

129. Photochemisches Verhalten von 3,4-Diarylsydnonen¹⁾Vorläufige Mitteilung²⁾

von M. Märky [2], H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(26. IV. 71)

Summary. 3,4-Diphenyl-sydnone (**1a**) and 3-*p*-tolyl-4-phenyl-sydnone (**1b**) on irradiation with a mercury high-pressure lamp in pyrex vessels yield 2,4,5-triphenyl- (**3a**) and 2-*p*-tolyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazole (**3b**), respectively. Irradiation of **1a** and **1b** in the presence of dimethyl acetylene-dicarboxylate or indene leads to the formation of the pyrazoles **4a** and **4b** and the Δ^2 -pyrazolines **5a** and **5b**, respectively. Reactive intermediates of the photoreaction of **1a** and **1b** seem to be the diazirines **2a** and **2b**, which open to give the 1,3-dipolar structures **8a** and **8b**.

Chinone, Huseya & Otha [3] haben kürzlich angegeben, dass die Bestrahlung einer Dioxanlösung von 3,4-Diphenylsydnon (**1a**) hinter Pyrexglas mit einer Quecksilberhochdrucklampe in 15% Ausbeute 1,3-Diphenyldiazirin (**2a**) vom Smp. 119–120° liefert.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Photochemie heterocyclischer Verbindungen haben wir auch die Bestrahlung von **1a** untersucht. Dabei erhielten wir in 13% Ausbeute das von den japanischen Autoren beschriebene Photoprodukt (Smp. 121–121,5°, übereinstimmende IR-, UV- und NMR.-Spektren)³⁾. Auf Grund des Massenspektrums (*m/e* 297 (M^+ ; 92%)⁴⁾, der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung (gef. 295; Benzol) und des direkten Vergleiches handelt es sich bei dem Photoprodukt nicht um das 1,3-Diphenyldiazirin (**2a**) sondern um 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**3a**) [4]. Bei der Bestrahlung³⁾ von 3-*p*-Tolyl-4-phenyl-sydnon (**1b**) entstand in 14% Ausbeute 2-*p*-Tolyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (**3b**) vom Smp. 108–109°. Die Konstitution der Verbindung folgte wiederum aus analytischen und spektroskopischen Daten.

Bei der Bestrahlung von **1a** bzw. **1b** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester⁵⁾ entstanden in Ausbeuten von ca. 80% die Pyrazole **4a** (Smp. 152–153,5° [5]) bzw. **4b** (Smp. 103–104°; Identifizierung anhand analytischer und spektroskopischer Daten). Mit Inden⁵⁾ resultierten neben Spuren von **3a** bzw. **3b** die Δ^2 -Pyrazoline **5a** vom Smp. 169–170° [5] bzw. **5b** vom Smp. 178–179°, die durch Analysen und Spektren charakterisiert wurden. Bei den Photolysen von **1a** bzw. **1b** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden **3a** bzw. **3b** nicht mehr gebildet.

Hinsichtlich des Bildungsmechanismus der angeführten Photoprodukte aus den Sydnonen **1a** und **1b** lässt sich z. Z. folgendes sagen: Primäre Photoumwandlungspro-

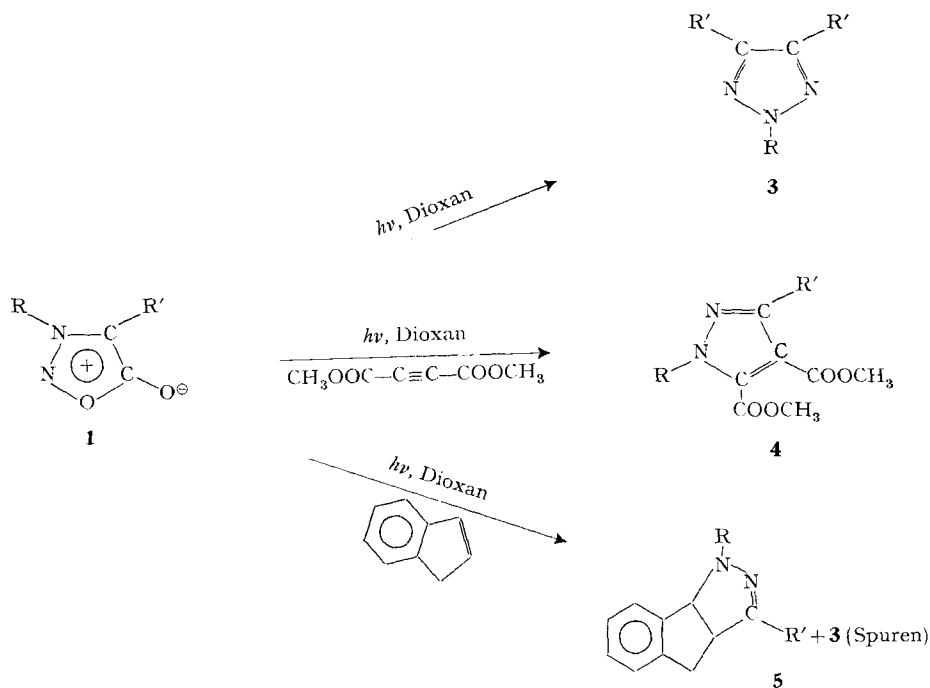
¹⁾ 14. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterocyclen; 13. Mitteilung: [1].

²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

³⁾ Die Bestrahlungen erfolgten in $1,9 \cdot 10^{-2} M$ Dioxanlösung hinter Pyrexglas mit einer Quecksilberhochdrucklampe (200 W) unter Argon während 2 Std.

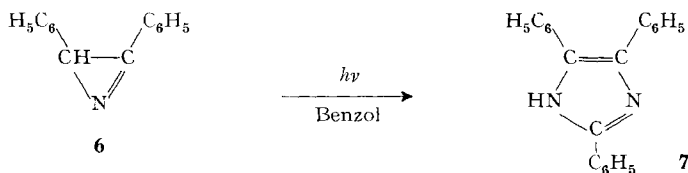
⁴⁾ Der von den japanischen Autoren dem Molekular-Ion zugeschriebene Pik *m/e* 194 (11%) entspricht dem Fragment-Ion $C_{13}H_{10}N_2$.

⁵⁾ Die Bestrahlungen erfolgten wie unter ³⁾ angegeben unter Zusatz von 35 Moläquivalenten Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. 23 Moläquivalenten Inden.



a: R = R' = C₆H₅; **b:** R = *p*-CH₃C₆H₄, R' = C₆H₅

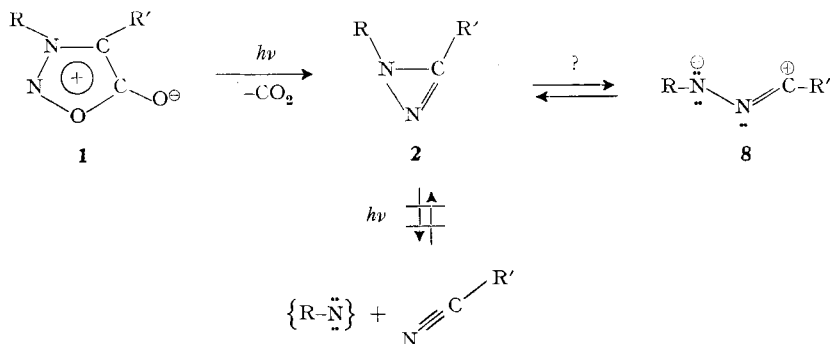
dukte der Sydnone sind sehr wahrscheinlich die Diazirine **2a** bzw. **2b**, denn 1. liegt in allen Photoprodukten die Gruppierung R–N–N–C–R' vor, 2. liefert 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**6**) bei der Bestrahlung in Benzol ein zu **3a** bzw. **3b** analoges Photoprodukt, nämlich 2,4,5-Triphenylimidazol (**7**) [2]⁶⁾. Ferner haben *Krauch, Kuhls & Piek* [7] für die photochemische Isomerisierung von 3-Phenylsydnon (**1c**) in 4-Phenyl-Δ²-1,3,4-oxadiazolin-5-on 1-Phenyldiazirin (**2c**) oder sein Äquivalent N-Phenyl-nitrilimin (**8c**) als Zwischenprodukt angenommen.



Ob die Abfangprodukte **4a**, **4b** bzw. **5a**, **5b** photochemisch aus den Diazirinen **2a** bzw. **2b** oder aus den isomeren Nitriliminen **8a** bzw. **8b** in bekannter Grundzustandsreaktion [5] entstehen, wissen wir z. Z. nicht⁷⁾.

⁶⁾ **7** wird interessanterweise auch bei der Thermolyse von **6** gebildet [6].

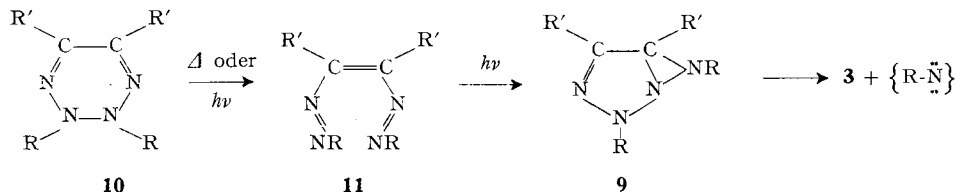
⁷⁾ Bei der Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol in Gegenwart von Crotonsäure-methylester wird die Bildung eines Nitrilimins (≡ **8a**) angenommen, da dasselbe Δ²-Pyrazolingemisch wie bei der Reaktion von Benz-phenylhydrazid-chlorid mit Triäthylamin und Crotonsäure-methylester entsteht [8]. 3-Phenylsydnon (**1c**) und verwandte Sydnone reagieren thermisch mit Acetylendicarbonsäureestern zwischen 90 und 130° unter Abspaltung von Kohlendioxid zu entsprechenden Pyrazolen [9].



a: $R = R' = C_6H_5$; b: $R = p\text{-CH}_3C_6H_4$, $R' = C_6H_5$; c: $R = C_6H_5$, $R' = H$

Die Bildung der Triazole **3a** und **3b** kann nicht auf Reaktion der Diazirine oder der Nitrilimine mit Benzonnitril (entstanden aus den Diazirinen) zurückgeführt werden, da Bestrahlung von **1a** in Dioxan/Benzonnitril (1:1) die Ausbeute an **3a** nicht erhöht und Bestrahlungen von **1a** in Dioxan/*p*-Tolunitril bzw. reinem Acetonitril keine Kreuzprodukte, sondern nur **3a** in unveränderter Ausbeute lieferten⁸⁾.

«Dimere» Produkte aus den Diazirinen bzw. den entsprechenden Nitriliminen von den Typen **9**, **10** oder **11** kommen als Zwischenprodukte für die Entstehung der Triazole **3a** bzw. **3b** in Frage. **9** bzw. **10** würden entgegen den bekannten Orientierungsregeln bei Grundzustandsreaktionen von 1,3-Dipolen [12] entstehen, und **11** würde aus einer carbenoiden Form der Nitrilimine resultieren. **9** könnte auch durch Photoisomerisierung aus **11** entstehen (analoge photochemische Cycloadditionen von Hexatrienen sind gut bekannt), **11** wiederum könnte thermisch oder photochemisch aus **10** gebildet werden. Experimentell wurde sowohl die photochemische [13] als auch die thermische [14] Umwandlung von **11** in **3** ($R = R' = C_6H_5$) aufgezeigt⁹⁾. Beim Zerfall von **9** in die Triazole **3** müssten Phenyl- bzw. Toluazene entstehen, die allerdings bisher nicht nachgewiesen wurden.



Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Georgarakis, H. J. Rosenkranz & H. Schmid*, *Helv. 54*, 819 (1971).
 [2] *M. Märky*, geplante Dissertation, Universität Zürich 1971; vgl. auch *H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv. 54* (1971), im Druck.

⁸⁾ Nitrilimin-Abfangprodukte mit den zugesetzten Nitrilen wurden nicht beobachtet, obwohl Grundzustandsreaktionen entsprechender Art bekannt sind [10]. Es ist noch ungeklärt, ob dies auf die photochemische Instabilität der zu erwartenden 1,2,4-Triazole zurückzuführen ist. 1-Methyl-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol soll allerdings photostabil sein [11].
⁹⁾ *Fraser et al.* [11] geben an, dass Bismethylazo-stilben photostabil ist.

- [3] *A. Chinone, Y. Huseya & M. Ohta*, Bull. chem. Soc. (Japan) **43**, 2650 (1970).
[4] *A. V. Spasov, D. Elenkov & S. Robev*, Bulgarska Akad. Nauk., Otdel. Geol.-Geograf. Khim. Nauk., Izvest. Khim. Inst. **1**, 229 (1951) [Chem. Abstr. **47**, 2153 (1953)].
[5] *R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer*, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
[6] *J. H. Bowie & B. Nussey*, Chem. Commun. **1970**, 1565.
[7] *C. H. Krauch, J. Kuhls & H.-J. Piek*, Tetrahedron Letters **1966**, 4043.
[8] *J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen & R. Sustmann*, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).
[9] *R. Huisgen, H. Gotthardt & R. Grashey*, Chem. Ber. **101**, 536 (1968).
[10] *R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland & G. Wallbillich*, J. org. Chemistry **24**, 892 (1959).
[11] *R. R. Fraser, Gurudata & K. E. Haque*, J. org. Chemistry **34**, 4118 (1969).
[12] *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).
[13] *C. Wintner*, Tetrahedron Letters **1970**, 2275.
[14] *C. S. Angadiyavar, K. B. Sukumaran & M. V. George*, Tetrahedron Letters **1971**, 633.

130. Synthese und Auftrennung von racemischen, isomeren Desoxo-demethylcassain-Derivaten

I. Mitteilung über Cassain-Analoga

von **H. Hauth** und **D. Stauffacher**¹⁾

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel

(26. IV. 71)

Summary. For the synthesis of analogues of *Erythrophleum* alkaloids the tricyclic ketones **3** (*trans-anti-trans*) and **5** (*trans-anti-cis*) were prepared. Reaction of **3** and **5** with triethyl phosphonoacetate led to a mixture of *cis/trans* compounds, which could be separated in a preparative scale into the uniform racemic isomers **8** and **9**, **22** and **23**, respectively. Transesterification of these compounds gave the corresponding 2-dimethylamino-ethyl esters.

Im Rahmen unserer Versuche zur Synthese pharmakologisch aktiver Verbindungen vom Typ der *Erythrophleum*-Alkaloide (Diterpen-Derivate) [1] erhielten wir Stereoisomere, deren Strukturen nicht ohne weiteres erkennbar waren. Da die Resultate von allgemeinem Interesse sind, soll im folgenden über die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen berichtet werden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Synthesen diente in erster Linie das Phenanthron **1** [2], aus dem über verschiedenen Stufen das bekannte α,β -ungesättigte Keton **2** erhalten wurde, bei dem die Ringe A/B *trans*-verknüpft sind und die OH-Gruppe äquatorial liegt [3]. Reduktion der C,C-Doppelbindung mit Lithium in Ammoniak führte zum Keton **3**. Als Nebenprodukt wurde die Dihydroxyverbindung **4** erhalten. Die *trans-anti-trans*-Ringverknüpfung von **3** und **4** ist durch Untersuchungen von *Stork* [4] über den sterischen Verlauf derartiger Reduktionen gesichert und wird auch durch die Ergebnisse bei der Synthese verschiedener Naturstoffe bestätigt [5].

¹⁾ Jetzige Adresse: *Alusuisse-Forschungsinstitut*, Neuhausen am Rheinfall.