ eingehend untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß bei UV-Bestrahlung dieser Ester die Photo-Fries-Umlagerung als vorherrschende Reaktion beobachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit soll über das photochemische Verhalten einiger Malonsäurediarylester berichtet werden, das vom allgemeinen Reaktionsschema teilweise abweicht.

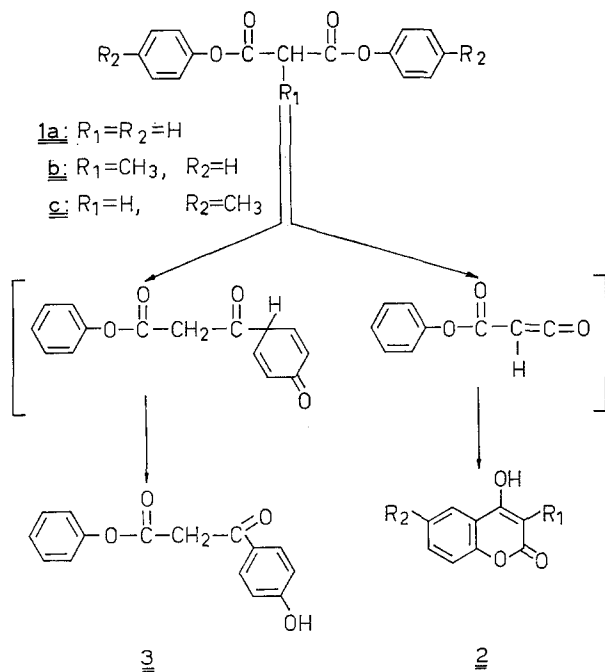
Wird die Bestrahlung von Malonsäurediphenylester (**1 a**) mit einer Quecksilberhochdrucktauchlampe durchgeführt, deren Strahlungswärme nicht durch ein Kühlsystem abgeführt wird, so entsteht, wie beim Erhitzen mit Lewis-Säuren², 4-Hydroxycoumarin (**2a**).

Bei dieser Umsetzung liegt die Vermutung nahe, daß es sich um eine thermische Reaktion handeln könnte, da zwar nicht **1** selbst, jedoch monosubstituierte Malonsäurediarylester sowohl mit Lewis-Säuren als auch thermisch³ zu 4-Hydroxycoumarin-Derivaten umgesetzt worden sind. Wird an Stelle des Quecksilberbrenners ein Heizdraht vergleichbarer Leistung in das Quarzrohr der Tauchlampe eingeführt, so kann kein Hydroxycoumarin **2**

* Herrn Prof. O. Kratky, Graz, zum 70. Geburtstag gewidmet.

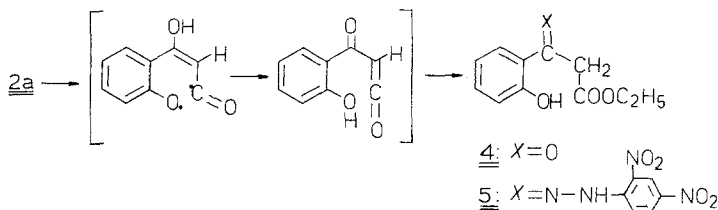
nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis wird als Hinweis dafür gewertet, daß es sich bei der Cyclisierung von **1 a** zu **2 a** um eine Photoreaktion handelt.

Diese Cyclisierung des Malonesters **1 a** zu **2 a** kann zugunsten einer Photo-*Fries*-Umlagerung hintangehalten werden, wenn man eine gekühlte Strahlungsquelle verwendet bzw. die Bestrahlung der Lösung, die sich in einem Quarzkolben befindet, von außen durchführt. Das so erhaltene Produkt wird als p-Hydroxybenzoylessigsäurephenylester **3** identifiziert. Entscheidend für die Sicherstellung der Struktur in Hinblick auf eine theoretisch ebenfalls mögliche ortho-Umlagerung ist die typische *AA'**BB'*-Absorption des parasubstituierten Aromaten im Kernresonanzspektrum. Zusätzliche Signale aromatischer Protonen lassen erkennen, daß die *Fries*-Umlagerung nur an einer Estergruppe erfolgt ist.



Sowohl **2 a** als auch **3** erweisen sich als ziemlich photoinstabil. Darauf dürfte es vor allem zurückzuführen sein, daß die Ausbeuten für beide Reaktionsprodukte nur einige Prozente d. Th. betragen. So ist das Hydroxycumarin **2 a** zu Photoreaktionen unter Aufspaltung der Laktongruppierung befähigt. Führt man die Bestrahlung von **2 a** in äthanolischer Lösung durch, so stabilisiert sich das intermediär anzunehmende Phenoxy-acyl-diradikal¹ durch Reaktion mit dem Lösungs-

mittel zu einer Verbindung, der die Struktur eines o-Hydroxybenzoyl-essigsäureäthylesters **4** zukommt und die in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons **5** isoliert werden kann.



Über das Verhältnis zwischen *Fries*-Umlagerung und Cyclisierungsreaktion lassen sich noch keine generellen Aussagen machen. Dieses Problem ist außer an **1 a** auch noch an zwei weiteren Malonsäurearylethern untersucht worden. Im Fall des Methylmalonsäurediphenylesters **1 b** erhält man als Photoprodukt 4-Hydroxy-3-methyl-cumarin **2 b**. Die Bestrahlung von Malonsäuredi-p-tolyester (**1 c**) führt zum 4-Hydroxy-6-methylcumarin (**2 c**).

Bezüglich des Mechanismus der Photo-*Fries*-Umlagerung kann auf Grund der Untersuchungen von *Sandner*, *Hedaya* und *Trecker*⁴ angenommen werden, daß es sich um eine [1,5]-sigmatrope Wanderung der Acylgruppe handelt, auf welche die Regeln von *Woodward* und *Hoffmann* anwendbar sind⁴. Nach Aktivierung durch ein Lichtquant wird das Entstehen eines Übergangszustandes postuliert, bei dem sich das σ -Orbital der Acylgruppe mit dem gesamten π -Elektronensystem des aromatischen Ringes in Wechselwirkung befindet. Daraus kann zunächst ein Dien gebildet werden, das sich zum p-Hydroxyketon **3** enolisiert. Das als Nebenprodukt zu erwartende o-Hydroxyketon ist nicht nachgewiesen worden⁴.

Der Temperatureinfluß auf das reaktive Verhalten von **1 a** spricht dafür, daß in angeregten Molekül⁵ der Bruch der Esterbindung, der zu **2 a** führt, gegenüber der Ausbildung des Übergangszustandes der *Fries*-Umlagerung, der keine freien Radikale aufweist, bei erhöhter Temperatur bevorzugt ist. Die Bildung der 4-Hydroxycumarine **2** ist über eine Ketencarbonsäureester-Zwischenstufe erklärbar. Verwiesen sei auf die Beobachtung von *Plank*⁵, der am Beispiel der Photolyse von 3,4-Dihydro-cumarin nachwies, daß aus Arylethern mit einem α -Wasserstoff Ketene entstehen können. In gleicher Weise ist für die photolytische Spaltung von **2** ein Ketenzwischenprodukt¹ anzunehmen, das in diesem Fall ein Molekül Äthanol addiert.

Herrn Doz. Dr. *H. Sterk* vom hiesigen Institut sei für die Interpretation der Spektren herzlichst gedankt.

Experimenteller Teil

1. 4-Hydroxycumarin (2a) aus Malonsäurediphenylester (1a)

In einem 300-ml-Bestrahlungsgefäß mit Aufsatz für die Tauchlampe (Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 81, Firma Heraeus) werden 2,0 g **1a** in 220 ml wasserfr. Cyclohexan p. a. 14 Stdn. unter N₂ bestrahlt. Nach jeder dritten Stunde wird die Bestrahlung zur Reinigung der Lampe unterbrochen, da sich polymere Produkte am Quarzmantel absetzen. Dabei wird auch der entstandene Niederschlag isoliert, der nach Umkristallisation aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 216°, ergibt. Ausb. 40 mg (2,7% d. Th.), Identifizierung durch Mischschmp.²

2. p-Hydroxybenzoylessigsäurephenylester (3) aus 1a

0,20 g **1a** löst man in 40 ml Cyclohexan in einem Quarzrundkolben und bestrahlt unter N₂ mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Q 150, Fa. Heraeus). Der Brenner wird gekühlt und die Lösung gerührt. Nach 30 Min. dekantiert man die Lösung, wäscht den angefallenen Niederschlag mit Cyclohexan, löst in 1 ml Aceton und versetzt mit 10 ml Wasser. Farblose Nadeln aus Propanol bzw. Aceton/H₂O, Schmp. 116°; Ausb. 12 mg (6% d. Th.).

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70,30, H 4,68. Gef. C 70,32, H 4,80.

IR (in KBr): C=O (Ester) 1740 K, C=O (Keton) 1640 K.

NMR (in DMSO): Die Protonen des para-substituierten Aromaten stellen ein typisches AA'BB'-System dar, für welches das Signal der A-Protonen bei δ (gegen TMS) 7,9 ppm, jenes der B-Protonen bei 6,9 ppm auftritt. Die Protonen des zweiten Aromaten absorbieren bei 7,0 bis 7,5 ppm.

3. 4-Hydroxy-3-methylcumarin (2b)

0,20 g **1b** in 20 ml Cyclohexan werden, wie unter 2. beschrieben, 30 Min. bestrahlt. Von einer geringen Menge eines an der Luft zersetzlichen Niederschlages dekantiert man. Aus der Lösung fallen bei längerem Stehen farblose Nadeln, Schmp. 226°, an; Ausb. 11 mg (8,5% d. Th.). Identifizierung durch Mischschmp.³

4. 4-Hydroxy-6-methylcumarin (2c)

0,80 g **1c** werden in 80 ml Cyclohexan 4 Stdn. bestrahlt, wie unter 2. beschrieben. Nach Dekantieren von wenig amorphem Niederschlag fallen beim Stehen über Nacht farblose Prismen, Schmp. 240°, an; Ausb. 41 mg (32% d. Th.). Identifizierung durch Mischschmp.

5. 2,4-Dinitrophenylhydrazon des o-Hydroxybenzoylessigsäureäthylesters (5)

1,50 g **2a** werden in 200 ml absol. Äthanol unter N₂ 30 Stdn. mit dem Hochdruckbrenner TQ 81 bestrahlt, wobei man das Reaktionsgefäß von außen kühlt. Der nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene Kristallbrei wird mit 10 ml Benzol digeriert und abgesaugt. Den Rückstand der benzol. Mutterlauge nimmt man in 2 ml Äthanol auf und versetzt mit 2 ml Johnson-Reagens⁶. Nach wenigen Min. beginnt die Kristallisation. Orangefarbene Nadeln aus Dioxan, Schmp. 248° (Ausb. 180 mg).

C₁₇H₁₆N₄O₇. Ber. C 52,58, H 4,12, N 14,43.
Gef. C 52,64, H 4,16, N 14,52.

IR (in KBr): C=O (Ester) 1730 K, C=N und Aromaten 1610 und 1590 K, NO₂ 1500 und 1330 K.

Literatur

¹ Ein zusammenfassender Artikel von *D. Bellus* und *P. Hrdlovic* findet sich in *Chem. Rev.* **67**, 599 (1967); siehe auch *V. I. Stenberg*, in: *Organic Photochemistry*, p. 127 (*O. L. Chapman*, ed.). New York: Dekker. 1967.

² *E. Ziegler* und *H. Junek*, *Mh. Chem.* **86**, 29 (1955).

³ *E. Ziegler* und *H. Junek*, *Mh. Chem.* **87**, 212 (1956).

⁴ *M. R. Sandner*, *E. Hedaya* und *D. J. Trecker*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7249 (1968).

⁵ Zur Frage der Multiplizität des angeregten Esters bei der Photo-Fries-Umlagerung siehe: *D. A. Plank*, *Tetrahedron Letters* **50**, 4365 (1969).

⁶ *G. D. Johnson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5888 (1951).