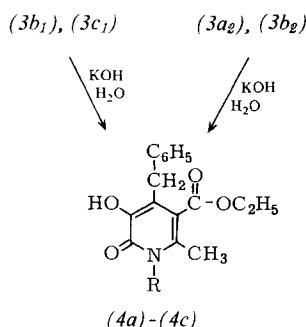
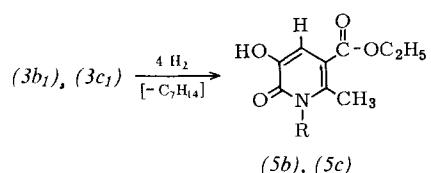


zurückzuführen sind, aufgrund von Ringstrom-Effekten im Vergleich zu den entsprechenden Signalen bei (3b₂) verschoben.

Behandelt man $(3a_2)$, $(3b_2)$, $(3b_1)$ oder $(3c_1)$ mit Lauge, so lagern sich diese Verbindungen in die substi-

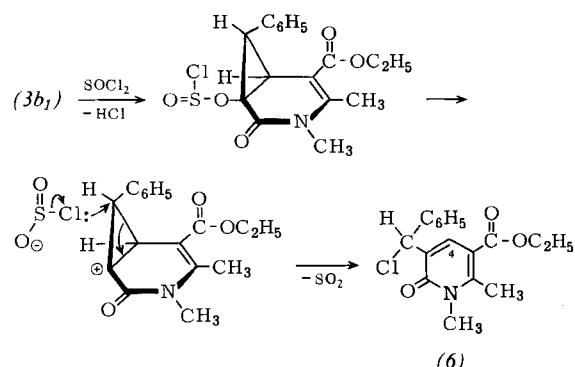


tuierten 3-Hydroxy-2-pyridone (4) um^[2]. Die Bildung der Verbindungen (4) aus den Bicyclen (3) dürfte analog der basenkatalysierten Ringöffnung von Cyclopropanolen^[5] verlaufen. Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platin gehen ($3b_1$) und ($3c_1$) unter Aufnahme von 4 mol Wasserstoff in die 3-Hydroxy-2-pyridone (5b) bzw. (5c) über [$(5b)$: Fp = 162–163°C,



Ausbeute $\approx 50\%$, (5c): $F_p = 184 - 185^\circ C$, Ausbeute $\approx 40\%$]. Als Strukturbeweis für (4b) und (4c) können neben den $C=O$ -Valenzschwingungsbanden bei 1650 cm^{-1} (2-Pyridon^[6, 7]) die NMR-Spektren dienen.

Setzt man (3*b₁*) mit Thionylchlorid um, so erhält man 1,6-Dimethyl-3-(α -chlorbenzyl)-5-äthoxycarbonyl-2-pyridon (6). Die Bildung von (6) könnte man über einen S_Ni-artigen Angriff des Thionylchlorids erklären. Der Übergang ähnlicher Bicyclen in 2-Pyridone ist beschrieben worden^[8].



Im IR-Spektrum von (6) kann man die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1640 cm^{-1} auf den 2-Pyridon-Anteil^[6, 7] zurückführen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\tau = 1.96\text{ ppm}$ (H-4) erscheint aufgrund von Anisotropie-Effekten des Phenylkerns sowie der Estercarbonylgruppe bei ähnlich tiefem Feld wie das entsprechende Signal des 1-Methyl-6-phenyl-3-benzyl-5-äthoxycarbonyl-2-pyridons^[9] ($\tau = 2.15\text{ ppm}$).

I-Hydroxy-3,4-dimethyl-2-oxo-7-phenyl-3-azabicyclo-[4.1.0]hept-4-en-5-carbonsäureäthylester (3b₂)

In eine Lösung von 1.58 g (0.01 mol) (1) in etwa 80 ml trockenem Dioxan wird bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet. Nach Zusatz von 2.2 g (0.15 mol) (2b) wird 7 Std. bei 20°C gerührt, das entstandene Hydrochlorid abgesaugt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch chromatographische Trennung an Kieselgel (Woelm 0.05–0.2 mm) mit Benzol/Essigester (3:1) als Fließmittel kann nach einer Vorfraktion eine Fraktion erhalten werden, aus der nach Verdampfen der Lösungsmittel (3b₂) auskristallisierte; Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan. Ausbeute ca. 25%, Fp = 128–129°C.

Eingegangen am 30. Juni 1971 [Z 469a]

- [1] Teil der Dissertation *F. Bätz*, Universität Frankfurt 1970.
 - [2] *W. Ried* u. *F. Bätz*, Liebigs Ann. Chem. 725, 230 (1969).
 - [3] *H. Suhr*: Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1965.
 - [4] *G. Maier*, Chem. Ber. 98, 2438 (1965).
 - [5] *G. W. Stahl* u. *D. L. Cottle*, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1782 (1943).
 - [6] *S. F. Mason*, J. Chem. Soc. 1957, 4874.
 - [7] *A. R. Katritzky* u. *I. Ambler*: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry. Academic Press, New York 1963, S. 161.
 - [8] *M. Ogata*, *H. Matsumoto* u. *H. Kano*, Tetrahedron 25, 5217 (1969).
 - [9] *M. Shamma*, *R. W. Lagally*, *P. Miller* u. *E. F. Walker*, Tetrahedron 21, 3255 (1965).

Umsetzung von Diphenyl-cyclobutendion mit Diazomethan^[]**

Von Walter Ried, Walter Kuhn und Arthur H. Schmidt^[*]

Die Umsetzung von Diazoalkanen mit kleinen ungesättigten Carbocyclen (Cyclopropenen^[3], Cyclobutenen^[4]) wurde bereits eingehend untersucht. Über die Einwirkung von Diazoalkanen auf Cyclobutendione ist bisher nichts bekannt geworden.

Bei der Umsetzung von Diphenyl-cyclobutendion (1) mit überschüssigem Diazomethan erhielten wir in nahezu gleichen Ausbeuten: 4-Methoxy-6-oxo-3a,6a-diphenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (2) und 2-Methoxy-1,5-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (3), deren Trennung aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in CCl_4 möglich ist. Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beim Kochen in Toluol geht (2) unter Abspaltung von Stickstoff in (3) über, das durch 12 Std. Erhitzen in Xylol zum 4'-Hydroxy-6'-methoxy-*m*-terphenyl (4) umgelagert wird.

Die Methylierung von (4) mit Dimethylsulfat liefert 4',6'-Dimethoxy-*m*-terphenyl (5)^[5], dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Stellung der Substituenten in (5) und (4) beweist: Die Methoxygruppen ergeben ein Singulett ($\tau = 6.26$), das zu ihnen *o*-ständige Proton erscheint bei $\tau = 3.48$ ^[6], während das *m*-ständige Proton bei $\tau = 2.9$ auftritt. Beide Protonen koppeln nicht miteinander, was auf ihre *p*-Stellung hinweist^[6].

Das Pyrazolin-Derivat (2), das bei längerem Erhitzen in XyloL ebenfalls (4) ergibt, isomerisiert beim Kochen in

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dipl.-Chem. W. Kuhn [1] und
Dr. A. H. Schmidt [2]
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

[**] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 23. Mitteilung. – 22. Mitteilung: W. Ried u. F. Bätz, Angew. Chem. 83, 763 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

Eisessig oder Methanol und auch bei der Chromatographie an Kieselgel in bekannter Weise^[7] zu 4-Methoxy-6-oxo-3a,6a-diphenyl-1,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (6).

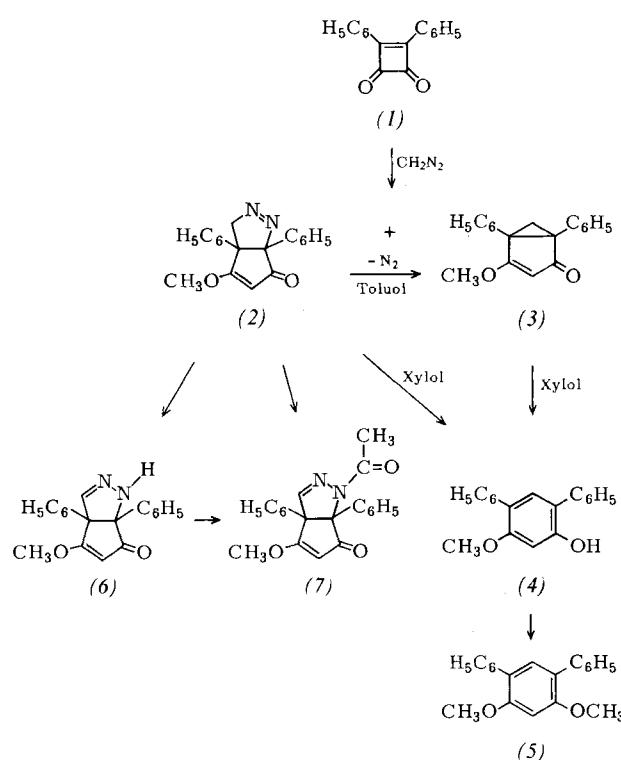


Tabelle. Einige Eigenschaften der Verbindungen (2)–(7). Es liegen befriedigende Elementaranalysen sowie UV- und Massenspektren vor.

Verb.	Fp (°C) (Lösungsmittel)	IR (cm ⁻¹)	NMR (τ , ppm)	Bedingungen
(2)	141 (Zers.) (CCl ₄)	2940, 2850 (CH) 1690 (CO) 1600 (CC)	2.6–3.3 (10H/m) 4.0 (1H/s) 4.52, 4.73 (2H) $J = 20$ Hz 5.92 (3H/s)	60 MHz DMSO
(3)	168 (CH ₃ OH)	1550 (NN) 2960, 2860 (CH) 1690 (CO) 1610, 1590 (CC)	2.86, 2.9 (10H/d) 4.84 (1H/s) 6.2 (3H/s) 7.26, 7.83 (2H) $J = 5$ Hz	60 MHz DMSO
(4)	141–142 (Benzol/ Cyclohexan)	3410 (OH) 2980, 2940, 2850, 900 (CH) 1610 (CC)	2.4–3 (11H/m) 3.48 (1H/s) 5 (1H;br. s, D ₂ O-Austausch) 6.32 (3H/s)	100 MHz CDCl ₃
(5)	99–100 (CH ₃ OH)	2960, 2930, 2840, 900 (CH) 1610, 1580 (CC)	2.5–2.8 (10H/m) 3.48 (1H/s) 2.9 (1H/s) 6.26 (6H/s)	100 MHz CDCl ₃
(6)	220–222 (Zers.) (CH ₃ OH)	3280 (NH) 2940, 2840 (CH) 1700 (CO) 1600 (CC)	2.77 (1H/s, D ₂ O-Austausch) 2.9–3.45 (10H/m) 3.49 (1H/s) 4.18 (1H/s) 6.16 (3H/s)	100 MHz [D ₆]-Aceton
(7)	229–231 (Benzol/ Cyclohexan)	2980, 2950, 2860 (CH) 1705, 1690 (CO) 1600 (CC)	2.8–3.6 (11H/m) 4.14 (1H/s) 6.06 (3H/s) 7.62 (3H/s)	60 MHz CDCl ₃

Die Pyrazoline (2) und (6) reagieren mit Acetylchlorid zum 1-Acetyl-Derivat (7).

(2) und (3) bilden sich unmittelbar nach Zusammenbringen der Komponenten. Da eine Verfärbung der gelben Reaktionslösung in die für Cyclone charakteristische

violette Farbe nicht beobachtet wurde und die Umsetzung von Cyclonen mit Diazomethan außerordentlich lange Zeit erfordert^[8], schließen wir einen Reaktionsverlauf über ein Cyclon aus. Der Vergleich mit der Umsetzung von Diazomethan mit 2,4,5-Triphenyl-4-cyclopenten-1,3-dion^[9], die unmittelbar zu 3-Methoxy-2,4,5-triphenylcyclopentadien-1-on führt, läßt erkennen, daß auch Cyclopentendion als Zwischenstufe nicht auftritt. Wir nehmen daher an, daß bei der beschriebenen Umsetzung primär eine 1,3-dipolare Addition des Diazomethans an die Doppelbindung des Cyclobutendions stattfindet und erst dann eine CH₂-Gruppe zwischen die Carbonylgruppen insertiert wird. Enolisierung und Methylierung vollenden die Reaktion.

Die ausschließliche Bildung von (2) steht im Einklang mit Beobachtungen bei der Umsetzung von Tetraphenylcyclon mit Diazomethan^[8] und weist auf die unterschiedliche Stabilität der beiden möglichen Pyrazol-1-ine hin.

Eingegangen am 30. Juni 1971 [Z 469b]

[1] Teil der geplanten Dissertation W. Kuhn.

[2] A. H. S. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

[3] M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, Tetrahedron Lett. 1969, 2659; dort weitere Lit.

[4] M. Franck-Neumann, Angew. Chem. 81, 189 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 210 (1969); Tetrahedron Lett. 1968, 2979.

[5] G. R. Ames u. W. Davey, J. Chem. Soc. C 1968, 1794.

[6] D. H. Williams u. J. Fleming: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1968, S. 91 u. 122.

[7] K. V. Auwers u. E. Cour, Liebigs Ann. Chem. 470, 284 (1929).

[8] B. Eistert u. A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).

[9] E. Grens u. G. Vanags, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Khim. Ser. 2, 233 (1963); Chem. Abstr. 60, 443^a (1964).