

Neue heterocyclische Systeme aus elektrophilen Cyclopropenen und N-Nucleophilen¹⁾

Heinz Dürr*, Hubert Groß und Gerd Hauck

FB 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 16. Juni 1982

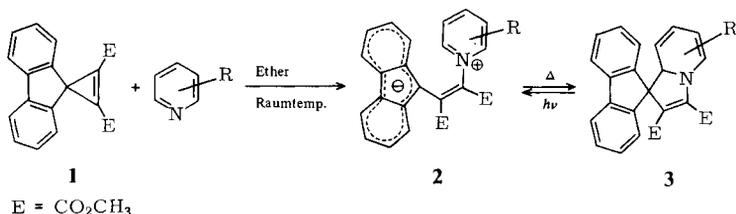
Die Reaktion des elektronenarmen Spirocyclopropens **1** mit Elektronen-Überschuß-Heterocyclen ergibt die Betaine **4a**, die fünfgliedrigen Heterocyclen **5b–d** und die Spiroheterocyclen **6a–c**. Spektroskopische Daten sowie der zu den Addukten führende Mechanismus werden vorgestellt.

New Heterocyclic Systems from Electrophilic Cyclopropenes and N-Nucleophiles¹⁾

Reaction of the electron-deficient spirocyclopropene **1** with electron-rich heterocycles affords betaine **4a**, the five-membered heterocycles **5b–d**, and the spiroheterocycles **6a–c**. Spectral data as well as a mechanism for the formation of adducts are presented.

Elektrophile Cyclopropene erwiesen sich in letzter Zeit als interessante Bausteine für die Synthese von Heterocyclen^{1a,2–4)}. Die Ursache dafür ist a) ein für Cyclopropen typisches hohes Reaktivitätspotential und b) die prinzipielle Möglichkeit zur Reaktivitätsumpolung⁵⁾ unter Bildung 1,4-difunktionalisierter Produkte. Cyclisierung der Primäraddukte führte im Falle von arenoanalogen Azomethinen als N-Nucleophile zu polycyclischen Pyrrolinen³⁾.

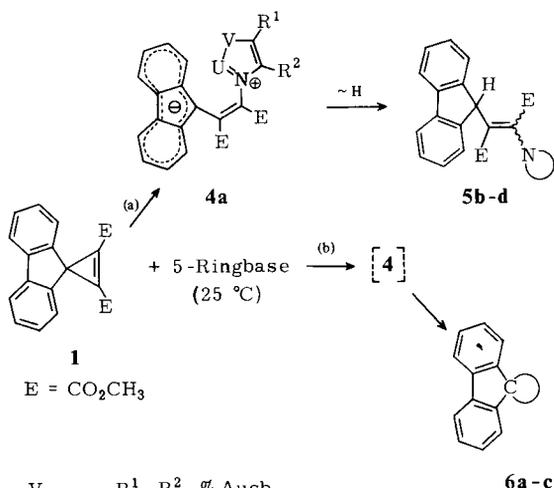
So ergab die Umsetzung von elektrophilen Spirocyclopropenen mit Pyridin-Derivaten in sehr guten Ausbeuten Spiro-dihydroindolizine **3**^{3,6,7)}. Diese von uns erstmals synthetisierten Spiro-dihydroindolizine haben präparative Bedeutung und sind als neue photochrome Systeme auch von erheblichem Interesse bei der Anwendung als Bildaufzeichnungssysteme, als Daten-Speicher- oder Daten-Display-Systeme, für „Photo-print“- oder Photowiderstand-Systeme^{8–11)}. Auch für die Sonnenenergiekonversion^{12–16)} werden die Spiroverbindungen **3** auf ihre Verwendung hin geprüft.



In dieser Arbeit berichten wir über Umsetzungen von Spirocyclopropenen mit N-Elektronen-Überschuß-Heterocyclen vom Typ des Pyrazols, Imidazols, Thiazols, Oxazolins und benzoanellierter Derivate.

Umsetzung mit Elektronen-Überschuß-Heterocyclen

Bei der Umsetzung des als Modells substanz für elektrophile Cyclopropene verwendeten Spirocyclopropens **1** mit den N-haltigen Fünfring-Heterocyclen konnten in guten Ausbeuten die Produkte **4a**, **5b-d** und **6a-c** isoliert werden. Zu **1** in Ether-Lösung wurden äquimolare Mengen der N-Heterocyclen gegeben, wobei tiefrote bzw. tiefgrüne Lösungen entstanden, die in einem abgedunkelten Kolben bei Raumtemperatur ein bis drei Tage gerührt wurden.



	U	V	R ¹	R ²	% Ausb.
4a	C-CH ₃	N-CH ₃	H	H	88

	-N	% Ausb.
5b		93
c		82
d		61

	>C	% Ausb.
6a		68
6b		63
6c		77

2,3,3-Trimethyl-3*H*-indol, 3,5-Dimethylpyrazol und Pyrazol lieferten auf diese Weise die acyclischen Verbindungen **5b**, **c** und **d**. Aus ihnen ließ sich mit starken Basen wie z. B. Kalium-*tert*-butylat das 9-Fluorenyl-Proton entfernen, wobei ein tiefrotes Anion entstand. Die Bildung der Verbindungen **5** über ein Betain **4** als Zwischenstufe ist wahrscheinlich. Im Verlaufe der Reaktion wird dann ein CH-acides Proton vom Heterocyclen auf den Fluorenylrest übertragen. Bei **5b** wird im ¹H-NMR-Spektrum das Proton an C-9 des Fluorenylrestes bei $\delta = 5.14$, bei **5c** und **d** bei $\delta = 4.18$ bzw. 4.20 gefunden.

Eine Erklärung für die variable chemische Verschiebung dieses Protons wäre die nicht näher bestimmte Stellung der Substituenten an der Doppelbindung.

Bei der Umsetzung von **1** mit 1,2-Dimethylimidazol konnte das hellrote Betain **4a** in 88proz. Ausbeute isoliert werden. Offensichtlich werden die Ladungen in diesem neuen Farbstoff so gut stabilisiert, daß das Betain **4a** stabil ist. Mit Säuren geht **4a** in ein hellgelbes Salz über, aus dem mit einer Base das Betain zurückgebildet werden kann.

Aufgrund einer Mitteilung von *Ege* über die Umsetzung von organischen Sulfiden mit elektrophilen Cyclopropenen^{17,18} schien die Frage interessant, welches Heteroatom im Falle *ambidenter* Reagentien die Cyclopropen-Doppelbindung angreift.

Ließ man das Spirocyclopropen **1** mit Oxazol-Derivaten reagieren, die sowohl ein nucleophiles Stickstoff- als auch ein Sauerstoffatom enthalten, so addierte sich das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an die Doppelbindung des Cyclopropenrings. Mit 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin und 4-Benzyliden-2-methyl-5-oxazolone konnten die Substanzen **6a** und **b** isoliert werden. Beide Verbindungen erwiesen sich nicht als photochrom. Bei der Umsetzung des ebenfalls ambidenten Benzothiazols reagierte ebenfalls das Stickstoffatom mit der Cyclopropendoppelbindung, wobei das cyclische Spiroprodukt **6c** entstand. Aus den spektroskopischen Daten konnten die spirocyclischen Strukturen **6a** – **c** abgeleitet werden. Die UV-Spektren von **6a** – **c** schlossen dabei eine offenkettige Betainstruktur wie bei **4a** aus.

Die IR- und die ¹H-NMR-Daten sind charakteristisch für die Strukturen **6a** – **c**. Typisch ist das ¹³C-NMR-Spektrum von **6c**, welches das Spiro-C-Atom bei 62.0 ppm und das sp³-hybridisierte, tertiäre CH zwischen N und S bei 84.7 ppm aufweist.

Eine Umsetzung von **1** mit 5-Amino-1,4-diphenyl-1,2,3-triazol verlief negativ.

Die Synthese des Systems **6** stellt einen einfachen Zugang zu N-Brückenkopf-Heterocyclen dar. Diese Darstellungsmethode ist damit klassischen Verfahren zur Dihydroindolizin-Herstellung überlegen^{19–22}.

Diskussion der Ergebnisse

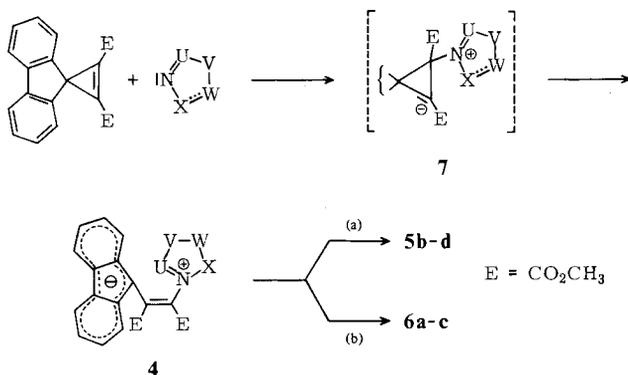
Die Reaktion **1** → **4** → **5** bzw. **6** dürfte wie folgt ablaufen: Zunächst greift das freie Elektronenpaar des nucleophilen Stickstoffs die durch Elektronenakzeptoren aktivierte Doppelbindung des Cyclopropens **1** unter Bildung eines Cyclopropyl-Anions **7** an. Dieses Anion unterliegt sofort einer Ringöffnung zum Betain **4**. Diese electrocyclic Reaktion ist als Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung bekannt und sollte unter Erhalt der Orbital-Topologie verlaufen^{23–26}. *Woodward* und *Hoffmann* sagten für die thermische Isomerisierung einen konrotatorischen Verlauf voraus, was wenig später von *Huisgen*²⁷) an den isoelektronischen – aber ungeladenen – Aziridinen verifiziert werden konnte.

Das als Zwischenstufe auftretende labile Betain **4**, jeweils erkenntlich an der Farbe, kann sich nun wie im Falle von **4a** auf zwei Wegen stabilisieren:

- a) Durch Wanderung eines Protons zu den Verbindungen **5b** – **d**.
- b) Durch Ringschluß zu **6a** – **c**.

Steht ein acides Proton zur Verfügung oder kann sich ein konjugiertes System (**5b**) ausbilden, so scheint die Stabilisierung durch die Wanderung eines Protons nach Weg (a) zum Fluorenylrest einzutreten. Ist dies nicht der Fall, so bleibt dem Betain **4**

noch die Möglichkeit zur thermischen Cyclisierung. Da es sich auch hier um ein 6π -System handelt, sollte die Cyclisierung disrotatorisch verlaufen.



Im Falle von **4a** scheint die negative Ladung durch das aromatische Fluorenyl-Anion und die positive Ladung durch den Heterocyclus so gut stabilisiert zu werden, daß die Betainform stabil ist. Die Bildung der Produkte **4**, **5** und **6** sind somit weitere Beispiele für die große Affinität der aktivierten Cyclopropendoppelbindung gegenüber der Azomethin-Funktion. Da die bei diesen Umsetzungen erhaltenen Produkte keine Photochromie mehr aufwiesen, bestätigten diese Versuche die Hypothese, daß die Photochromie an das Dihydro- bzw. Tetrahydroindolizin-System geknüpft ist, daß also der Sechsring eine entscheidende Rolle spielt und nicht durch einen Fünfring ersetzt werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – Analysen²⁸⁾: Ultramikroschnellmethode. – IR-Spektren: Beckman-Geräte IR 33 und IR 4230. – NMR-Spektren: Instrumente WH 90, HX 90 (Bruker) und A 60 (Varian). – UV-Spektren: Beckman DU 8-Gerät. – Photolysen wurden in Reaktoren nach Schenck²⁹⁾ ausgeführt. Zur Darstellung der Ausgangsprodukte s. Lit.^{30–35)}.

9-[2-(2,3-Dimethyl-1-imidazolio)-1,2-bis(methoxycarbonyl)ethenyl]-9-fluorenid (4a): Zu 0.306 g (1.0 mol) **1** in 50 ml Ether wurden 0.096 g (1.0 mol) 1,2-Dimethylimidazol gegeben, wobei augenblicklich eine tiefe Rotfärbung auftrat. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemp. in einem abgedunkelten Kolben gerührt. Aus der immer noch roten Lösung wurden nach Entfernen des Solvens 0.350 g (88 %) rote Kristalle vom Schmp. 196°C isoliert. – IR (KBr): 3100, 2920 (C–H), 1720, 1650 (C=O), 1510, 1450, 1400, 1360, 1345, 785, 745 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.32 (s, 3H, CH_3), 3.37 (s, 3H, CH_3), 3.71 und 3.92 (s je 3H, OCH_3), 6.63 (d, J = 2 Hz, Imidazol-5-H), 6.95–8.00 (m, 8H, Aromaten-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (402.4) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.41 H 5.55 N 6.80

2-(2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-2-methylen-1-indoliny)-3-(9-fluorenyl)-2-butendisäure-dimethylester (5b): 0.612 g (2.0 mmol) **1** in 50 ml Ether wurden mit 0.320 g (2.0 mmol) 2,3,3-Trimethyl-

3*H*-indol versetzt und 24 h bei Raumtemp. in einem abgedunkelten Kolben gerührt. Nach Einengen schieden sich 0.860 g (92.5%) hellgelbe Kristalle **5b** mit Schmp. 165 °C ab, die noch mit trockenem Ether nachgewaschen wurden. – IR (KBr): 3050, 2963 (C–H), 1740, 1720 (C=O), 1665, 1600, 1480, 1450, 1380, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.41 (s, 3H, CH₃), 1.52 (s, 3H, CH₃), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 4.40 (m, 2H, =CH₂), 5.14 (s, 1H, 9-Fluorenyl-H), 6.92–8.04 (m, 12H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 465 (100%, M⁺), 450 (5.2, M⁺ – CH₃), 406 (63.4, M⁺ – CO₂CH₃), 347 (5.5, M⁺ – 2CO₂CH₃), 247 (26.5, C₁₇H₁₃O₂), 165 (28.9, Fluorenyl).

C₃₀H₂₇NO₄ (465.3) Ber. C 77.41 H 5.80 N 3.01 Gef. C 77.50 H 5.80 N 3.03

2-(3,5-Dimethyl-1-imidazolyl)-3-(9-fluorenyl)-2-butendisäure-dimethylester (**5c**): 0.306 g (1.0 mmol) **1** in 50 ml Ether wurden mit 0.096 g (1.0 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol versetzt. Die Lösung wurde in einem abgedunkelten Kolben bei Raumtemp. gerührt. Nach 4 Tagen schieden sich 0.330 g (82%) farblose Kristalle mit Schmp. 219 °C ab, die noch mit trockenem Ether nachgewaschen wurden. – IR (KBr): 3050, 2920 (C–H), 1740, 1725 (C=O), 1580, 1460, 1380, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.30 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 4.18 (s, 1H, 9-Fluorenyl-H), 5.75 (s, 1H, Pyrazol-H), 6.85–7.95 (m, 8H, Aromaten-H).

C₂₄H₂₂N₂O₄ (402.3) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.59 H 5.56 N 6.99

2-(9-Fluorenyl)-3-(1-pyrazolyl)-2-butendisäure-dimethylester (**5d**): 0.306 g (1.0 mmol) **1** in 50 ml Ether wurden mit 0.068 g (1.0 mmol) Pyrazol versetzt und bei Raumtemp. im abgedunkelten Kolben gerührt. Nach 3 Tagen wurden 0.290 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 179 °C isoliert. – IR (KBr): 3020, 2920 (C–H), 1742, 1720 (C=O), 1450, 1400, 1340, 795, 750 cm⁻¹. – UV: λ_{max} (ε) = 270 nm (1.48 · 10⁴). – ¹H-NMR: δ = 3.69 und 3.90 (s, je 3H, OCH₃), 4.20 (s, 1H, 9-Fluorenyl-H), 6.21 (t, *J* = 2 Hz, 1H, Pyrazol-4-H), 6.80–7.15 (m, 2H, Pyrazol-3- und 5-H), 7.20–7.95 (m, 8H, Aromaten-H).

C₂₂H₁₈N₂O₄ (374.4) Ber. C 70.58 H 4.80 N 7.48 Gef. C 70.27 H 4.86 N 7.41

2',3'-Dihydro-7a'-methylspiro[fluoren-9,7'(7a'H)-pyrrolo[2,1-b]oxazol]-5',6'-dicarbonsäure-dimethylester (**6a**): 0.306 g (1.0 mmol) **1** in 50 ml Ether wurden mit 0.085 g (1.0 mmol) 2-Methyl-2-oxazol in versetzt, wobei sofort Rotfärbung auftrat. Die Lösung wurde im abgedunkelten Kolben 48 h gerührt. Nach Einengen schieden sich 0.265 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp. 138 °C ab. – IR (KBr): 2900 (C–H), 1735, 1710 (C=O), 1610, 1450, 1360, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 0.85 (s, 3H, CH₃), 3.25 und 3.97 (s, je 3H, OCH₃), 3.20–4.10 (m, 4H, Oxazolidin-H), 7.13–7.82 (m, 8H, Aromaten-H).

C₂₃H₂₁NO₅ (391.4) Ber. C 70.58 H 5.23 N 3.49 Gef. C 69.87 H 5.29 N 3.29

2',3'-Dihydro-7a'-methyl-2'-oxo-3'-(phenylmethyl)spiro[fluoren-9,7'(7a'H)-pyrrolo[2,1-b]oxazol]-5',6'-dicarbonsäure-dimethylester (**6b**): 0.306 g (1.0 mmol) **1** in 50 ml absol. Ether wurden mit 0.189 g (1.0 mmol) 4-Benzyliden-2-methyl-5-oxazol in versetzt und bei Raumtemp. im abgedunkelten Kolben gerührt. Nach 2 Tagen wurden 0.310 g (63%) gelbe Kristalle vom Schmp. 132 °C isoliert. – IR (KBr): 3060, 2975 (C–H), 1845, 1760, 1720 (C=O), 1650 (C=C), 1600, 1445, 1250, 730 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.38 (s, 3H, CH₃), 3.83 (s, 6H, OCH₃), 7.18 (s, 1H, Methin-H), 7.20–8.22 (m, 13H, Aromaten-H).

C₃₀H₂₃NO₆ (492.5) Ber. C 73.09 H 4.67 N 2.82 Gef. C 72.99 H 4.65 N 2.67

Spiro[fluoren-9,3'(3a'H)-pyrrolo[2,1-b]benzothiazol]-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester (**6c**): 0.70 g (2.29 mmol) **1** wurden in 40 ml Ether wie üblich mit 0.309 g (2.29 mmol) Benzothiazol versetzt. Nach 2 Tagen waren 0.78 g (77%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 184 °C ausgefallen. – UV: λ_{max} (log ε) = 303 nm (3.968). – IR: 3005 w, 2960 w, 1745 s (C=O), 1612 ss (C=O), 1435 s, 1260 ss, 1065 s, 818 m, 742 s cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 3.30 und 3.94 (s, je 3H, CH₃), 6.38

(s, 1H), 7.0–8.0 (12H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CFCl_3): $\delta = 51.16$ und 52.92 (CH_3), 62.02 (Spiro-C), 84.71 (SCH), 110 – 150 (Aromaten-C).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$ (441.5) Ber. C 70.73 H 4.34 N 3.17 Gef. C 70.50 H 4.31 N 3.10

- 1) Photochrome Systeme 7; 6. Mittel.: *H. Dürr, H. Groß, G. Hauck und H. Hermann*, J. Photochem. **17**, 30 (1981). – ^{1a)} *A. W. Krebs*, Angew. Chem. **77**, 10 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 10 (1965).
- 2) *M. L. Deem*, Synthesis **1972**, 675.
- 3) *G. Hauck und H. Dürr*, Angew. Chem. **91**, 1010 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 945 (1979).
- 4) *G. Hauck und H. Dürr*, J. Chem. Res. (S) **1981**, 180; (M) **1981**, 2227.
- 5) *D. Seebach*, Angew. Chem. **91**, 259 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 239 (1979).
- 6) *H. Groß und H. Dürr*, Angew. Chem. **94**, 204 (1982); Angew. Chem., Suppl. **1982**, 559; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 216 (1982).
- 7) (Erf. *H. Dürr und G. Hauck*), D. O. S. 2906193 (1980) [Chem. Abstr. **94**, 123 108 q (1981)].
- 8) *G. H. Brown*, Photochromism, Wiley Interscience, New York 1971.
- 9) *E. Fischer*, Chem. Unserer Zeit **9**, 85 (1979).
- 10) *G. A. Delzenne*, Adv. Photochem. **11**, 2 (1979).
- 11) *H. G. Heller, P. J. Darcy und R. J. Hart*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 571.
- 12) *H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schleker und R. Weitz*, Angew. Chem. **91**, 696 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 652 (1979).
- 13) *E. Schumacher*, Chimia **32**, 193 (1978).
- 14) *G. Jones, S. H. Chiang und P. T. Xuan*, J. Photochem. **1979**, 1.
- 15) *N. Sutin und C. Creutz*, Pure Appl. Chem. **52**, 2717 (1980).
- 16) *P. A. Brugger, P. P. Infelzer, A. M. Braun und M. Grätzel*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 320 (1981).
- 17) *G. Ege*, Privatmitteilung 1979.
- 18) *G. Ege, K. Gilbert und F. Nader*, Chem. Ber. **114**, 1074 (1981).
- 19) *E. Pohjalla*, Tetrahedron Lett. **1972**, 2585.
- 20) Vgl. auch *H. Albrecht und F. Kröhnke*, Liebigs Ann. Chem. **717**, 96 (1960).
- 21) *N. S. Basketter und A. O. Plunkett*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 594.
- 22) Verwandte Systeme s. auch *T. Eicher und D. Krause*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1213; *J. Curtze, R. Dach, K. H. Duchardt und F. Kröhnke*, Chem. Ber. **112**, 2197 (1979).
- 23) *Nguyen Trong Anh*, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, S. 31, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 24) *S. W. Staley*, in Lit. ²⁵⁾ S. 214.
- 25) Organic Chemistry, Vol. 35: Pericyclic Reactions, Vol. 1, S. 1 (*A. P. Marchand und R. E. Lehr*, Eds.), Academic Press, New York 1977.
- 26) *E. N. Marvell*, Thermal Electrocyclic Reactions, Academic Press, New York 1980.
- 27) *R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1753 (1967).
- 28) *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 29) *A. Schönberg*, Präparative organ. Photochemie, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1958.
- 30) *C. Dietrich-Buchecker und M. Franck-Neumann*, Tetrahedron **33**, 751 (1977).
- 31) *H. Dürr und L. Schrader*, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 536 (1969).
- 32) *H. Dürr und R. Ruge*, Angew. Chem. **84**, 215 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 224 (1972).
- 33) *H. Dürr, B. Ruge und T. Ehrhard*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 214.
- 34) *H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1132.
- 35) *H. Dürr und L. Schrader*, Chem. Ber. **104**, 941 (1971).

[189/82]