

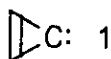
SIND PYRAZOLIN-3,5-DIONE ALS VORSTUFEN FÜR CARBENE GEEIGNET ?

Günther Maier,^{*} Marc Heider und Claudia Sierakowski

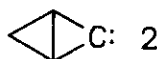
Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract: Thermolysis of the 1-pyrazoline-3,5-diones **3a,b** yields the ketenes **4a,b**. Upon matrix irradiation of **3a,b** a second molecule of CO is eliminated under formation of the carbenes **5a,b**, which finally lead to propene (**6**) or allene (**7**).

Kleinring-Carbene vom Typ 1 oder 2 sind auf den üblichen Wegen nur schwer zugänglich. Ihre Darstellung erfordert neue Strategien. Für Cyclopropenyliden (**1**) hat sich die Spaltung des Cyclopropen-1,1-dipercarbonsäure-di-*tert*-butylesters als geeignete Methode erwiesen¹⁾. Bisher ist es aber nicht gelungen, auf analoge Weise zum Bicyclobutyliden (**2**) - einem



1



2

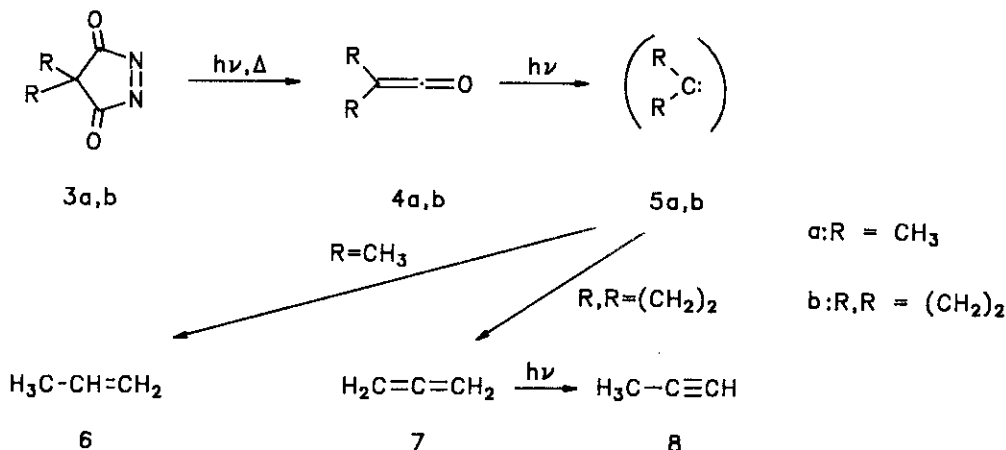
potentiellen Vorläufer von Tetraedran - zu gelangen²⁾. In der Hoffnung, Pyrazolin-3,5-dione könnten vielleicht bessere Carben-Quellen als Diperester sein, haben wir das thermische und photochemische Verhalten der Modellsubstanzen **3a/b** untersucht.

Die Edukte **3a** und **3b** lassen sich durch Oxidation der zugrundeliegenden Pyrazolidin-3,5-dione^{3a)} mit *tert*-Butyl-hypochlorit^{3b)} in Diethylether bei tiefen Temperaturen als tiefblaue, thermisch sehr empfindliche Feststoffe erhalten.

Bei der Belichtung der matrixisolierten Ausgangssubstanzen **3a,b** (Argon, 10 K) mit Licht der Wellenlänge 254 nm (1 h, Hg-Niederdrucklampe) bzw. >570 nm (20 h, Hg-Hochdrucklampe, Kantenfilter) erhält man laut IR-spektroskopischer Analyse Dimethylketen (**4a**: 1012, 1338, 1389, 1450, 2126, 2130 cm⁻¹)⁴⁾ und Dimethylenketen (**4b**: 1001, 1033, 1072, 1432, 2154, 2176 cm⁻¹)⁵⁾. Nebenprodukte sind dabei Verbindungen mit IR-Banden im

Bereich $2230\text{--}2280\text{ cm}^{-1}$. Vermutlich handelt es sich dabei um 2,2-Bis(isocyanato)propan bzw. 1,1-Bis(isocyanato)cyclopropan.

Unterwirft man 3a oder 3b einer Kurzzeitpyrolyse ($> 400^\circ\text{C}$) in einem Argon-Strom, lassen sich nach Abschrecken der Produkte auf 10 K nur die Ketene 4a,b nachweisen.



Während die matrixisolierten Ketene 4 bei Bestrahlung unter den oben erwähnten Bedingungen (254 bzw. $> 570\text{ nm}$) praktisch photostabil sind, bewirkt eine Wellenlänge von 222 nm (Excimer-Laser, KrCl) die Umwandlung von 4a in Propen (6) und von 4b in Allen (7), wobei letzteres während der Belichtung weiter zu Propin (8) isomerisiert wird. Diese Endprodukte sind diejenigen, die man aus den zunächst gebildeten Carbenen 5a und 5b erwartet.

Fazit: Pyrazolin-3,5-dione sind ideale Vorstufen für die Matrixisolierung von Ketenen. Deren Matrixbestrahlung mit sehr kurzwelligem Licht (222 nm) führt zu den zugehörigen Carbenen. Die in der Überschrift gestellte Frage ist so mit Ja zu beantworten.

Kleine Ringe, 71. Mitteilung; 70. Mitteilung: G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* 31 (1991) 57.

- 1) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5183.
- 2) W. Schwab, Dissertation, Universität Gießen 1987.
- 3) a) G. Zinner, D. Boese, *Pharmazie* 25 (1970) 309. - b) A. B. Evnin, A. Y. Lam, J. J. Maher, J. J. Blyskal, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4497.
- 4) Photolyse von Diazobutanon in Argon bei 10 K führt zum gleichen Keten [G. Maier, H. P. Reisenauer; T. Sayraç, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2192.], wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt.
- 5) a) G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4283 (IR-Banden von 4b in Substanz bei -196°C : $2145, 2125\text{ cm}^{-1}$). - b) Keten 4b entsteht auch bei der Matrixphotolyse seines Dimeren (Versuche von Dr. H. P. Reisenauer). Eine Probe des spiroanellierten β -Lactons [6-Cyclopropyliden-5-oxaspiro[2.3]hexan-4-on: H. M. R. Hoffmann, U. Eggert, A. Walenta, E. Weineck, D. Schomburg, R. Wartchow, F. H. Allen, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 6096] ist uns freundlicherweise von Prof. H. M. R. Hoffmann, Hannover, zur Verfügung gestellt worden.

(Received in Germany 31 January 1991)