

105. Thermische und photochemisch induzierte intramolekulare, 1,3-dipolare Cycloadditionen von 4-Phenyl-3-(2-allylphenyl)-sydnon

Vorläufige Mitteilung¹⁾

53. Mitteilung über Photoreaktionen²⁾

von Hansruedi Meier³⁾, Heinz Heimgartner und Hans Schmid †

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

(17. II. 77)

Thermal and photochemically induced intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition reactions of 4-phenyl-3-(2-allylphenyl)-sydnone

Summary

The title compound **9** was synthesised in the usual way, starting from 2-allylaniline and ethyl 2-bromo-2-phenylacetate, *via* the nitrosaminacid **8** (*Scheme 2*). **9** reacts at room temperature with its potential azomethinimine-function in an intramolecular [3 + 2]-cycloaddition to give the tricyclic compound **11** (*Scheme 2*). On irradiation, **9** yields the dihydro-3*H*-pyrazolo[2,3-*a*]indole **10** which probably arises by intramolecular [3 + 2]-cycloaddition of the corresponding intermediate nitrilimine.

3,4-Diarylsydnone **1** liefern bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex in Ausbeuten von 25–30% die 2,4,5-Triaryl-1,2,3-triazole **3** (*Schema 1*) [2–4] (vgl. auch [5]). In Gegenwart von Dipolarophilen lassen sich die intermediär auftretenden Nitrilarylimine **2** abfangen, wobei im Falle von Acetylen-dicarbon säuredimethylester Pyrazole des Typs **4** isoliert werden (50–70%) [2] [3]. Bei der Thermolyse der Sydnone **1** in Gegenwart von Acetylen-dicarbon säuredimethylester werden zu **4** isomere Pyrazole des Typs **6** gebildet [3] [4] [6] (vgl. auch [5]). Dabei wird als Reaktionsmechanismus eine 1,3-dipolare Cycloaddition zum Zwischenprodukt **5** gefolgt von CO₂-Abspaltung formuliert [6] (*Schema 1*).

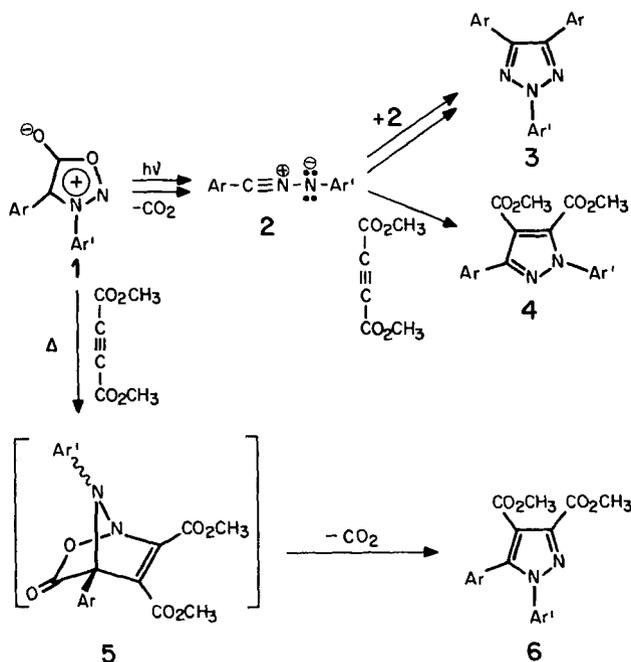
Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierte uns das photochemische und thermische Verhalten von 4-Phenyl-3-(2-allylphenyl)-sydnon (**9**, Smp. 93,5–94,5°), das auf dem in *Schema 2* skizzierten Weg synthetisiert wurde. Das

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ 52. Mitt. siehe [1].

³⁾ Teil der geplanten Dissertation.

Schema 1

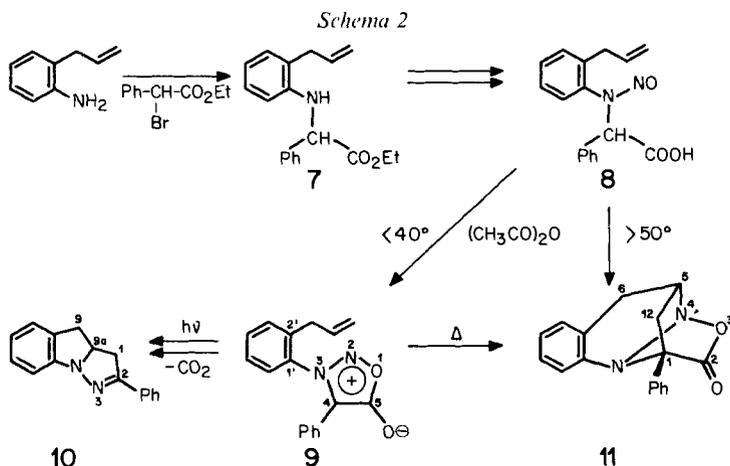


Sydnon **9**⁴⁾ ist durch seine spektralen Daten, insbesondere das UV.-Spektrum (Äthanol; λ_{max} . 332 und 245 nm ($\epsilon = 8820$ bzw. 7580); λ_{min} . 286 nm ($\epsilon = 1780$)), das IR.-Spektrum (KBr; 1755, 1740 cm^{-1} (C=O), 1260 cm^{-1}) und das Massenspektrum⁵⁾ (278 (M^+ , 22), 220 (100)) charakterisiert (vgl. [3] [6]). Beim Stehen einer Lösung von **9** in Methylenchlorid oder Aceton bei Raumtemperatur entstand in ca. 60% präp. Ausbeute eine isomere Verbindung (Smp. 175–178° unter Zersetzung), bei der es sich aufgrund der spektralen Daten um 2-Oxo-1-phenyl-1,5-methano-1,2,4,5,6,11-hexahydro-[1,2,3]-oxadiazolo[3,2-*a*]cinnolin (**11**, Schema 2) handelt, dem Produkt einer intramolekularen, 1,3-dipolaren Cycloaddition des Sydnoneiteiles an die Allyldoppelbindung. Das Massenspektrum weist neben dem Molekular-Ionenpik bei 278 (24) einen intensiven Pik bei 234 ($M^+ - \text{CO}_2$, 21) und den Basispik bei 105 auf; im IR.-Spektrum (KBr) liegt die stärkste Bande bei 1798 cm^{-1} (in CH_2Cl_2 Dublett bei 1815 und 1805 cm^{-1}), was mit der Struktur eines gespannten 1,2,3-Oxadiazolidinons (vom Typ eines 5-Ringlactons) in Einklang steht [7]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum⁶⁾ (CD_2Cl_2) absorbiert das (Methin-)H-C(5) als *m* bei 4,55–4,3, während die Signale der beiden benzyliischen H-C(6) je als *d* × *d* bei 3,60 ($J(\text{gem}) = 16,5$, $J(6,5) = 4$) und 2,90 ($J(\text{gem}) = 16,5$, $J(6,5) = 2$) auftreten. Die beiden (Methylen-) H-C(12) erscheinen als *AB*-Teil eines *ABX*-Systems bei 2,5–2,1 ($J(\text{AB}) = 13,5$, $J(12,5) \approx 7$ bzw. 4).

4) Diese und alle folgenden Verbindungen wiesen korrekte C-, H- und N-Analysen auf ($\pm 0,3\%$).

5) Massenspektren bei 70 eV; Angabe der Pike in *m/e* (rel. %).

6) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *d*=Dublett, *m*=Multipllett.



Das ^{13}C -NMR.-Spektrum⁷⁾ (Hexamethylphosphorsäuretriamid) weist ein *s* für C(2) (Carbonyl) bei 176,1, ein *s* für C(1) bei 81,0, ein *d* für C(5) bei 65,9 und 2*t* für das benzyliche C(6) und für C(12) bei 36,0 bzw. 29,1 auf. Durch diese NMR.-Daten wird die Additionsrichtung des Sydnoneiles an die Allyldoppelbindung eindeutig festgelegt. Die Cycloaddition **9** \rightarrow **11** kann sowohl UV.- als auch NMR.-spektroskopisch verfolgt werden; im ^1H -NMR.-Spektrum treten dabei nur Signale des Eduktes **9** und des Produktes **11** auf. Der Tricyclus **11** wird auch direkt erhalten, wenn der Sydnon-Vorläufer **8** in Essigsäureanhydrid auf Temperaturen $> 50^\circ$ erhitzt wird.

Die Bestrahlung einer $6 \times 10^{-3}\text{M}$ Lösung des Sydmons **9** in Benzol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HPK-125, Philips) hinter Pyrex lieferte 2-Phenyl-9,9-dihydro-1*H*-pyrazolo[2,3-*a*]indol (**10**, 30%). Die Bildung dieses Photoproduktes erfolgt wahrscheinlich *via* das aus **9** gebildete **2** (Ar=Phenyl, Ar'=2-Allylphenyl, vgl. Schema 1), dessen Nitriliminteil sich intramolekular an die C,C-Doppelbindung des Allylrestes addiert.

Im Massenspektrum von **10** treten neben dem Molekular-Ionenpik bei 234 (100) weitere Pike bei 131 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, 17), 130 (69), 104 (14) und 103 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^+$, 20) auf. Im ^1H -NMR.-Spektrum (CDCl_3) absorbiert das (Methin-) H-C(9a) als *m* bei 4,95–4,5; die Signale der beiden Methylengruppen (2 H-C(1) und 2 H-C(9)) erscheinen als *m* im Bereich von 3,65–2,8 (vgl. [8]). Ein Doppelresonanzexperiment (Einstrahlung bei 4,70) zeigte, dass die Protonen beider Methylengruppen mit H-C(9a) gekoppelt sind. Die charakteristische Fluoreszenz der Lösungen von **10** (vgl. [9]) und das UV.-Spektrum (Äthanol: λ_{max} . 300 nm ($\epsilon = 9400$), 227 nm (14500); λ_{min} . 264 nm (4900); ca. 4proz. äthanolische Salzsäure: λ_{max} . 251 nm ($\epsilon \approx 16000$); vgl. [10]) bestätigen die vorgeschlagene Struktur.

Intramolekulare, insbesondere 1,3-dipolare Cycloadditionen spielen für die Synthese polycyclischer Verbindungen eine bedeutende Rolle [11] [12]. So wurden von

⁷⁾ ^{13}C -NMR.-Spektr. bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm); Multiplizität der nicht entkoppelten Signale: *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplet.

Garanti et al. [13] [14] intramolekulare Cycloadditionen von Nitriliminen unter sucht, die durch basenkatalysierte HCl- oder HNO₂-Abspaltung aus 1-Chlor bzw. 1-Nitrohydrazonen *in situ* erzeugt worden waren. Es wurden dabei Additionen an die C, C-Dreifachbindung eines Propargyloxyrestes [13] und carbenartige [2 + 1] Additionen an die C, C-Doppelbindung einer Acrylestergruppierung beobachtet [14]. Die in der vorliegenden Arbeit erwähnten Umsetzungen sind unseres Wissens jedoch die ersten Beispiele, in denen Sydnone als Schlüsselsubstanzen für intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen eingesetzt wurden. Die Anwendungsbreite dieser Reaktionen wird zurzeit eingehend studiert.

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Elementaranalysen und Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **60**, 768 (1977).
- [2] *M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **54**, 1275 (1971).
- [3] *M. Märky*, Dissertation Universität Zürich 1971; *A. Wunderli*, Dissertation Universität Zürich 1973; *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) und dort zitierte Literatur.
- [4] *C. S. Angadiyavar & M. V. George*, *J. org. Chemistry* **36**, 1589 (1971).
- [5] *Y. Huseya, A. Chinone & M. Ohta*, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 1667 (1971); *ibid.* **45**, 3202 (1972).
- [6] *R. Huisgen, H. Gotthard & R. Grashey*, *Chem. Ber.* **101**, 536 (1968).
- [7] *H. J. Hediger*, «Infrarotspektroskopie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971, S. 92.
- [8] *R. Sustmann, R. Huisgen & H. Huber*, *Chem. Ber.* **100**, 1802 (1967).
- [9] *R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer*, *Tetrahedron* **17**, 3 (1962).
- [10] *J.-L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jaquier & R. Robert*, *C. r. hebd. séances Acad. Sci.* **270**, 1829 (1970).
- [11] *A. Padwa*, *Angew. Chem.* **88**, 131 (1976).
- [12] *W. Oppolzer*, *Angew. Chem.* **89**, 10 (1977).
- [13] *R. Fusco, L. Garanti & G. Zecchi*, *Tetrahedron Letters* **1974**, 269; *L. Garanti & G. Zecchi*, *Synthesis* **1974**, 814.
- [14] *L. Garanti, A. Vigevani & G. Zecchi*, *Tetrahedron Letters* **1976**, 1527.