

- [8] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 919 (1972).
[9] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, unveröffentlichte Mitteilung.
[10] H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, *Chimia* 26, 424 (1972).
[11] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. v. Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* 55, 916 (1972).
[12] H. Schmid, *Chimia* 27, 172 (1973).
[13] A. Orahovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* 56, 2007 (1973).
[14] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid, *Helv.* in Vorbereitung.
[15] A. Schönberg *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 242 (1921).
[16] S. Sato, H. Kato & M. Ohta, *Bull. chem. Soc. (Japan)* 40, 2938 (1967).
[17] F. W. Fowler & A. Hassner, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2875 (1968).
[18] F. W. Fowler in A. R. Katritzky's & A. H. Boulton's 'Advances in Heterocyclic Chemistry', Academic Press, New York 1971, Vol. 13, p. 67.
[19] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2869 (1968).
[20] D. Davidson, M. Weiss & M. Jelling, *J. org. Chemistry* 2, 328 (1937).
[21] J. Lister & R. Robinson, *J. chem. Soc.* 101, 1297 (1912).
[22] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. Stangl, *Chem. Ber.* 105, 1279 (1972).
[23] R. Huisgen, H. Stangl, H.-J. Sturm & H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 74, 31 (1962); R. Huisgen & R. Raab, *Tetrahedron Letters* 1966, 649.
[24] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); R. Huisgen, R. Grashey & J. Sauer, in S. Patai 'The Chemistry of Alkenes', Interscience Publ., London 1964, S. 739.
[25] R. Huisgen, H. Stangl, H.-J. Sturm, R. Raab & K. Bunge, *Chem. Ber.* 105, 1258 (1972).
[26] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
[27] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2077 (1967).
[28] D. H. Williams & J. Fleming, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 67.
[29] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4456 (1967).
[30] C. R. Kinney, *J. Amer. chem. Soc.* 51, 1592 (1929).

154. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Triphenyl-vinylphosphoniumbromid

36. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Nikolas Gakis²⁾, Heinz Heimgartner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(16. V. 74)

Summary. On irradiation in acetonitrile 3-phenyl-2H-azirines of type **1** react with triphenyl vinyl phosphonium bromide to form in approximative 50% yield 2H-indoles of type **4** (*Scheme 1*). In analogy to other photochemical reactions with 2H-azirines [2] [3] it is assumed that the photochemically generated dipoles **2** react with the triphenyl vinyl phosphonium salt (*Scheme 1*). The conversion of **1** to **4** represents a new synthesis for 2H-pyrroles.

Aus 3-Phenyl-2H-azirinen **1** photochemisch erzeugte Benzonitril-methylide **2** addieren sich glatt an «aktivierte», d.h. elektronenarme [2]–[5] oder gespannte [4]

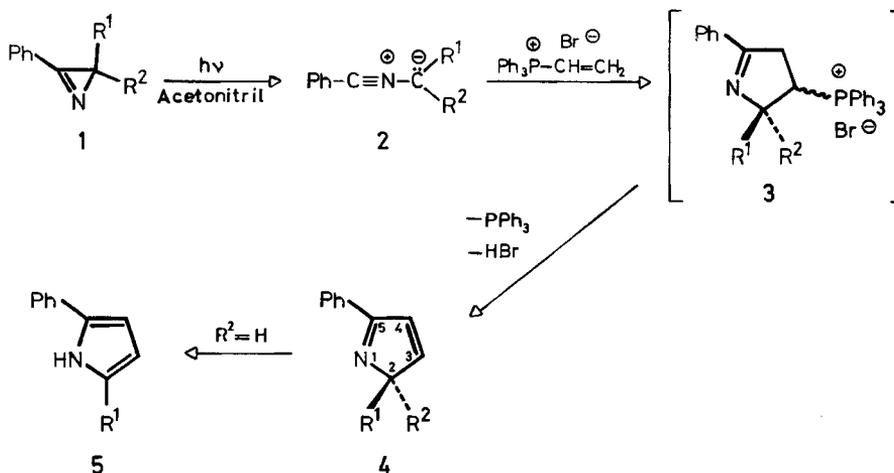
¹⁾ 35. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation N. Gakis, Universität Zürich.

Olefindoppelbindungen. Als aktivierende Elektronenakzeptoren wurden bisher Ester-, Nitril-, Phenyl- und ähnliche Gruppen eingesetzt. Kürzlich wurde auch die 1,3-dipolare Cycloaddition von **2** an die C,C-Doppelbindung von Vinyl-diäthylphosphonat beschrieben [6]. In analoger Weise wie **2** reagieren Benzonitril-hexafluorpropylide, die durch Thermolyse oder Photolyse aus 5,5,5-Trimethoxy-4,4-bis-trifluormethyl-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(V)olen hergestellt wurden [7].

Nach $6\frac{1}{2}$ stdg. Bestrahlung einer Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) und Triphenyl-vinylphosphoniumbromid in Acetonitril ($c_{\text{Azirin}} = c_{\text{Bromid}} = 1,1 \times 10^{-2} \text{M}$) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex konnte neben Triphenylphosphin als einziges Produkt 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2*H*-pyrrol (**4a**)³⁾ in 26% Ausbeute isoliert werden. Die präparative Ausbeute an **4a** (Schema 1) konnte auf 40% erhöht werden, wenn die Photolyse in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin durchgeführt wurde. Die Konstitution von **4a** folgt aus den C,H,N-Analysen und dem Massenspektrum (vgl. exp. Teil). Das UV.-Spektrum weist ein Absorptionsmaximum bei 244 nm ($\log \epsilon = 4,10$) auf (vgl. [7a]); die konjugierte C,N-Doppelbindung absorbiert im IR.-Spektrum bei 1610 cm^{-1} (vgl. [7b]). Im NMR.-Spektrum (CDCl_3 ; 100 MHz)⁴⁾ beobachtet man im Bereich der aromatischen Protonen die für Phenylkerne an C=N typische Aufspaltung in 2 Multiplette bei 8,0–7,8 ppm (2H) und 7,45–7,25 ppm (3H) (vgl. [8]). Das Signal für das Proton an C(3) fällt unter das Aromaten-Multipllett bei 7,45–7,25 ppm, während das Proton an C(4) als Dublett ($J = 5 \text{ Hz}$) bei 6,70 ppm absorbiert (vgl. [7b]). Die beiden Methylgruppen an C(2) treten als Singulett bei 1,36 ppm auf.

Schema 1



a: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, b: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$, c: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$

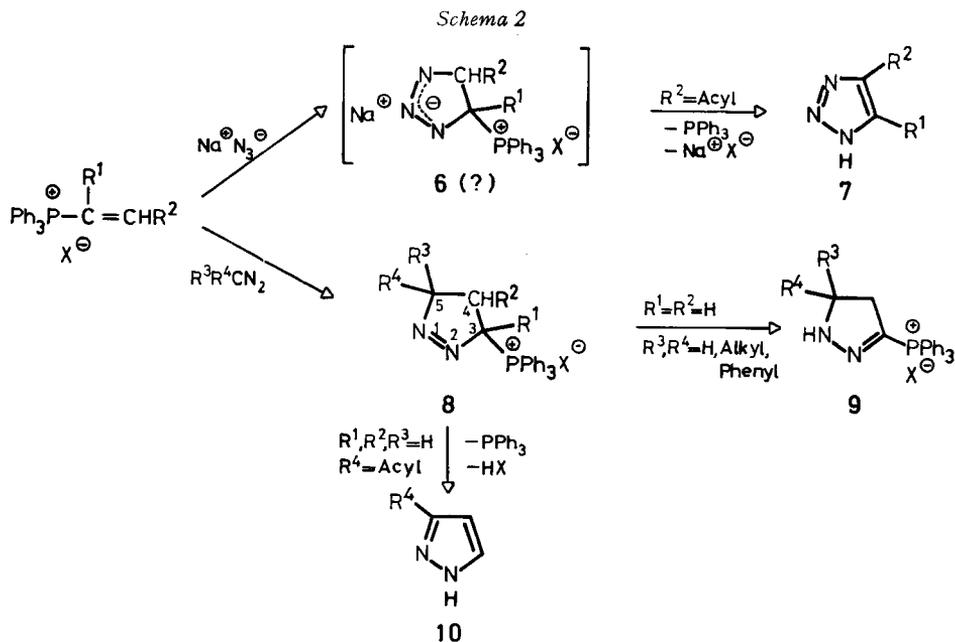
³⁾ **4a** konnte in 40–50% Ausbeute auch bei der Bestrahlung von **1a** in Benzol in Gegenwart von Divinylsulfon isoliert werden. Über diese und ähnliche Reaktionen soll später ausführlich berichtet werden.

⁴⁾ Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0.

2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) und 1-Azido-1-phenylpropen, der Vorläufer von 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1c**), lieferten unter den oben erwähnten Bestrahlungsbedingungen in 47% Ausbeute 2,5-Diphenylpyrrol (**5b**) [9] bzw. 2-Methyl-5-phenylpyrrol (**5c**) [10], die aufgrund ihrer Schmelzpunkte und der spektralen Daten (vgl. exp. Teil) identifiziert wurden.

Der wahrscheinliche Bildungsmechanismus für das 2*H*-Pyrrol **4a** und die Pyrrole **5b, c** ist in *Schema 1* wiedergegeben: Die Benzonitril-ylide des Typs **2** addieren sich an die C,C-Doppelbindung des Vinylphosphoniumbromids unter Ausbildung eines Primäradduktes, vermutlich des Typs **3**⁵⁾, das bisher nicht isoliert werden konnte. Basenkatalysierte Abspaltung von Triphenylphosphin und HBr führt zu den 2*H*-Pyrrolen des Typs **4**, die sich im Falle von R² = H zu den entsprechenden Pyrrolen **5** tautomerisieren.

Triphenyl-vinylphosphoniumsalze wurden bisher als Dipolarophile gegenüber Aziden und Diazoalkanen verwendet (vgl. [11]). So erhielten *Zbiral et al.* [12] bei der Umsetzung von acylsubstituierten Triphenyl-vinylphosphoniumchloriden mit Natriumazid acylsubstituierte Triazole 7⁶⁾, während *Schweizer & Labaw* [13] kürzlich über die Synthese von Acylpyrazolen **10** *via* 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoacetophenonen und Triphenyl-vinylphosphoniumbromid berichteten (*Schema 2*). Das primäre Additionsprodukt **8** konnte von *Schweizer & Kim* [14] nur dann isoliert werden, wenn Isopropenyl-triphenylphosphoniumbromid (R¹ = CH₃, R² = H) mit Diazomethan (R³, R⁴ = H) umgesetzt wurde. In allen übrigen Fällen (R¹ = H, R³,



⁵⁾ Untersuchungen über die Regioselektivität der Cycloaddition sind im Gange.

⁶⁾ Die Autoren fassen diese Reaktionen als *Michael*-Additionen auf, denen dann Cyclisierung und Abspaltung von Triphenylphosphin folgen sollen.

$R^4 = H$, Alkyl, Phenyl) isomerisierte das 1-Pyrazol **8** zum entsprechenden 2-Pyrazol **9**. Spontane Abspaltung von Triphenylphosphin zu Pyrazolen **10** konnte nur dann beobachtet werden, wenn in **8** ($R^1, R^2, R^3 = H$) H an C(5) durch eine Acylgruppe ($R^4 = ArCO$) zusätzlich «acidifiziert» wurde.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche zeigen, dass mittels 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Vinyl-phosphoniumbromid nicht nur Triazole und Pyrazole, sondern auch Pyrrole bzw. 2*H*-Pyrrole zugänglich sind.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse für Massenspektren, Herrn H. Frohofer für Analysen und IR-Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. dazu Angaben in [15]. Die Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe vom Typ Philips HPK-125 hinter Pyrex durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril (*Fluka* puriss.), das durch Alox (*Woelm*; neutral, Akt. I) filtriert worden war. Sprühreagens für die Dünnschichtchromatographie: Kaliumjodoplatinat-Lösung (SR.) [16].

1. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2*H*-pyrrol (**4a**). – 1.1. 145 mg (1 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) [17], 369 mg (1 mmol) Triphenyl-vinylphosphoniumbromid und 110 mg (1,08 mmol) Triäthylamin wurden in 90 ml Acetonitril unter Durchleiten von Argon mit der Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Photoreaktion wurde dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Äther/Pentan 3:2) verfolgt; nach 6,5 Std. konnten nur noch Spuren von **1a** ($R_f = 0,53$) nachgewiesen werden. Daneben trat ein Produkt mit $R_f = 0,32$ (blau-graue SR.-Farbreaktion) sowie Triphenylphosphin ($R_f = 0,63$; gelb-weiße SR.-Farbreaktion) auf. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer (RV.) abgezogen. Durch präp. DC. (Kieselgel, Essigester) konnte Triphenylphosphin in reiner Form gewonnen und durch direkten Vergleich identifiziert werden. Vom Produkt mit $R_f = 0,32$ wurden nach Destillation bei $55-60^\circ/10^{-2}$ Torr 68 mg (40%) als farbloses Öl erhalten und als **4a** identifiziert. – UV. (Äthanol): λ_{max} 244 (4,10). – IR. (Film): 1610 (C=N, konj. cycl. System). – NMR. ($CDCl_3$, 100 MHz): 8,0–7,8 (*m*; 2 arom. H); 7,45–7,25 (*m*; 3 arom. H und H an C(3)); 6,70 (*d*, $J(4,3) = 5$ Hz; H an C(4)); 1,36 (*s*; 2 CH_3 an C(2)). – MS.: 171 (M^+ , 100), 170 (76), 156 (38), 130 (12), 129 (17), 128 (15), 115 (28), 104 (35), 103 (13), 77 (24).

$C_{12}H_{13}N$ (171,24) Ber. C 84,16 H 7,65 N 8,17% Gef. C 84,05 H 7,66 N 7,96%

1.2. Eine analoge Bestrahlung von 146,8 mg (1,01 mmol) **1a** und 373 mg (1,01 mmol) Triphenyl-vinylphosphoniumbromid in 90 ml Acetonitril ohne Zugabe von Triäthylamin ergab nach 2,5 Std. und der unter 1.1 beschriebenen Aufarbeitung 44 mg (26%) **4a**.

2. 2,5-Diphenylpyrrol (**5b**) [9]. – 2.1. 197 mg (1,02 mmol) 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) [18], 369 mg (1,0 mmol) Triphenyl-vinylphosphoniumbromid und 105 mg (1,04 mmol) Triäthylamin wurden wie unter 1.1 beschrieben bestrahlt. Nach 2 Std. 20 Min. konnte im DC. kein **1b** mehr nachgewiesen werden. Neben Triphenylphosphin (DC.-Vergleich) trat **5b** auf ($R_f = 0,50$, Äther/Pentan 2:1; rosa SR.-Farbreaktion), das nach präp. DC. als kristalline Substanz erhalten wurde. Umkristallisation aus Pentan/Äther (farblose Blättchen), Smp. 141,2–142,0° (Lit. 143° [9]); Ausbeute 26 mg (12%). – UV. (Äthanol): λ_{max} 327,5 (4,52); Schulter bei 347 (4,22); λ_{min} 255 (3,61). – IR. (KBr): 3450 (NH), 1660, 1584, 1489 und 1462 (Phenyl), 755 (5 benachbarte arom. H). – NMR. ($CDCl_3$, 100 MHz): 8,5 (breites *s*; NH); 7,65–7,1 (*m*; 10 arom. H); 6,57 (*d*, $J = 2$ Hz; 2 H an C(3) und C(4)). – MS.: 219 (M^+ , 100), 218 (6), 217 (5,5), 115 (11), 109,5 (6).

$C_{16}H_{13}N$ (219,27) Ber. C 87,64 H 5,98 N 6,39% Gef. C 87,38 H 6,02 N 6,15%

2.2. Unter denselben Bestrahlungsbedingungen, aber in Abwesenheit von Triäthylamin, wurde das Pyrrol **5b** in 47% Ausbeute isoliert.

Die Startzone der präp. DC.-Platte wurde in Äthanol aufgenommen, das Filtrat mit der gleichen Menge 10proz. wässriger Kalilauge versetzt und während 15 Std. bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch extrahierte man mit Äther; in der Ätherphase konnte Triphenylphosphin, aber kein **5b** nachgewiesen werden.

3. *2-Methyl-5-phenylpyrrol (5c)* [10]. – 3.1. 159 mg (1,0 mmol) 1-Azido-1-phenylpropen [19], 369 mg (1 mmol) Triphenyl-vinylphosphoniumbromid und 106 mg (1,05 mmol) Triäthylamin wurden in 45 ml Acetonitril bis zum Verschwinden (DC.-Evidenz) des intermediär gebildeten 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirins (**1c**) (7 Std. 10 Min.) bestrahlt (vgl. 1.1). Im DC. (Kieselgel, CH₂Cl₂) konnte Triphenylphosphin (Rf = 0,66) und ein Produkt mit Rf = 0,60 (verfärbt sich an der Luft rötlich) nachgewiesen werden. Nach dem Einengen am RV., präp. DC. an Kieselgel mit Methylencchlorid und Sublimation bei 80–90°/10⁻² Torr erhielt man 75 mg (48%) **5c** vom Smp. 100° (Lit. 101° [10]). – UV. (Äthanol): λ_{max} 298 (4,33); λ_{min} 248 (2,90). – IR. (KBr): 3400 (NH), 1608, 1590 und 1518 (Phenyl), 754 (5 benachbarte arom. H). – NMR. (CDCl₃, 100 MHz): 8,0 (breites s; NH); 7,6–6,95 (*m*; 5 arom. H); 6,37 (*t*, *J* = 1,5 Hz; H an C(4)); 5,92 (*t*-ähnliches *m*; H an C(3)); 2,27 (*s*; CH₃ an C(2)). – MS.: 157 (*M*⁺, 87), 156 (100), 128 (9), 115 (7), 104 (6), 78,5 (5), 78 (8), 77 (10).

C₁₁H₁₁N (157,21) Ber. C 84,04 H 7,05 N 8,91% Gef. C 83,74 H 7,21 N 8,65%

3.2. 168 mg (1,05 mmol) 1-Azido-1-phenylpropen und 369 mg (1 mmol) Triphenyl-vinylphosphoniumbromid ergaben bei der Bestrahlung (vgl. 3.1, 5 Std.) ohne Triäthylamin 30 mg (18,2%) des Pyrrols **5c**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 57, 1393 (1974).
 [2] P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Pure & Appl. Chemistry* 33, 339 (1973).
 [3] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *Pure & Appl. Chemistry* 33, 269 (1973).
 [4] A. Padwa, D. Dean & J. Smolanoff, *Tetrahedron Letters* 1972, 4087; A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. org. Chemistry* 38, 1333 (1973).
 [5] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1945 (1973).
 [6] N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, Unveröffentlichte Mitt.
 [7] K. Burger & J. Fehn, *Tetrahedron Letters* 1972, 1263; *Chem. Ber.* 105, 3814 (1972).
 [7a] H. Booth, A. W. Johnson, *J. chem. Soc.* 1962, 98.
 [7b] J. M. Patterson & S. Soedigdo, *J. org. Chemistry* 33, 2057 (1968); J. M. Patterson, R. L. Beine & M. R. Boyd, *Tetrahedron Letters* 1971, 3923.
 [8] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 2611 (1973).
 [9] S. Kapf & C. Paal, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 3053 (1888).
 [10] C. Paal, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 367 (1885).
 [11] D. Redmore, *Chem. Rev.* 71, 315 (1971).
 [12] M. Rasberger & E. Zbiral, *Mh. Chem.* 100, 64 (1969); E. Zbiral, M. Rasberger & H. Hengstberger, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 22 (1969).
 [13] E. E. Schweizer & C. S. Labaw, *J. org. Chemistry* 38, 3069 (1973).
 [14] E. E. Schweizer & C. S. Kim, *J. org. Chemistry* 36, 4033 (1971).
 [15] P. Gilgen, H. Heimgartner, & H. Schmid, *Helv.* 57, 1382 (1974).
 [16] E. Schlittler & J. Hohl, *Helv.* 35, 29 (1952).
 [17] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4456 (1967).
 [18] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2077 (1967).
 [19] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2869 (1968).