

## PHOTOLYSE VON PYRAZOLENINEN

Günter Ege

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

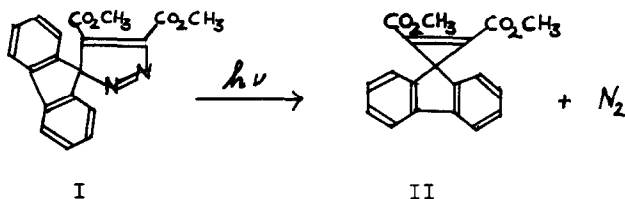
(Received 10 August 1963)

Eine Zuschrift von G.L.Gloss und W. Böll <sup>1</sup>, in der das Auftreten von Cyclopropenen bei der Photolyse von Pyrazoleninen beschrieben wird, gibt Veranlassung, ähnliche Beobachtungen, allerdings bei anderen Ausgangsverbindungen bekannt zu geben. Bestrahlt man das Pyrazolenin I <sup>2</sup> in Benzol oder Tetrahydrofuran mit UV-Licht (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q81 der Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau) bei 30°C, so wird die äquivalente Menge Stickstoff freigesetzt, und es entsteht in 70-proz. Ausbeute eine nach mehrmaligem Umkristallisieren (Methanol oder Äther-Petroläther) fast farblose Verbindung vom Schmp. 146°C und der Summenformel C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (306.3) (Ber. C 74.5, H 4.61, OCH<sub>3</sub> 20.24; Gef. C 74.29, H 4.78, OCH<sub>3</sub> 20.27; Mol.-Gew. 297.9), die als das Spirocyclopropen II anzusprechen ist.

---

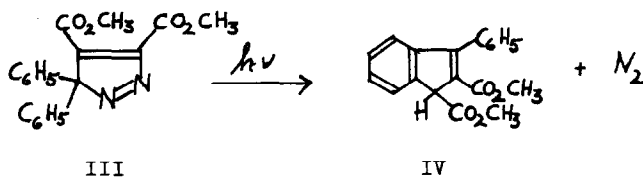
<sup>1</sup>G.L.Gloss und W. Böll, Angew. Chemie **75**, 640 (1963).

<sup>2</sup>J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **62**, 491 (1943).



Die Struktur ergab sich aus dem IR-Spektrum mit einer für Cyclopropene charakteristischen sehr starken Bande bei  $1860\text{ cm}^{-1}$  <sup>2,3</sup>, aus dem NMR-Spektrum (Signal bei  $6,3\tau$  und Multiplette zwischen  $2,3$  und  $2,8\tau$  im Intensitätsverhältnis 6:8) und aus dem UV-Spektrum mit einem Absorptionsmaximum bei  $266\text{ m}\mu$  ( $\epsilon=28000$ ).

Photolysiert man jedoch das Pyrazolenin III <sup>4</sup> in Methanol, Benzol oder Tetrahydrofuran bei  $30^\circ\text{C}$ , so entsteht nicht das erwartete, der Verbindung II entsprechende Cyclopropen, sondern ein Isomeres IV der Summenformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (308.3)



<sup>3</sup>G.L.Closs und L.E.Closs, J.Amer. chem. Soc. **83**, 1003 (1961).

<sup>4</sup>J.van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 485 (1943).

(Ber. C 74.02, H 5.23, OCH<sub>3</sub> 20.12; Gef. C 73.95, H 5.30, OCH<sub>3</sub> 20.12; Mol.-Gew. 303.4) in 65-proz. Ausbeute (farblose Kristalle vom Schmp. 93-94°G). Die Struktur als Indenderivat folgt aus dem UV-Spektrum mit den für substituierte Indene charakteristischen beiden Absorptionen<sup>5</sup> bei 231 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 24000) und 291 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 16200), dem IR-Spektrum mit zwei Banden bei 1740 und 1700 cm<sup>-1</sup> und dem NMR-Spektrum mit zwei Signalen bei 6,3 und 6,38  $\tau$ , einem Signal bei 5,26  $\tau$  und Multipletts zwischen 2,55 und 2,85  $\tau$  in dem der Formel IV entsprechenden Intensitätsverhältnis von 6:1:9.

Den Herren Prof. Dr. Dr. h.c. G. Wittig und Prof. Dr. H. Plieninger danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG Ludwigshafen am Rhein für Chemikalien.

---

<sup>5</sup>E.A.Braude, J. chem. Soc. (London) 3337 (1955).