

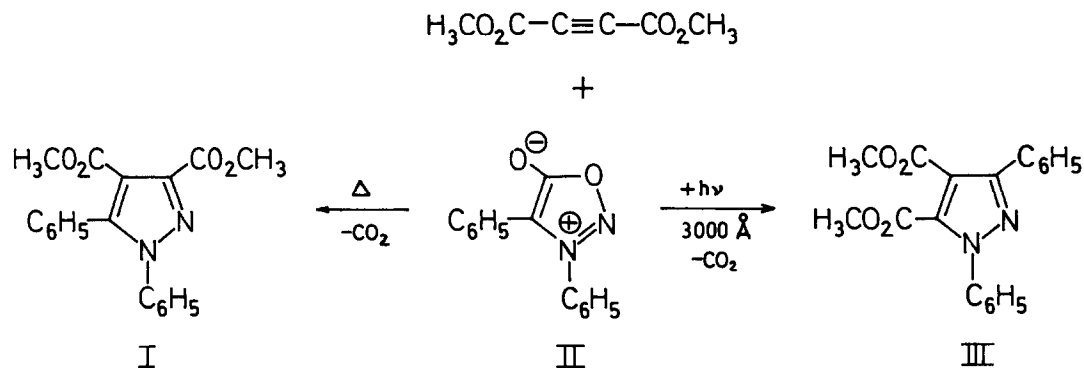
PHOTOLYSE DER SYDNONE IN GEGENWART VON
MEHRFACHBINDUNGSSYSTEMEN

Hans Gotthardt und Friedemann Reiter

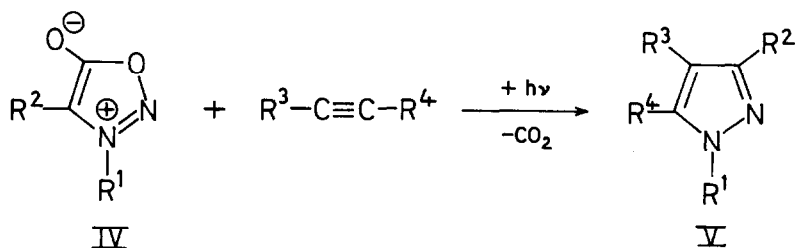
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 24 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

Sydnone IV cycloaddieren sich thermisch an Alkine (1) und Alkene (2) unter Bildung von Pyrazolen bzw. Δ^2 -Pyrazolinen. Jüngsten Berichten (3) zufolge vereinigt sich N-Phenylsydnon photochemisch nicht mit Acetylendicarbonester, Acenaphthylen und Inden zu Pyrazolen bzw. Pyrazolinen, vielmehr wird 4-Phenyl- Δ^2 -1,3,4-oxadiazolin-5-on gefunden. - Nimmt man dagegen den lichtinduzierten Zerfall der Sydnone in Gegenwart hoher Dipolarophil-Konzentrationen vor, gelingt es, die photochemisch gebildete Zwischenstufe VIII durch Cycloaddition abzufangen.

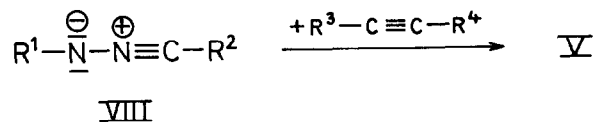
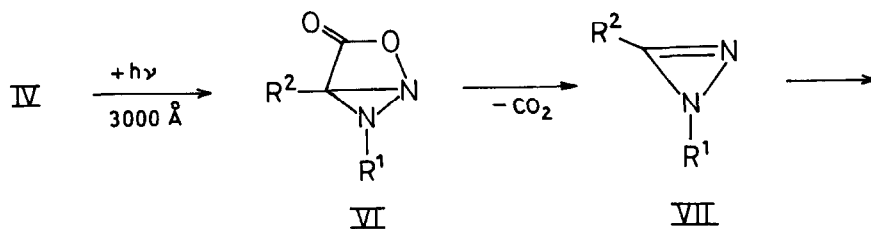


Belichtet man C.N-Diphenylsydnon (II, 0.17 m in Methylenchlorid) und Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester (1.4 m) im Rayonet-Reaktor mit 8 RUL 3000Å-Lampen, so erhält man unter Kohlendioxid-Freisetzung 29% 1,3-Diphenylpyrazol-dicarbonensäure-(4,5)-dimethylester (III) (4) neben 6% I (Schmp. 96.5-97.5°) (5). I - wahrscheinlich während der Aufarbeitung des Belichtungsansatzes entstanden - wird in 81-proz. Ausbeute aus II und Acetylendicarbonester bei 140° erhalten. Analog stellt man photochemisch die mit authentischen Produkten identischen Pyrazole V der Tabelle dar.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	% Ausb.	Schmp.	Lit.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	29	150.5-152°	(4)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	75	110-111.5°	(4)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	33	144-145.5°	(1)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	62	137.5-138.5°	(1)
C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	23	68-69°	(6)
C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	9.5	71-72.5°	(7)

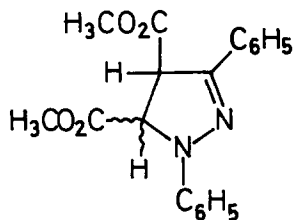
Wie bei der Photolyse des 1.3.2-Oxathiazolium-5-olats (8) nehmen wir auch hier zunächst einen photochemisch erlaubten disrotatorischen Ringschluß (9) von IV zum Bicyclus VI an, der unter Kohlendioxid-Abgabe in das antiaromatische 4 π -1H-Diazirin VII fragmentiert. Dessen Ringöffnung liefert schließlich das resonanzstabilisierte Nitrilimin VIII, das mit geeigneten



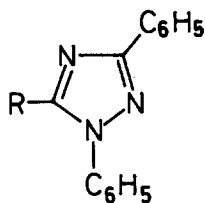
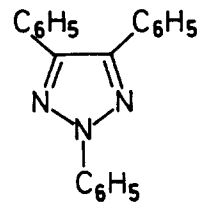
Alkinen eine thermisch erlaubte 1,3-Dipolare Cycloaddition (4, 9, 10) unter V-Bildung eingeht. Über ähnliche photochemische Fragmentierungen wurde im

Falle des N-Phenylsydnons (3) und einiger weiterer mesionischer Aromaten (11) kürzlich berichtet.

Entsprechend vereinigt sich II photochemisch mit Maleinsäure-dimethylester zu 14% cis-IX (4) und 32% trans-IX (4).

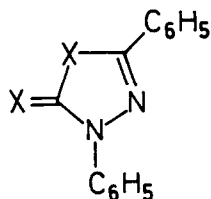


IX

X: R = C₆H₅XI: R = 4-ClC₆H₄

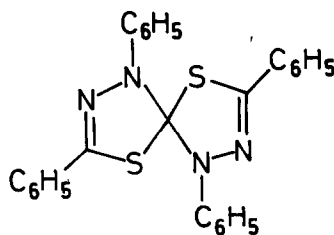
XII

Auch Heteromehrfachbindungen sind in der Lage, die Nitrilimin-Zwischenstufe VIII abzufangen. So reagiert II bei Bestrahlung mit überschüssigem Benzonitril bzw. 4-Chlor-benzonitril zu 0.8% X (12) bzw. 4% XI (12). Daneben werden noch 3-5% XII (13) und 4-5% XIII (14) erhalten. XII ist vermutlich ein thermisches Sekundärprodukt des Diphenyl-nitrilimins, XIII das Ergebnis der bereits bekannten (3) Kohlendioxid-Addition an VIII. Schließlich bilden sich aus II und Schwefelkohlenstoff bei Belichtung 3% XIV (15) und 9% XV (16).



XIII: X = O

XIV: X = S



XV

LITERATUR

1. R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem.Ber. 101, 536 (1968).
2. H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem.Ber. 101, 552 (1968);
R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt, ibid. 101, 829 (1968);
R. Huisgen und H. Gotthardt, ibid. 101, 839 (1968).
3. C.H. Krauch, J. Kuhls und H.-J. Piek, Tetrahedron Letters 1966, 4043.
4. R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron
(London) 17, 3 (1962).
5. K.v. Auwers und H. Mauss, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 611 (1926).
6. Hydrolyse des Dimethylesters ergab 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbon-
säure-(4.5): E. Benary und M. Schmidt, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 2157
(1921).
7. L. Claisen, Liebigs Ann.Chem. 295, 301 (1897).
8. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters 1971, im Druck.
9. R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
10. R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604, 742 (1963); A. Eckell, R. Huisgen,
R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, Chem.Ber. 100,
2192, 2212 (1967).
11. H. Kato, M. Kawamura, T. Shiba und M. Ohta, Chem.Comm. 1970, 959;
H. Kato, T. Shiba, H. Yoshida und S. Fujimori, ibid. 1970, 1591.
12. R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer und
R. Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 653, 105 (1962).
13. K.v. Auwers und M. Siegfeld, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 788 (1893).
14. M. Freund und B.B. Goldsmith, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 2456 (1888).
15. R. Fusco und C. Musante, Gazz.chim.ital. 68, 665 (1938).
16. R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs
Ann.Chem. 658, 169 (1962).