

**297. Thermisch und photochemisch induzierte intramolekulare, 1,3-dipolare Cycloadditionen von 5-(2-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazol**

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

54. Mitteilung über Photoreaktionen<sup>2)</sup>

von **Hansruedi Meier**<sup>3)</sup> und **Heinz Heimgartner**

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

(7. XI. 77)

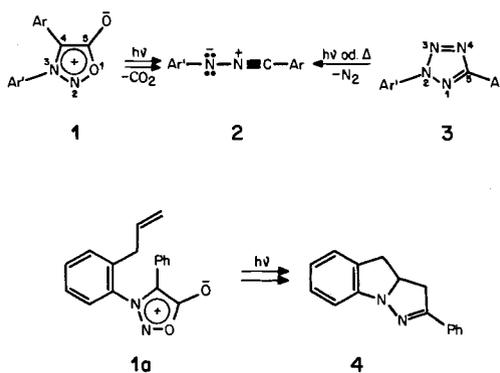
**Thermal and Photochemically Induced Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of 5-(2-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazole**

*Summary*

The title compound **5** is easily obtained by a recently described procedure (*Scheme 2*). The tetrazole **5** reacts at 165–170° or on irradiation at room temperature to yield 2-phenyl-3,3a-dihydrochromano[4,3-c]pyrazole (**7**, *Scheme 3*), which probably arises by intramolecular [3 + 2]-cycloaddition of the intermediate nitrilimine. Dehydrogenation of **7** with chloranil leads to 2-phenylchromano[4,3-c]pyrazole (**8**, *Scheme 3*).

Wie wir kürzlich berichtet haben, gehen photolytisch aus 3,4-Diarylsydnonen **1** erzeugte Diarylnitrilimine vom Typ **2** (*Schema 1*) intramolekulare 1,3-dipolare Cyclo-

*Schema 1*



1) Eine ausführliche Mitteilung wird später in dieser Zeitschrift erscheinen.

2) 53. Mitt. siehe [1].

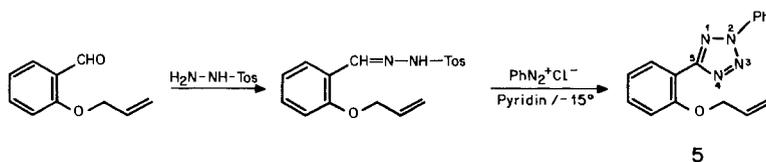
3) Teil der geplanten Dissertation von H. M., Universität Zürich.

additionen mit der C, C-Doppelbindung von Alkenylseitenketten ein [1]. So wird z. B. bei der Bestrahlung des Sydnons **1a** das tricyclische Pyrazolin **4** in 30% Ausbeute erhalten.

Bekanntlich lassen sich aus 2,5-Diaryltetrazolen **3** sowohl photolytisch [2–4] als auch thermisch [5–6] unter Stickstoffeliminierung Diarylnitrilimine vom Typ **2** erzeugen, die in Gegenwart von Dipolarophilen als [3+2]-Cycloaddukte abgefangen werden können bzw. in Abwesenheit von Dipolarophilen Dimerisierungsreaktionen eingehen (vgl. dazu [7]). Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Photochemie von 2,5-Diaryltetrazolen [8] interessierte uns das photochemische und thermische Verhalten von 5-(2-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazol (**5**), insbesondere die Frage, ob der sowohl bei der Photolyse als auch bei der Thermolyse intermediär zu erwartende 1,3-Dipol intramolekular abgefangen wird.

Das Tetrazol **5** wurde in Anlehnung an eine neuere Vorschrift [9] auf dem in *Schema 2* skizzierten Wege in ca. 60% Ausbeute synthetisiert. Es weist einen Smp.

*Schema 2*



von 82–83° auf und ist durch die folgenden spektralen Daten charakterisiert (vgl. [10] [11])<sup>4</sup>): Das UV.-Spektrum(Äthanol) zeigt Absorptionsmaxima bei 274 und 246 nm ( $\epsilon = 13000$  bzw. 14400) und ein Minimum bei 263,5 nm ( $\epsilon = 12300$ ); im IR.-Spektrum(KBr) erscheinen die für Tetrazole typischen Banden [10] bei 1280, 1014 (Tetrazol und ArOCH<sub>2</sub>) und 987 cm<sup>-1</sup> und im Massenspektrum<sup>5</sup>) intensive Fragment-Ionenpik bei 250 ( $M^+ - N_2$ , 57), 249 (33) und 91 (100). Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum(100 MHz)<sup>6</sup>) treten neben den Signalen für die aromatischen Protonen die für die Allyloxy-Gruppierung typischen Signale bei 6,35–5,9 ( $d \times d \times t$ -artig), 5,64 ( $d$ -artig,  $J \approx 17$ ) und 5,30 ( $d$ -artig,  $J \approx 10$ ) sowie bei 4,69 ppm ( $d$  mit Feinstruktur,  $J = 4,5$ ) auf.

Die Bestrahlung einer  $4 \cdot 10^{-3}$  M Lösung des Tetrazols **5** in Benzol mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK-125, Philips) hinter Pyrex lieferte in 84% Ausbeute ein Produkt vom Smp. 98–99,5° (Äthanol, gelbliche Plättchen), bei dem es sich aufgrund der spektralen Daten um 2-Phenyl-3,3a-dihydrochromano[4,3-*c*]pyrazol (**7**, *Schema 3*) handelt<sup>7</sup>). Im Massenspektrum von **7** treten neben dem Molekular-Ionenpik<sup>8</sup>) bei 250 (100) weitere Pike bei 249 (57), 117 (10), 104 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH<sup>+</sup>, 18) und 91 (33) auf. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (360 MHz) absorbieren die diastereotopen H-C(4) jeweils als  $d \times d$  bei 4,58 ( $J(\text{gem}) = 10,5$ ,  $J(4,3a) = 5,5$ ) und bei 3,97 ppm ( $J(\text{gem}) = 10,5$ ,  $J(4,3a) =$

<sup>4</sup>) Alle beschriebenen Verbindungen wiesen korrekte Elementaranalysen auf (C, H, N:  $\pm 0,3\%$ ).

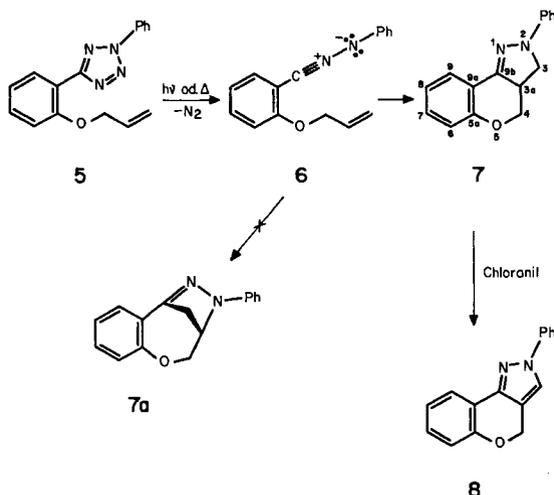
<sup>5</sup>) Massenspektren bei 70 eV; Angabe der Pike in  $m/e$  (rel. %).

<sup>6</sup>) <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrn in CDCl<sub>3</sub>; Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm), Kopplungskonstanten in Hz;  $s$ =Singulett,  $d$ =Dublett,  $t$ =Triplett,  $m$ =Multipllett.

<sup>7</sup>) Die UV.-spektrometrische Verfolgung der Photolyse ( $c \approx 10^{-4}$  M) lieferte isosbestische Punkte bei 308 und 259 nm.

<sup>8</sup>) Eine osmometrische Mol-Gew.-Bestimmung in Chloroform ergab einen Wert von 247.

Schema 3



12,5), während die beiden H-C(3) jeweils als  $d \times d$  bei 4,06 ( $J(\text{gem})=9,5$ ,  $J(3,3a)=10,5$ ) und 3,14 ppm ( $J(\text{gem})=9,5$ ,  $J(3,3a)=13$ ) erscheinen. Das Methin-H-Atom an C(3a) absorbiert als  $m$  bei 3,75–3,6 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>9)</sup> weist neben den  $d$  für die aromatischen C-Atome ein  $s$  bei 155,4 ppm für C(9b), drei  $s$  bei 146,2, 146,1 und 116,4 ppm für C(1'), C(5a) und C(9a), ein  $t$  für C(4) bei 69,5, ein  $d \times d$  für C(3) bei 51,4 und ein  $d$  für C(3a) bei 42,3 ppm auf. Die charakteristische Fluoreszenz der Lösungen von 7 (vgl. [1] [12]) und das UV.-Spektrum (Äthanol;  $\lambda(\text{max})$  360 und 253,5 nm ( $\epsilon=17800$  bzw. 13800), vgl. [12]) sind mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Daten, insbesondere die chemischen Verschiebungen von H-C(3a) und von C(3a), legen die Struktur 7 und damit die Additionsrichtung des Nitrilimin-Dipols in 6 an die Alkenylgruppe fest. Die Alternativstruktur 7a scheidet aus.

Oxydation von 7 mit Chloranil in *p*-Xylol (vgl. dazu [12]) führte in ca. 35% Ausbeute zum erwarteten 2-Phenylchromano[4,3-*c*]pyrazol (8, Schema 3), welches durch seine spektralen Daten, vor allem das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum (100 MHz; 8,0–6,8 ( $m$ , 9 arom. H und H-C(3)); 5,28 ( $s$ , 2H-C(4), vgl. [13]) und das Massenspektrum (248 ( $M^+$ , 100), 247 (99), 171 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ , 10), 77 (60)) charakterisiert ist. Das UV.-Spektrum von 8 weist Absorptionsmaxima bei 314 (20900) und 284,5 (14800) mit Schultern bei 280 (14300) und 276 nm (13800) und  $\lambda(\text{min})$  bei 291 (8900) und 248 nm (4300) auf.

7 wurde auch bei der Thermolyse des Tetrazols 5 bei 165–170°/0,01 Torr erhalten. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 69%.

Der wahrscheinliche Mechanismus für die Bildung von 7 ist in Schema 3 wiedergegeben: Photolyse bzw. Thermolyse des Tetrazols 5 führt unter Abspaltung von Stickstoff zum Nitrilimin 6. Dieses geht eine regiospezifische intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition zu 7 ein, analog zu den schon früher beschriebenen Beispielen

<sup>9)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrale bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebung der Protonen-entkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm); Multiplizität der nicht entkoppelten Signale:  $s$ =Singulett,  $d$ =Dublett,  $t$ =Triplett.

(vgl. [1] [13] [14]). Unseres Wissens sind damit zum erstenmal Tetrazole als Ausgangs-substanzen für intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen (vgl. dazu [15]) eingesetzt worden. Der Anwendungsbereich dieser Reaktion wird zurzeit eingehend untersucht.

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] *H. Meier, H. Heimgartner & H. Schmid*, *Helv.* 60, 1087 (1977).
- [2] *P. Scheiner*, *J. org. Chemistry* 34, 199 (1969); *P. Scheiner & J. F. Dinda, Jr.*, *Tetrahedron* 26, 2619 (1970).
- [3] *C. S. Angadiyavar & M. V. George*, *J. org. Chemistry* 36, 1589 (1971).
- [4] *J. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen & R. Sustmann*, *Chem. Ber.* 100, 60 (1967).
- [5] *R. Huisgen, J. Sauer & M. Seidel*, *Chem. Ber.* 94, 2503 (1961); *R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer & R. Schmidt*, *Liebigs Ann. Chem.* 653, 105 (1962).
- [6] *S.-Y. Hong & J. E. Baldwin*, *Tetrahedron* 24, 6 (1968).
- [7] *A. Orhovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann*, *Helv.* 58, 2662 (1975).
- [8] *A. Wunderli*, Dissertation Universität Zürich 1973; *H. Meier*, Diplomarbeit Universität Zürich 1975.
- [9] *S. Ito, Y. Tanaka, A. Kakehi & K. Kondo*, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 1920 (1976).
- [10] *S. Ito, Y. Tanaka & A. Kakehi*, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 762 (1976).
- [11] *R. N. Butler*, *Adv. heterocycl. Chemistry* 21, 323 (1977).
- [12] *R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer*, *Tetrahedron* 17, 3 (1962).
- [13] *L. Garanti & G. Zecchi*, *Synthesis* 1974, 814; *R. Fusco, L. Garanti & G. Zecchi*, *Tetrahedron Letters* 1974, 269.
- [14] *L. Garanti, A. Sala & G. Zecchi*, *Synthesis* 1975, 666; *L. Garanti, A. Vigevani & G. Zecchi*, *Tetrahedron Letters* 1976, 1527.
- [15] *A. Padwa*, *Angew. Chem.* 88, 131 (1976); *W. Oppolzer*, *ibid.* 89, 10 (1977).