

## Notiz / Note

Photolyse von 3-Methyl-5,5-diphenyl-3,5-dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-on<sup>[1]</sup>

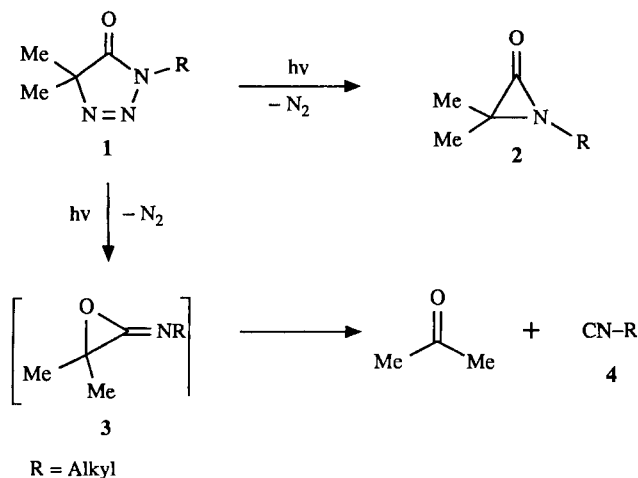
Helmut Quast\* und Thomas Hergenröther

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 7. Juli 1992

**Key Words:** 4*H*-1,2,3-Triazol-4-one, 3,5-dihydro- / Photoextrusion of molecular nitrogen / Indol-2-one, 2,3-dihydro- / Aziridinone /  $\alpha$ -Lactam / Decarbonylation**Photolysis of 3-Methyl-5,5-diphenyl-3,5-dihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-one<sup>[1]</sup>**Irradiation ( $\lambda \geq 280$  nm) of a degassed solution in deuterated benzene of the dihydro-1,2,3-triazolone **5** yields the dihydroindolone **7**, the imine **9**, and its photoreduction product **10**, besides molecular nitrogen.dolone **7**, the imine **9**, and its photoreduction product **10**, besides molecular nitrogen.

Durch Photoextrusion von molekularem Stickstoff aus 3,5,5-Trialkyldihydro-4*H*-1,2,3-triazol-4-onen **1** erhielt man Aziridinone **2** ( $\alpha$ -Lactame) neben Aceton und Isocyaniden **4**, die vermutlich durch Zerfall intermediärer Iminooxirane **3** entstehen. Daneben entstanden durch [3 + 2]-Photocycloreversion geringe Mengen Alkylisocyanat und Dialkyldiazoverbindung<sup>[2]</sup>. Von dem lange bekannten 5,5-Diphenyldihydrotriazolon **5**<sup>[3]</sup> wurde bisher nur die Lewis-Säure-katalysierte Zersetzung untersucht: Unter dem Einfluß von Bortrifluorid-Diethylether wird Stickstoff abgespalten und das Dihydro-2-indolon **7** gebildet<sup>[4]</sup>. Im Hinblick auf die Anwendungsbreite der photochemischen Aziridinon-Synthese aus solchen Dihydro-1,2,3-triazolonen untersuchten wir jetzt die Photolyse von **5**. Phenylgruppen können nämlich das Ergebnis wesentlich beeinflussen, indem sie sich an der Cyclisierung von Zwischenstufen beteiligen wie bei der Photoextrusion von Stickstoff aus Phenyl-substituierten Dihydotetrazol-5-onen<sup>[5]</sup> und 5-Iminodihydotetrazolen, die Benzimidazol-Derivate ergibt<sup>[6]</sup>.



Bestrahlte man in einem zugeschmolzenen NMR-Probenrohr eine entgaste Lösung des Dihydrotriazolons **5** in [D<sub>6</sub>]Benzol durch ein 295-nm-Kantenfilter, betrug der Umsatz nach einer Stunde weniger als 10%. Erst mit Licht kürzerer Wellenlänge (280-nm-Kantenfilter) nahm **5** rascher ab (Abb. 1). Von Anfang an beobachtete

man neben einer Gasentwicklung die Bildung von zwei Photoprodukten, die durch ihre <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen als Dihydro-2-indolon **7**<sup>[7]</sup> und Benzophenon-*N*-methylimin (**9**)<sup>[8]</sup> identifiziert wurden. Nach Photolyse etwa der Hälfte von **5** erschienen die NMR-Signale eines Sekundär-Produkts, das sich in gleicher Weise als *N*-Methyl-1,1-diphenylmethanamin (**10**) zu erkennen gab (Abb. 1). Benzophenon und Methylisocyanid, die Zerfallsprodukte des hypothetischen Iminooxirans **11**<sup>[2]</sup>, konnten nicht nachgewiesen werden.

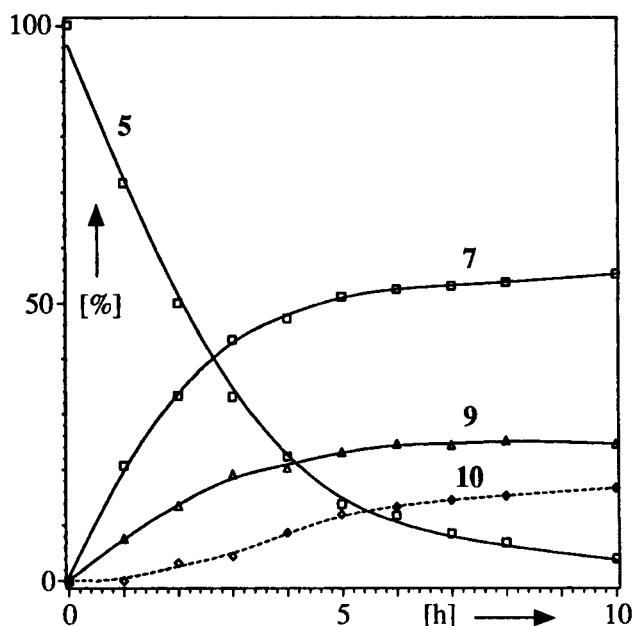
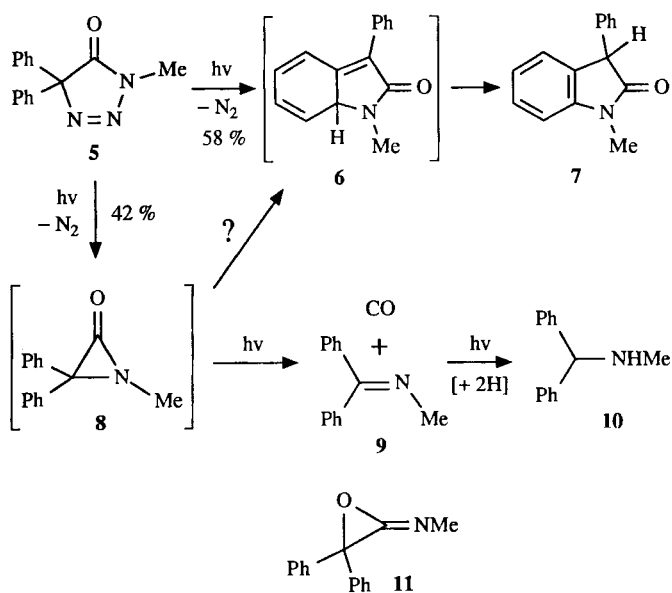


Abb. 1. Relative Anteile des Dihydroindolons **7**, des Imins **9** und des Amins **10** bei der Photolyse des Dihydro-1,2,3-triazolons **5** in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 20°C

Die Bildungsweise der Photoprodukte ist bis zu einem gewissen Grade offenkundig. Das Imine **9** kann als Indiz für das intermediäre Auftreten des Aziridinons **8** gelten, denn die Photodecarbonylierung

von Aziridinonen kennt man schon lange<sup>[9]</sup>. Das Gleiche gilt für die Photoreduktion des Imins **9** zu dem Diphenylmethanamin **10**<sup>[10]</sup>. Das Dihydro-2-indolon **7**, das mit etwa 60% den Hauptanteil der Photoprodukte ausmacht, bildet sich zweifellos durch Wasserstoff-Verschiebung und Aromatisierung aus dem Dihydro-7aH-2-indolon **6**. Dieses kann auf verschiedenen Wegen (**5** → **6**, **8** → **6**, **11** → **6**) entstehen, die auf Grund der vorliegenden Experimente nicht zu unterscheiden sind. Dihydro-2-indolone erhielt man auch bei einigen anderen Reaktionen an Stelle von Aziridinonen, so bei der Dehydrochlorierung des  $\alpha$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -diphenylacetanilids<sup>[11,12]</sup>, der Belichtung von Diphenyldiazomethan in Gegenwart von Phenylisocyanat<sup>[11,13]</sup> und der Umsetzung von 2-Diazopropan mit Phenylisocyanat bei höherer Temperatur<sup>[14]</sup>. Wenn dabei neben Phenylgruppen an einem Kohlenstoff-Atom eine *N*-Phenylgruppe vorhanden ist, beteiligt sich diese bevorzugt an der Cyclisierung<sup>[11–13]</sup>, so daß hauptsächlich Dihydro-3aH-2-indolone als Zwischenstufen gebildet werden.



Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmp.: In zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, bestimmt. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC 200 und AC 250. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200 und AC 250. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-Spektren gesichert. Wenn nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren von Lösungen in [D<sub>6</sub>]Benzol aufgenommen. — IR: Perkin-Elmer 1420. — MS (70 eV): Finnigan MAT 8200. — 3-Methyl-5,5-diphenyl-3,5-dihydro-4H-1,2,3-triazol-4-on (**5**) wurde nach Literaturangaben<sup>[3]</sup> hergestellt.

1-Methyl-3-phenyl-1,3-dihydro-2H-indol-2-on (**7**): Nach Lit.<sup>[7]</sup> erhielt man aus 7.6 g (25 mmol)  $\alpha$ -Brom-*N*-methyl- $\alpha,\alpha$ -diphenylacetamid<sup>[7]</sup> und 6.8 g (50 mmol) Aluminiumchlorid 4.2 g (76%) farblose Kristalle mit Schmp. 119 °C (Lit.<sup>[7]</sup> 119.5 °C, 80%). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.67 (Me), 4.24 (PhCH), 6.3–7.2 (Ar-H) (Lit.<sup>[15]</sup> <sup>1</sup>H-NMR in [D]Trichlormethan). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 25.8 (Me), 51.9 (CHPh), 108.0, 122.3, 125.3, 127.5, 128.3, 128.82, 128.88 (Aryl-CH), 129.1, 137.5, 145.1 (quart. C), 175.0 (CO).

*N*-(Diphenylmethylene)methanamin (**9**): Nach Lit.<sup>[8]</sup> erhielt man aus 18.2 g (0.1 mol) Benzophenon und Methylamin bei 180–185 °C

nach 12 h 13.3 g (68%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 92 °C/10<sup>-1</sup> Torr (Lit.<sup>[8]</sup> 93 °C/0.4 Torr, 77%). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.22 (Me), 6.9–7.2 (2 Ph); (Lit.<sup>[16]</sup> <sup>1</sup>H-NMR in [D]Trichlormethan). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 41.4 (Me), 128.0, 128.3, 128.69, 128.72, 128.73, 129.9 (Ar-CH), 137.1, 140.4 (*ipso*-C), 168.7 (C=N).

*N*-Methyl-1,1-diphenylmethanamin (**10**): In Anlehnung an Lit.<sup>[17]</sup> rührte man eine Lösung von 1.95 g (10 mmol) **9** und 0.76 g (29 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 10 ml 2-Propanol 3 h bei 60–70 °C. Man gab wenig 2 M HCl zu, machte mit 2 M NaOH alkalisch, extrahierte mit Ether (3 × 20 ml) und destillierte das Lösungsmittel und das farblose Öl i. Vak. Man erhielt 1.67 g (85%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 120 °C/10<sup>-2</sup> Torr, die zu einem farblosen Feststoff mit Schmp. 40 °C erstarrte (Lit.<sup>[18]</sup> Schmp. 40 °C). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.07 (br., NH), 2.18 (Me), 4.49 (CH), 7.0–7.4 (2 Ph). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 35.1 (Me), 70.0 (Ph<sub>2</sub>CH), 127.1 (*p*-CH), 127.7, 128.6 (*o*-, *m*-CH), 144.8 (*ipso*-C).

Photolyse von **5**: In ein NMR-Probenrohr gab man 20–25 mg (0.08–0.11 mmol) **5**, kondensierte mit LiAlH<sub>4</sub> getrocknetes und bei 10<sup>-5</sup> Torr mehrmals entgastes [D<sub>6</sub>]Benzol unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ein, entgaste mehrmals und schmolz das Probenrohr bei 10<sup>-5</sup> Torr zu. Die Lösung belichtete man bei 20 °C mit einer fokussierten 500-W-Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 500 W/2 der Firma Osram (Quarz-Optik, 10-cm-Wasserfilter, 5-mm-Kantenfilter WG 280 der Fa. Schott & Gen., Mainz) und verfolgte die Umsetzung durch NMR-Spektroskopie. Produkte identifizierte man durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Verbindungen. Die Verhältnisse der Komponenten ermittelte man durch Integration gut getrennter <sup>1</sup>H-NMR-Signale (Abb. 1).

- [1] Photochemische Bildung von Heteromethylencyclopropanen, 26. Mitteilung. — 25. Mitteilung: H. Quast, T. Hergenröther, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2095–2101. — Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von T. Hergenröther, Universität Würzburg, **1992**.
- [2] H. Quast, B. Seiferling, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4681–4684; H. Quast, G. Meichsner, B. Seiferling, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 225–230.
- [3] K. Hohenlohe-Oehringen, *Monatsh. Chem.* **1958**, *89*, 588–596.
- [4] K. Ikeda, G. Smets, G. L'abbé, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 1177–1183.
- [5] H. Quast, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 526–540.
- [6] H. Quast, A. Fuß, U. Nahr, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2164–2185.
- [7] J. M. Bruce, F. K. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4789–4798.
- [8] C. R. Hauser, D. Lednicer, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 46–49.
- [9] J. C. Sheehan, M. M. Nafissi-V., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1176–1178; E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr., T. H. Golson, *Chem. Commun.* **1969**, 49–50; E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr., L. H. Stekoll, *Organic Photochemical Synthesis* (Hrsg.: R. Srinivasan), 1. Aufl., Bd. 2, Wiley, New York, **1976**, S. 3.
- [10] Für die Photoreduktion von **9** ist Benzol kein geeigneter Wasserstoff-Donor: M. Fischer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3599–3608. Deswegen und da die hier beschriebenen Versuche in [D<sub>6</sub>]Benzol durchgeführt wurden, müssen die beiden Wasserstoff-Atome in **10** von anderen Molekülen stammen. Zusammenfassungen der Photoreduktion von Iminen: A. Padwa, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 37–68; A. C. Pratt, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, *6*, 63–81; J. Streith, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1975**, Bd. IV/5b, S. 1446–1447.
- [11] J. C. Sheehan, I. Lengyel, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 27–37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 25–36.
- [12] J. C. Sheehan, J. H. Beeson, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1637–1638; J. C. Sheehan, J. W. Frankenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4792–4795; S. Sarel, J. T. Klug, A. Taube, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1850–1857; S. Sarel, J. T. Klug, E. Breuer, F. D'Angeli, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1553–1556.
- [13] J. C. Sheehan, I. Lengyel, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3252–3253.
- [14] K. Ramakrishnan, J. B. Fulton, J. Warkentin, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2685–2688; J. B. Fulton, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1177–1184.

- <sup>[15]</sup> C. von Rohrscheidt, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 680–693.
- <sup>[16]</sup> G. A. Olah, P. Kreienbühl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4756–4759.
- <sup>[17]</sup> Z. Horii, T. Sahai, T. Inoi, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **1955**, *75*, 1161–1162; *Chem. Abstr.* **1956**, *50*, 7756i.
- <sup>[18]</sup> M. Busch, L. Leefhelm, *J. Prakt. Chem.* **1908**, *77*, 20–24.

[276/92]

## CAS-Registry-Nummern

5: 41601-11-0 / 7: 3335-97-5 / 9: 13280-16-5 / 10: 14683-47-7