

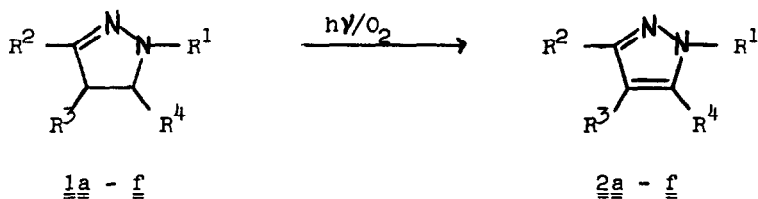
Neuartige Photoreaktionen von Δ^2 -Pyrazolinen

Lutz Schrader

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,
415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland.

Im Gegensatz zu der zu Cyclopropanderivaten ¹⁾ führenden Photolyse von Δ^1 -Pyrazolinen sind Photoreaktionen von Δ^2 -Pyrazolinen bislang wenig untersucht worden ^{2,3)}. So liefert die Belichtung 1-substituierter Δ^2 -Pyrazoline Azocyclopropanderivate ²⁾, die Photolyse 3- bzw. 5-substituierter Δ^2 -Pyrazoline die entsprechenden Cyclopropane ³⁾ bzw. Azine ²⁾.

Werden Lösungen von 1a - f in Benzol unter Luftzutritt belichtet, so entstehen in guten Ausbeuten (s. Tab. 1) durch Photodehydrierung die entsprechenden Pyrazole 2a - f, die durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert wurden.

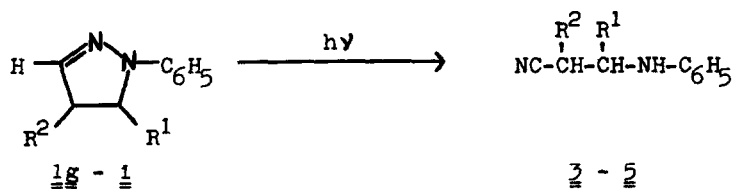


Tab. 1: Darstellung von 2a - f durch Belichten ⁴⁾ 0,025 m benzolischer Lösungen von 1a - f.

<u>2</u>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Belichtungs- dauer (Stdn.)	Ausbeute (%)
a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	88	79
b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	64	64
c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	70	82
d)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	49	55
e)	C ₆ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₅	68	40 ^x
f)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	CH ₃	88	33 ^x

x als Pikrat bestimmt.

Die Belichtung der an C₃-unsubstituierten Δ²-Pyrazoline 1g - 1 liefert dagegen statt der erwarteten Pyrazole 2g - 1 überraschend die β-Anilino-propionitrile ⁵⁾ 3 - 5 (s. Tab. 2).



Der Photoisomerisierung von 1 zu 3 dürfte in Analogie zu der bekannten ⁷⁾ Photofragmentierung von 1H-Indazolen zu o-Amino-benzonitrilen eine Spaltung der N-N-Bindung und folgende H-Verschiebung zugrunde liegen.

Tab. 2: Darstellung der β -Anilino-propionitrile 3 - 5 durch Photolyse ⁴⁾
 0,025 m benzolischer Lösungen von 1g - 1.

	R ¹	R ²	Belichtungs- dauer (Stdn.)	Ausbeute (%)	Fp. (°C)	
<u>3</u>)	H	H	90	34	50-1	(Lit. ⁶⁾ 51,5°)
<u>4</u>)	C ₆ H ₅	H	22	54	80-2	
<u>5</u>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	15	67	146-8	

Allg. Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2a - f:

5 mMol 1a - f in 200 ml absol. Benzol werden unter Zutritt von Luft bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt ⁴⁾. Das Benzol wird entfernt, der Rückstand zur Entfernung des polymeren Materials an Kieselgel (Merck 0,2 - 0,5 mm) mit CH₂Cl₂ filtriert, das Filtrat eingeeengt und aus Methanol, evtl. unter Zusatz von A-Kohle, umkristallisiert.

Literaturverzeichnis:

- 1) z. B. a) N. J. Turro, Synthetic Organic Photochemistry, in Annual Survey of Photochemistry 1967, Vol. 1, S. 179, Wiley-Interscience, New York, 1969;
 b) ibid, Vol. 2, S. 105.
- 2) H. J. Rosenkranz und H. Schmid,
 Helv. Chim. Acta 51, 1628 (1968).
- 3) J. A. Landgrebe und A. G. Kirk,
 J. Org. Chem. 32, 3499 (1967).
- 4) Quecksilber Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, Pyrex-Filterschacht.

- 5) 4 und 5 sind durch spektroskopische Daten sowie Elementaranalysen belegt.
- 6) R. C. Cookson und F. G. Mann,
J. Org. Chem. 1949, 67.
- 7) H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth und H. Schmid,
Helv. Chim. Acta 50, 2244 (1967).
-