

Neue, ungewöhnliche photochemische Reaktionen von 3-Aminosydnonen¹⁾

Hans Gotthardt* und Friedemann Reiter²⁾

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie,
Universität – Gesamthochschule – Wuppertal,
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 22. September 1980

Bestrahlung der 3-Amino-4-(phenylthio)sydnone **1a–d** liefert neben Diphenyldisulfid überraschend die Sydnonisomere **11a–d** mit 2-Aza-1,3-diazoniacyclopentadien-1,4-diolat-Struktur in 2.3- bis 27proz. Ausbeute. Die Photoreaktionen der Sydnone **1a, c** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester ergeben neben den Photoisomeren **11a, c** (17%) noch das Benzo[*b*]thiophen-Derivat **14** (9–7%), den (Phenylthio)fumarester **15** (5%) sowie die Pyrazol-Derivate **13a** (18%) bzw. **13c** (8%). Letztere sind Ergebnis einer thermischen [3 + 2]-Cycloaddition der photochemisch erzeugten Nitrilimin-Zwischenstufe vom Typ **9** an den Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Die gleichen Pyrazol-Derivate **13a, c** werden neben **14** (30–43%) auch bei der Bestrahlung der Sydnonisomere **11a** bzw. **11c** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhalten. Die analoge Photoreaktion des Systems **1d**/Acetylendicarbonsäure-dimethylester führt dagegen in geringen Ausbeuten zu **11d** (0.6%) und **13d** (1.8%).

New Unusually Photochemical Reactions of 3-Aminosydnones¹⁾

The light-induced reactions of the 3-amino-4-(phenylthio)sydnones **1a–d** surprisingly produce beside diphenyl disulfide the sydnone isomers **11a–d** with 2-aza-1,3-diazoniacyclopentadiene-1,4-diolate structure in 2.3–27% yields. The photoreactions of the sydnones **1a, c** in the presence of dimethyl acetylenedicarboxylate proceed with formation of the photoisomers **11a** or **11c** (17%), the benzo[*b*]thiophene derivative **14** (9–7%), the (phenylthio)fumaric ester **15** (5%) as well as the pyrazole derivatives **13a** (18%) or **13c** (8%), respectively. The latter are results of a thermal [3 + 2]cycloaddition reaction of the photochemically generated nitrile imine intermediate of type **9** to dimethyl acetylenedicarboxylate. Beside **14** (30–43%), the same pyrazole derivatives **13a, c** are obtained on irradiation of the sydnone isomers **11a** or **11c** in the presence of dimethyl acetylenedicarboxylate, respectively. The analogous photoreaction of the system **1d**/dimethyl acetylenedicarboxylate produces **11d** (0.6%) and **13d** (1.8%) in low yields.

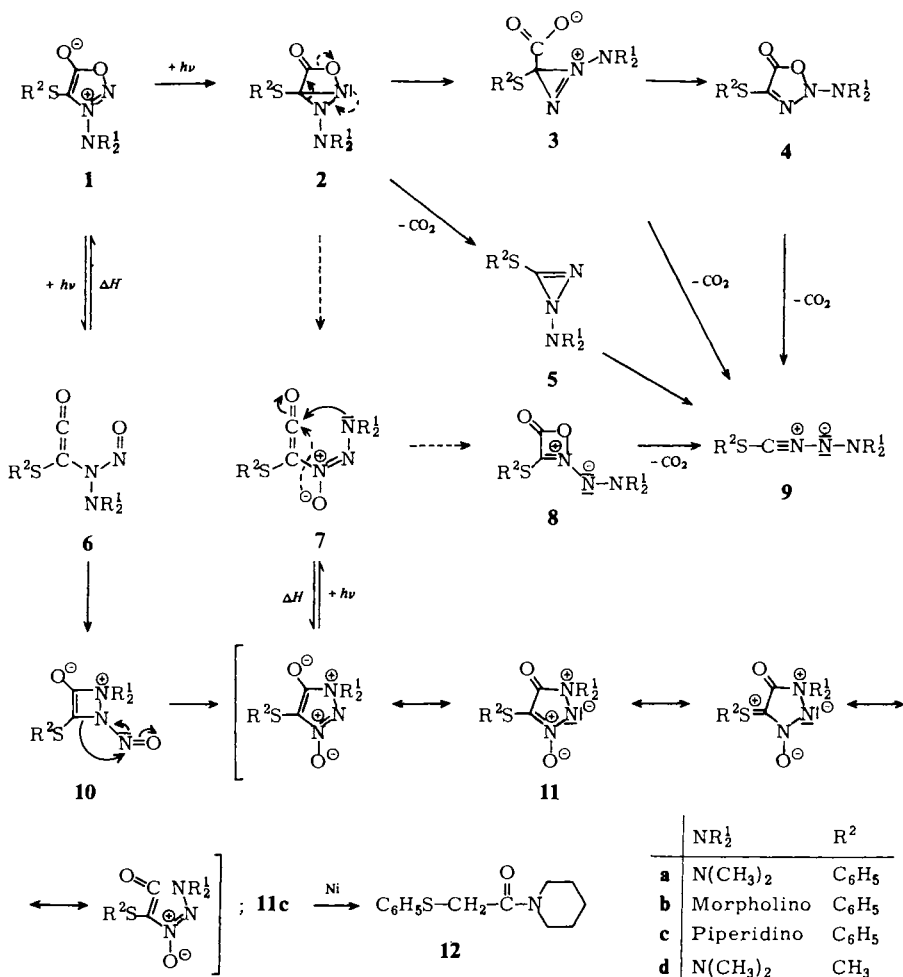
Bei dem bekannten lichtinduzierten Zerfall von 3-Phenylsydnonen entsteht unter Kohlendioxid-Freisetzung eine nicht-isolierbare Nitrilimin-Zwischenstufe vom Typ **9**^{3–11)}, die mit Mehrfachbindungssystemen nach dem Schema der thermischen [3 + 2]-Cycloaddition zu Pyrazolen, 2-Pyrazolinen bzw. anderen heterocyclischen Fünfringen abfangbar ist^{4–11)}. Andererseits reagiert die beispielsweise aus Diphenylsydnon photochemisch generierte Diphenylnitrilimin-Zwischenstufe in Abwesenheit von Mehrfachbindungssystemen hauptsächlich zu 2,4,5-Triphenyl-2*H*-1,2,3-triazol neben 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol und weiteren Produkten¹⁰⁾. Demgegenüber beobachtet man bei Einsatz von 3-Aminosydnonen überraschend noch einen andersartigen photochemischen Prozeß, der vermutlich eine Keten-Zwischenstufe vom Typ **6** oder **7** beinhaltet.

Chem. Ber. 114(1981)

Über diese neue, ungewöhnliche Photoisomerisierung von 3-Aminosydnonen sowie über Abfangversuche photochemisch generierter Nitrilimine mit Acetylendicarbonsäureester wird nachstehend berichtet.

A. Photoisomerisierung der 3-Aminosydnone 1

Bestrahle man die benzolische Lösung aus dem Dimethylaminydnon **1a** mit 300-nm-Licht, so lieferte die schichtchromatographische Aufarbeitung neben unverändertem **1a** und Diphenyldisulfid (30%) noch eine farblose, kristalline Verbindung **11a** (18%); der Photoumsatz betrug 71%. Auch bei Bestrahlung von **1a** mit blauem Licht ($\lambda \approx 400$ nm) änderte sich die **11a**-Ausbeute bei verschiedenen Belichtungszeiten nur geringfügig von 18% (76% Umsatz) auf 22% (32% Umsatz). Im Massenspektrum bot **11a** unter anderem Fragment-Ionen bei $m/e = 135$ ($C_6H_5SCN^+$) und 86



((CH₃)₂NCNO¹⁺), und das den Basispeak bildende Molekül-Ion bei $m/e = 237$ indizierte für **11a** ein Isomeres zu **1a**. Weiterhin zeigte das IR-Spektrum von **11a** eine Carbonylstreckschwingung bei 1776 cm⁻¹, und im ¹H-NMR-Spektrum erschienen die Dimethylaminogruppe als scharfes und die Phenylprotonen als verbreitertes Singulett bei $\delta = 3.25$ bzw. 7.27. Diese spektroskopischen Daten schlossen allerdings verschiedene Strukturisomere nicht vollständig aus.

In gleicher Weise vollzog sich die lichtinduzierte Umwandlung der 4-(Phenylthio)sydnone **1b, c** in die isomeren Verbindungen **11b** (15–16%) bzw. **11c** (14–27%). Bei unvollständiger Behandlung von **11c** mit Raney-Nickel in Benzol/Essigester bei 70°C isolierte man als einziges Abbauprodukt in 15proz. Ausbeute das Piperidid **12**, dessen Beitrag zur Konstitutionsermittlung allerdings unwesentlich war. Da auch hier keine vollständige Übereinstimmung zwischen den spektroskopischen Daten und den verschiedenen in Frage kommenden Strukturmöglichkeiten zu erzielen war, wurden von **11b, c** Röntgen-Kristallstrukturanalysen ausgeführt. Überraschend zeigten die beiden Photoisomeren **11b, c** die ungewöhnlichen, mit vier Formalladungen behafteten, im Formelbild skizzierten Konstitutionen^{1,12}). Als Besonderheit weist **11b** für die exocyclische C–O-Bindung einen Bindungsabstand von 1.21 Å auf, der bereits sehr nahe einer C=O-Doppelbindung liegt und die Beteiligung der ringoffenen Grenzformel an der energetischen Stabilisierung des Grundzustands von **11** impliziert¹²). Dieser kurze Bindungsabstand erklärt auch die relativ hohe Lage der infraroten Carbonylstreckschwingungen von **11** bei 1776–1777 cm⁻¹.

Das 4-(Methylthio)sydnon **1d** erlitt zwar bei der Photolyse in noch größerem Maße Zersetzung, jedoch gelang auch hier die Isolierung des analogen Isomeren **11d** in allerdings nur 2.3proz. Ausbeute. In allen Fällen zeugte die im Zuge der Photoisomerisierungen beobachtete Gasentwicklung von tiefgreifenden Fragmentierungen. Nahm man beispielsweise die Bestrahlungen in entgasten und abgeschmolzenen Duranampullen vor, so standen sie beim Öffnen unter erheblichem Druck. Wie **1a** lieferten auch **1b, c** als identifizierbares Zersetzungsprodukt Diphenyldisulfid als Ergebnis einer Dimerisierung sekundär gebildeter Phenylthio-Radikale.

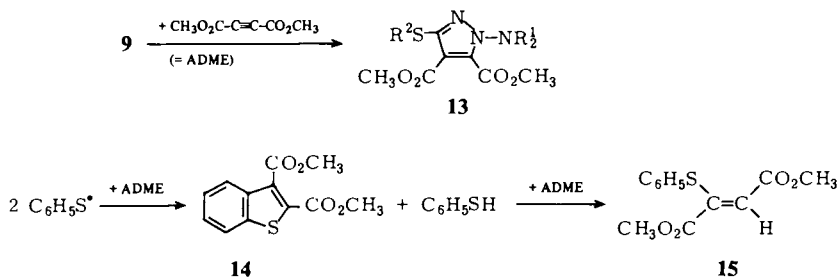
Variation von Solvens und eingestrahelter Wellenlänge hatten nur einen geringen Einfluß auf den Verlauf der Photoreaktion. So lieferte die Bestrahlung von **1a** bzw. **1b** in Benzol mit 400-nm-Licht in etwa gleichen Mengen die Isomeren **11a, b** wie bei Verwendung von 300-nm-Strahlung. Auch die Belichtung ($\lambda \approx 400$ nm) von **1c** in Gegenwart von 6.9 Moläquiv. Piperlyen als Triplett-Löcher führte in gleicher Ausbeute zu **11c** (21%) wie beim Parallelversuch in Abwesenheit des Triplett-Löschers. Photolyse von **1c** in Aceton ($\lambda = 254$ nm) erbrachte 14% **11c**, während in Methylendichlorid (Duran-Filter) 27% **11c** gebildet wurden. Der negative Triplett-Löschversuch legt bei den Photoisomerisierungen einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand als reagierende Spezies nahe. Kurze Belichtungszeiten waren zwar mit einem geringen Photoumsatz verbunden, wirkten sich aber günstig auf die Ausbeuten an **11** aus. Da die Isomeren **11** wie die Sydnone **1** in den eingestrahelten Wellenlängenbereichen UV-Absorptionen besitzen, erleiden sie offensichtlich auch eine weitergehende lichtinduzierte Zersetzung. Tatsächlich zersetzte sich **11a** bei Bestrahlung mit blauem Licht in langsamerer Reaktion als im Falle von **1a** unter Bildung von 73% Diphenyldisulfid; der Photoumsatz betrug hier allerdings nur 12%.

Für die ungewöhnliche **11**-Bildung können zwei mögliche alternative Reaktionswege diskutiert werden. Der erste beinhaltet eine lichtinduzierte electrocyclische Ringöff-

nung des Sydnon **1** unter Bildung des valenztautomeren Ketens **6**. Anschließend intramolekularer nucleophiler Angriff des Aminostickstoffs am Keten-Carbonylkohlenstoff überführt das Keten **6** in das Diazetin-Derivat **10**, das Ringerweiterung zu **11** eingehen könnte. Im photochemischen Primärschritt des zweiten Weges unterliegt das Sydnon **1** zunächst einem disrotatorischen Ringschluß unter Bildung des früher postulierten Bicyclus **2**, der anschließend zum Keten **7** ringöffnet. Nucleophile Attacke des terminalen Aminostickstoffs am Keten-Carbonylkohlenstoff von **7** würde ebenfalls die **11**-Bildung plausibel erklären.

B. Photocycloadditionen an Acetylendicarbonsäureester

Verlief die Photolyse des Sydnon **1a** unerwartet, so überraschte das Ergebnis der Belichtung von **1a** in Gegenwart von 4,7 Moläquivv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (= ADME) noch mehr; in nahezu unveränderter Ausbeute fand man das Photoisomere **11a** (17%). Erst mehrfache Schichtchromatographie gestattete neben **14** (9%) und **15** (5%) die Isolierung eines Addukts **13a** (5%) der erwarteten Zusammensetzung.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13a** bot neben den Phenylprotonen noch zwei Methoxysignale bei $\delta = 3.72$ und 3.87 sowie ein Singulett für die Dimethylaminogruppe ($\delta = 2.75$), und im IR-Spektrum erschienen zwei Carbonylstreckschwingungen bei 1740 und 1715 cm^{-1} . Weiterhin sprach im Massenspektrum das Molekül-Ion bei $m/e = 335$ (22%, M^+) für ein unter Kohlendioxid-Verlust entstandenes Cycloaddukt. In Analogie zu den photochemischen Reaktionen der Arylsydnone an Alkine⁹ ordnen wir deshalb **13a** die skizzierte Pyrazol-Formel zu. Wie in anderen Fällen⁴⁻¹¹ ist **13a** somit Ergebnis einer thermischen [3 + 2]-Cycloaddition des photochemisch generierten Nitrilims **9a** an den Acetylendicarbonsäureester.

Reagierten bei den obigen Photolysen der (Phenylthio)sydnone **1a-c** die intermediär entstandenen Phenylthio-Radikale zu Diphenyldisulfid ab, so erfolgte in Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester Stabilisierung dieser Radikale durch Bildung des Benzo[*b*]thiophen-Derivats **14** als Ergebnis einer Radikal-Addition an ADME gefolgt von einer cyclisierenden radikalischen Substitution. Das vermutlich im Zuge der Rearomatisierung zu **14** entstandene Thiophenol addierte sich anschließend an überschüssigen Acetylendicarbonsäureester unter Bildung des (Phenylthio)-fumarsäureesters **15**. Die *trans*-Anordnung der Estergruppen in **15** leiteten wir aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ab: das olefinische Proton ist durch die Anisotropie der beiden flankierenden Carbonylgruppen stärker entschirmt als in der *cis*-Verbindung und erscheint mit $\delta = 6.37$ bei deutlich tieferem Feld als im *cis*-Isomeren ($\delta = 5.53$)¹³.

In gleicher Weise ließ sich **1c** photochemisch mit Acetylendicarbonsäureester zur Reaktion bringen, wobei die Ausbeute des Pyrazoldicarbonsäureesters **13c** (8%) ebenfalls erheblich hinter der des Sydnonisomeren **11c** (17%) zurückblieb. Daneben wurden noch 7% **14** und 5% **15** gebildet. Die analoge Photoreaktion des 4-(Methylthio)sydnon **1d** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester erbrachte dagegen nur 1.8% **13d** und 0.6% **11d**. Auch hier sind die Pyrazolformeln **13c, d** mit den spektroskopischen Daten (s. Experimenteller Teil) in Einklang.

Die gegenüber der [3 + 2]-Cycloaddition der photochemisch erzeugten Nitrilimin-Zwischenstufe vom Typ **9** bevorzugte Photoisomerisierung der 3-Aminosydnone **1** ist sehr ungewöhnlich. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß die Nitrilimin-Zwischenstufe **9** nicht wie bei den Arylsydnonen über die Wege **2** → **5** oder **2** → **3** bzw. **2** → **3** → **4** gebildet wird, sondern möglicherweise einer sekundären Photoreaktion der Sydnonisomeren **11** entstammt. Eine wesentliche Stütze fand diese Annahme in folgenden Parallelversuchen: Bestrahlte man das Sydnonisomere **11a** in Gegenwart von 18.9 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit 400-nm-Licht, so gelangte man tatsächlich zu **13a** (18%) und **14** (30%). Bei Verwendung von 300-nm-Strahlung fielen **13a** und **14** in 14- bzw. 13proz. Ausbeute an. Auch die photochemische Umsetzung von **11c** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester erbrachte neben 43% **14** immerhin noch 5% des Pyrazols **13c**.

Offensichtlich erleidet **1** zunächst eine Photoisomerisierung zu **11**, die über die Reaktionswege **2** → **7** oder **6** → **10** formulierbar ist. Durch lichtinduzierte Ringöffnung könnte **11** in das Keten **7** mit zwei unterschiedlich reaktiven nucleophilen Zentren übergehen. Ein nucleophiler Angriff des terminalen Aminostickstoffs am Carbonylkohlenstoff überführt **7** zurück in **11**, während die sicherlich langsamere Reaktion zwischen dem Aminoxidsauerstoff und dem Carbonylkohlenstoff **8** ergäbe, das anschließend zum Nitrilimin **9** decarboxyliert. Letzteres reagiert mit dem Acetylendicarbonsäureester nach dem bekannten [3 + 2]-Cycloadditionsschema zu den isolierten Pyrazol-Derivaten. Die im Vergleich zur **11**-Bildung aus **7** angenommene langsamere **8**-Bildung ist in Einklang mit der beobachteten Bildungstendenz der Pyrazole **13**.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 125; UV-Spektren: Zeiss Spektrophotometer RPQ 20 A; ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als innerer Standard): Gerät Varian A 60 (60 MHz); Massenspektren (70 eV): Gerät AEI MS 902. Platten für die präparative DC: 2 mm Kieselgel 60 PF₂₅₄₊₃₆₆ der Fa. Merck; wenn nicht anders angegeben, diente als Fließmittel Benzol/5% Essigester.

Die Bestrahlungen mit 300-nm-Licht wurden im Rayonet-Reaktor RPR-208 mit 8 RUL-3000-Å-Lampen unter Verwendung eines Quarzrohres mit Kühlfinger unter Reinstickstoff ausgeführt. Das blaue Licht ($\lambda \approx 400$ nm) isolierte man mit einem Duran-Filter und einer Kupfer(II)-tetraaminsulfat-Lösung¹⁴ (Schichtdicke $d = 1.6$ cm) aus dem Emissionsspektrum eines Hanau-Q-700-Quecksilber-Mitteldruckbrenners; die Belichtungen erfolgen hierbei extern in entgasten und unter Hochvak. abgeschmolzenen Duranrohren. Bei Verwendung des Normag-Fallfilm-

Photoreaktors mit Zwangsumwälzung diente als Strahlungsquelle ein Hanovia-450-W-Quecksilber-Mitteldruckbrenner (Duran-Filter). – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3,3-Dimethyl-5-phenylthio-2-aza-1,3-diazoniacyclopentadien-1,4-diolat (11a)

a) nach 44stdg. Belichtung ($\lambda = 300$ nm) von 0.948 g (4.00 mmol) 3-Dimethylamino-4-(phenylthio)sydnon¹⁵⁾ (**1a**) in 20.0 ml Benzol unterwarf man den Eindampfrückstand einer präp. DC-Trennung. Die mittlere der drei stärksten Zonen enthielt 0.271 g **1a**, und mit der Lösungsmittelfront liefen 92.0 mg (30%) Diphenyldisulfid, aus Ethanol farblose Nadeln mit Schmp. 57–59 °C (Lit.¹⁶⁾ 60 °C), identisch mit authent. Material¹⁶⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Die unterste Bande erbrachte aus Essigester 0.123 g (18%) **11a**, farblose Nadeln mit Zers.-P. 154.5–155.5 °C (lebhaft Gasentwicklung; vorgeheizter Block).

b) Aus 1.00 g (4.22 mmol) **1a**¹⁵⁾ und 12.0 ml Benzol erhielt man nach 68 h Bestrahlung ($\lambda \approx 400$ nm) 0.137 g (18%) **11a** und 0.236 g **1a**. – Nach 22 h Bestrahlung: 69.0 mg (22%) **11a**, 0.685 g **1a**.

IR (KBr): 3065, 3030, 2950 (CH), 1776 (C=O), 1582 (C=C), 741, 681 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1475, 1447, 1342 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (4.23), 327 nm (3.77). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.25$ (s; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.27 (verbreitertes s; C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 237$ (100%, M^+), 135 (53%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}^+$), 121 (53%), 109 (31%), 86 (89%, $(\text{CH}_2)_2\text{NCNO}^+$), 77 (51%).

MS-Hochauflösungen: $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ Ber. 86.0479 Gef. 86.0493

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$ Ber. 135.0142 Gef. 135.0142

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (237.3) Ber. C 50.62 H 4.67 N 17.71 S 13.51

Gef. C 50.72 H 4.56 N 17.66 S 13.66

3-Phenylthio-8-oxa-1-aza-2,5-diazoniaspiro[4,5]deca-1,3-dien-2,4-diolat (11b)

a) 0.837 g (3.00 mmol) 3-Morpholino-4-(phenylthio)sydnon¹⁷⁾ (**1b**), 40.0 ml Benzol; 49 h bestrahlt ($\lambda = 300$ nm). Präp. DC lieferte 74.0 mg (23%) Diphenyldisulfid und 0.122 g (15%) **11b**, farblose Nadeln mit Zers.-P. 170–181 °C (vorgeheizter Block; aus Essigester).

b) 0.863 g (3.09 mmol) **1b**¹⁷⁾, 15.0 ml Benzol; 71 h belichtet ($\lambda \approx 400$ nm): 41.0 mg **1b**, 0.123 g (16%) **11b**.

IR (KBr): 3060, 3000, 2955, 2920, 2860 (CH), 1777, 1764 (C=O), 1580 (C=C), 1121 (CO), 743, 723, 687 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1472, 1463, 1455, 1444, 1438, 1323 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (4.24), 329 nm (3.75). – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.32$ –3.90 (m; 2 NCH_2), 3.90–4.30 (m; 2 OCH_2), 7.22 (s; C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 279$ (93%, M^+), 135 (46%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}^+$), 128 (100%, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2^+$), 121 (64%), 109 (34%), 77 (57%), 51 (43%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (279.3) Ber. C 51.60 H 4.69 N 15.05 S 11.48

Gef. C 51.59 H 4.70 N 14.74 S 11.63

3-Phenylthio-1-aza-2,5-diazoniaspiro[4,5]deca-1,3-dien-2,4-diolat (11c)

a) 1.00 g (3.61 mmol) 4-Phenylthio-3-piperidinosydnon¹⁷⁾ (**1c**), 12.0 ml Benzol; 68 h bestrahlt ($\lambda \approx 400$ nm). Direkte Kristallisation aus Methanol (**11c**) und DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands mit Benzol/10% Essigester erbrachten 0.168 g **1c** und 0.171 g (21%) **11c**, derbe, glas klare Spieße mit Zers.-P. 190–191.5 °C (vorgeheizter Block; aus Essigester). Das vorhandene Diphenyldisulfid wurde nicht isoliert.

b) 1.00 g (3.61 mmol) **1c**¹⁷⁾, 2.50 ml (25 mmol) Piperylen, 12.0 ml Benzol; 72 h bestrahlt ($\lambda \approx 400$ nm): 0.161 g **1c**, 0.177 g (21%) **11c**.

c) 1.00 g (3.61 mmol) **1c**¹⁷⁾, 100 ml Aceton, Ansatz entgast; 48 h bestrahlt ($\lambda = 254$ nm, Duran-Rohr): 94.0 mg (24%) Diphenyldisulfid, 0.136 g (14%) **11c**.

d) 1.00 g (3.61 mmol) **1c**¹⁷⁾, 250 ml Methylendichlorid; 40 min im Normag-Reaktor belichtet: 0.272 g (27%) **11c**.

IR (KBr): 3060, 2990, 2955, 2860 (CH), 1777, 1763 (C=O), 1580 (C=C), 742, 687 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1468, 1455, 1443, 1332 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 236 (4.26), 328 nm (3.77). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.53–2.52 (m; 3 CH_2), 2.92–4.03 (m; 2 CH_2), 7.22 (s; C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 20.1 (s; C-8), 20.8 (s; C-7, C-9), 57.9 (s; C-6, C-10), 93.8 (s; C-3), 125.6 (s; C-2', C-6'), 126.1 (s; C-4'), 129.3 (s; C-3', C-5'), 135.8 (s; C-1'), 168.2 (s; C-4). – MS (70 eV): m/e = 277 (80%, M^+), 135 (24%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}^+$), 126 (53%, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}^+$), 121 (67%), 77 (55%), 70 (40%), 55 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (277.4) Ber. C 56.30 H 5.45 N 15.15 S 11.56
Gef. C 56.38 H 5.21 N 15.10 S 11.81

3,3-Dimethyl-5-methylthio-2-aza-1,3-diazoniacyclopentadien-1,4-diolat (**11d**)

a) 1.00 g (5.71 mmol) 3-Dimethylamino-4-(methylthio)sydnon¹⁵⁾ (**1d**), 12.0 ml Benzol; 24 h belichtet ($\lambda \approx 400$ nm). Präp. DC-Trennung der rotorangefarbenen Lösung mit Benzol/10% Essigester lieferte 0.692 g **1d** und 7.1 mg (2.3%) **11d**, farblose, feine Nadeln mit Schmp. 131–132°C (ab 165°C Gasentwicklung; aus Methanol).

b) Ein gleicher Ansatz ergab nach 68 h Belichtung 0.278 g **1d** und 7.5 mg (1.0%) **11d**.

IR (KBr): 3040, 2920, 2850 (CH), 1777 cm^{-1} (C=O); starke Banden bei 1472, 1434, 1343, 1180 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 233 (3.97), 333 nm (3.78). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.22 (s; SCH_3), 3.18 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). – MS (70 eV): m/e = 175 (41%, M^+), 86 (32%, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$), 73 (18%, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NS}^+$), 58 (25%), 44 (30%), 43 (100%).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ Ber. 175.0414 Gef. 175.0440 (MS)

Überführung von 11c in (Phenylthio)essigsäurepiperidid (12): Die gerührte Lösung aus 0.250 g (0.903 mmol) **11c**, 15.0 ml Benzol und 3.0 ml Essigester versetzte man bei 70°C halbstündlich mit kleinen Mengen Raney-Nickel und extrahierte nach 3 h mit Essigester. Nach dieser Zeit war noch unverändertes **11c** DC-analytisch nachweisbar. DC-Trennung mit Ether erbrachte 39.0 mg **11c** (aus unterer Zone) und 27.0 mg (15%) **12**, farblose Kristalle mit Schmp. 71.5–72.5°C (aus verd. Methanol). Setzte man die Nickel-Zugabe bis zum Verschwinden von **11c** fort, so ließ sich kein Produkt mehr isolieren. **12** war mit einem aus (Phenylthio)acetylchlorid¹⁸⁾ und Piperidin in 97proz. Ausb. synthetisierten Material identisch (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 3080, 3055, 3020, 3000, 2950, 2920, 2855 (CH), 1630 sh, 1620 (C=O), 1583, 1570 (C=C), 743, 737, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (3.81). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.50 (mc; 3 CH_2), 3.41 (mc; 2 NCH_2), 3.72 (s; SCH_3), 7.03–7.57 (m; C_6H_5). – MS (70 eV): m/e = 235.1032 (14%, M^+), 112 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (235.4) Ber. C 66.34 H 7.28 N 5.95 S 13.63
Gef. C 66.46 H 7.19 N 5.96 S 13.65

Bestrahlung von 11a: Nach 65stdg. Belichtung ($\lambda \approx 400$ nm) von 0.250 g (1.06 mmol) **11a**, 5.0 ml Benzol und 5.0 ml Methylendichlorid lieferte die DC-Trennung 0.220 g **11a** und 10.0 mg (73%) Diphenyldisulfid mit Schmp. 58–60°C, identisch mit obigem Produkt.

Photocycloadditionen an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (= ADME)

1-Dimethylamino-3-phenylthio-4,5-pyrazolidicarbonsäure-dimethylester (13a), Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (14) und (Phenylthio)fumarsäure-dimethylester (15)

a) 1.00 g (4.22 mmol) **1a**¹⁵⁾, 2.50 ml (20 mmol) ADME und 12.0 ml Benzol belichtete man 68 h ($\lambda \approx 400$ nm) und trennte den Eindampfrückstand durch DC mit Benzol/10% Essigester in 93.0 mg (17%) **11a**, Zers.-P. 154–155°C (aus Methanol), und 0.447 g **1a**. Die Gemische der beiden obersten Zonen wurden durch erneute DC mit Ether/80% Petrolether in 40.0 mg (5%) **13a**, farbloses, kristallin erstarrendes Öl mit Schmp. 54–56°C, 55.0 mg (9%) **14**, farblose Nadeln mit Schmp. 89–90°C (Lit.¹⁹⁾ 91°C; aus Methanol), sowie in 32.0 mg (5%) **15**, gelbes, bei

115 – 125 °C (Bad)/0.003 Torr destillierendes Öl (Lit. ¹³) Sdp. 134 °C/0.09 Torr), aufgetrennt. Mit geringsten Lösungsmittelanteilen verflüssigten sich die Kristalle von **13a**.

b) Nach 65stdg. Bestrahlung ($\lambda \approx 400$ nm) von 0.250 g (1.06 mmol) **11a**, 2.50 ml (20 mmol) ADME, 5.0 ml Benzol und 5.0 ml Methylendichlorid erhielt man durch direkte Kristallisation des Eindampfrückstands aus Methanol/Methylendichlorid 0.214 g **11a**, und DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands mit Ether/70% Petrolether erbrachte 11.4 mg (30%) **14** und 9.2 mg (18%) **13a**.

c) 0.390 g (1.65 mmol) **11a**, 3.90 ml (32 mmol) ADME, 8.0 ml Benzol, 10.0 ml Methylendichlorid; 32 h belichtet ($\lambda = 300$ nm). Gleiche Aufarbeitung wie bei b) beschrieben lieferte 0.315 g unverändertes **11a** sowie 13% **14** und 14% **13a**.

13a: IR (Film): 3070, 3050, 2995, 2950, 2905, 2880, 2830, 2785 (CH), 1740, 1715 (C=O), 1580 (C=C), 1280, 1230 (CO), 747, 701 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1475, 1438, 1397, 1080, 1050 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 263 nm (3.88). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.75$ (s; N(CH_3)₂), 3.72, 3.87 (2 s; 2 OCH₃), 7.12 – 7.58 (m; C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 335$ (22%, M⁺), 278 (100%), 247 (58%), 219 (96%), 129 (54%), 59 (30%), 44 (52%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (335.4) Ber. C 53.72 H 5.11 N 12.53 S 9.56
Gef. C 54.02 H 5.26 N 12.61 S 9.07

14: IR (KBr): 3080, 3055, 3030, 3010, 2955 (CH), 1738, 1718 (C=O), 1560, 1538 (C=C), 1279, 1262, 1215 (CO), 757 cm^{-1} (*o*-disubst. C_6H_4 -Wagging). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.90$, 3.98 (2 s; 2 OCH₃), 7.17 – 8.02 (m; 4 Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 250$ (100%, M⁺), 219 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (250.3) Ber. C 57.59 H 4.03 S 12.81 Gef. C 57.62 H 3.99 S 12.93

15: IR (Film): 3055, 2995, 2950, 2840 (CH), 1730, 1710 (C=O), 1590, 1580 (C=C), 1250, 1197 (CO), 745, 688 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 255 (3.85), 287 nm (3.88). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.33$, 3.78 (2 s; 2 OCH₃), 6.37 (s; CH), 7.17 – 7.60 (m; C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 252$ (100%, M⁺), 221 (31%), 193 (36%), 161 (58%), 134 (39%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (252.3) Ber. C 57.13 H 4.80 S 12.71 Gef. C 57.50 H 5.01 S 12.69

3-Phenylthio-1-piperidino-4,5-pyrazolidicarbonsäure-dimethylester (**13c**)

a) 1.00 g (3.61 mmol) **1c**¹⁷⁾, 2.50 ml (20 mmol) ADME, 10.0 ml Benzol; 62 h bestrahlt ($\lambda = 400$ nm). DC-Trennung mit Benzol/10% Essigester lieferte 0.361 g **1c** (aus mittlerer Zone) und 0.109 g (17%) **11c**, farblose Nadeln mit Zers.-P. 185 – 186 °C (aus Essigester). Das Substanzgemisch der oberen Zone ließ sich durch DC mit Benzol (fünffmal entwickelt) in 38.0 mg (7%) **14** mit Schmp. 89 – 90 °C (aus Methanol), 27.0 mg (5%) **15** und 66.0 mg (8%) **13c**, Schmp. 96.5 – 97.5 °C (aus Methanol), trennen.

b) 0.400 g (1.44 mmol) **11c**, 4.0 ml (33 mmol) ADME, 20.0 ml Methylendichlorid; 135 h bestrahlt ($\lambda = 254$ nm, Duran-Rohr). DC (Ether/80% Petrolether): 0.171 g **11c**, 88.0 mg (43%) **14** und 15.0 mg (5%) **13c**.

IR (KBr): 3075, 2980, 2940, 2850 (CH), 1746, 1731 (C=O), 1583, 1537 (C=C), 1268, 1230 (CO), 740, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1479, 1468, 1441, 1433, 1398, 1092, 1069 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 262 nm (sh, 3.90). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.25$ – 1.93 (m; 3 CH₂), 2.93 – 3.32 (m; NCH₂), 3.77, 3.97 (2 s; 2 OCH₃), 7.15 – 7.62 (m; C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 375$ (100%, M⁺), 292 (42%), 266 (94%), 259 (17%), 234 (23%), 109 (13%), 84 (48%), 83 (55%), 55 (35%), 42 (32%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (375.5) Ber. C 57.58 H 5.64 N 11.19 S 8.54
Gef. C 57.82 H 5.78 N 10.96 S 8.73

1-Dimethylamino-3-methylthio-4,5-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (13d): 1.00 g (5.71 mmol) **1d**¹⁵, 2.50 ml (20 mmol) ADME, 10.0 ml Benzol; 62 h bestrahlt ($\lambda \approx 400$ nm). Durch DC mit Benzol/10% Essigester gelangte man zu 0.308 g **1d**, 4.0 mg (0.6%) **11d** mit Schmp. 129.5–130.5 °C, und die oberste Zone ergab 19.0 mg (1.8%) **13d**, farblose Nadelchen mit Schmp. 120–121 °C (aus Methanol).

IR (KBr): 3005, 2980, 2950, 2930, 2890, 2835 (CH), 1745, 1711 (C=O), 1540, 1492 (Aromatenbanden), 1282, 1240 cm^{-1} (CO); starke Banden bei 1400, 1084, 1053 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 273 nm (3.58). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.50 (s; SCH_3), 2.82 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.77, 3.92 (2 s; 2 OCH_3). – MS (70 eV): m/e = 273 (100%, M^+), 242 (18%), 226 (28%), 198 (23%), 194 (21%), 44 (41%), 43 (25%), 42 (25%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ Ber. 273.0780 Gef. 273.0796 (MS)

- 1) Teilweise vorveröffentlicht: *H. Gotthardt, F. Reiter, A. Gieren und V. Lamm*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2331.
- 2) Auszug aus der Dissertation *F. Reiter*, Univ. München 1977.
- 3) *C. H. Krauch, J. Kuhls und H.-J. Piek*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4043.
- 4) *H. Gotthardt und F. Reiter*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2749.
- 5) *C. S. Angadiyavar und M. V. George*, *J. Org. Chem.* **36**, 1589 (1971).
- 6) *Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1667 (1971); **45**, 3202 (1972).
- 7) *M. Märky, H.-J. Hansen und H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1275 (1971).
- 8) *M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner und H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1477 (1978).
- 9) *H. Gotthardt und F. Reiter*, *Chem. Ber.* **112**, 1206 (1979)
- 10) *H. Gotthardt und F. Reiter*, *Chem. Ber.* **112**, 1635 (1979), und dort zit. Lit.
- 11) *K.-H. Pfoertner und J. Foricher*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 653 (1980).
- 12) *A. Gieren und V. Lamm*, *Acta Crystallogr. B* **34**, 3248 (1978).
- 13) *J. W. McDonald, J. L. Corbin und W. E. Newton*, *Inorg. Chem.* **15**, 2056 (1976).
- 14) *H. Gotthardt und S. Nieberl*, *Chem. Ber.* **109**, 2871 (1976).
- 15) *Takeda Chemical Industries, Ltd.* (Erf. *K. Masuda und T. Okutani*), *Jpn. Pat.* 7020902 (15. Juli 1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 87927 m (1970)]; *Tetrahedron* **30**, 409 (1974).
- 16) *C. Vogt*, *Liebigs Ann. Chem.* **119**, 142 (1961).
- 17) *H. Gotthardt und F. Reiter*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 63.
- 18) *A. Mooradian, C. J. Cavallito, A. J. Bergman, E. J. Lawson und C. M. Suter*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3372 (1949).
- 19) *K. Undheim und R. Lie*, *Acta Chem. Scand.* **27**, 595 (1973).

[304/80]