

SYNTHESE UND SIGMATROPE REAKTIONEN VON SPIROPYRAZOLEN. -

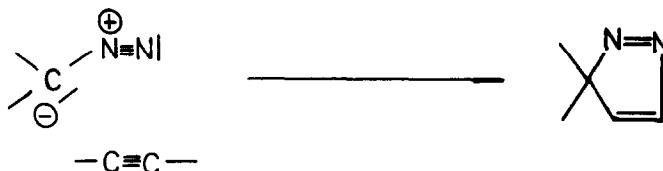
EIN EINFACHER ZUGANG ZU INDOLIZINEN

H. Dürr und R. Sergio

Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken

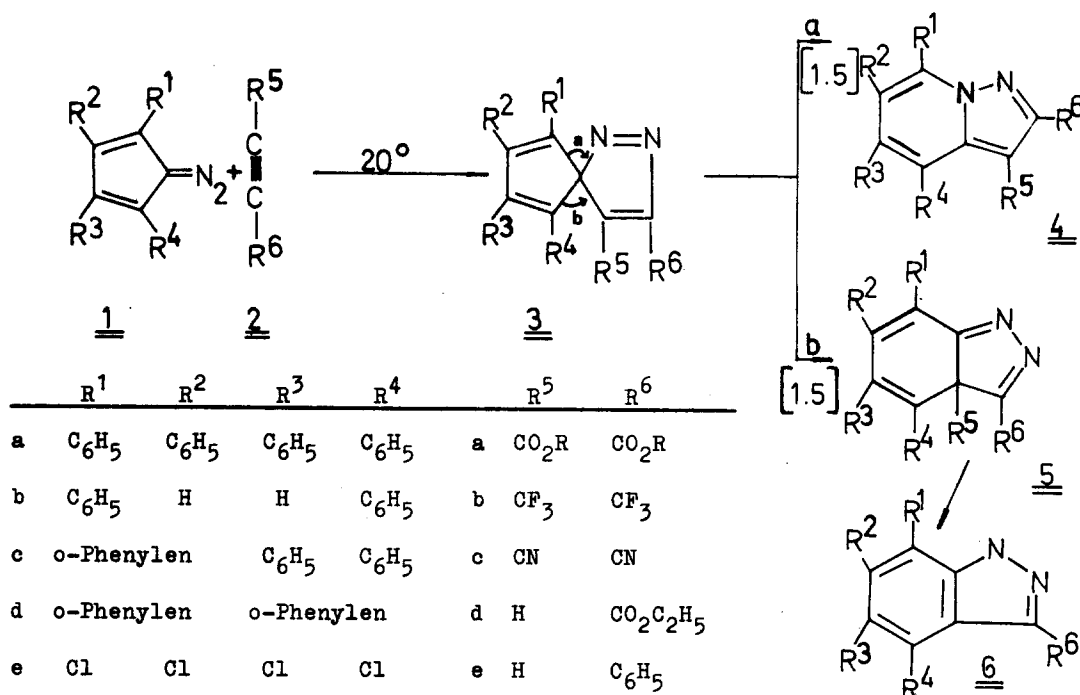
(Received in Germany 3 July 1972; received in UK for publication 14 July 1972)

1.3-dipolare Cycloadditionen von Diazoverbindungen (1) an Alkine (2) gehören zu den  $\pi^2 + \pi^2$ -Cycloadditionen. Die Diazo-cyclopentadiene stellen dabei 1.3-Dipole mit interner Oktettstabilisierung dar und können auch als Diazoniumbetaine angesehen werden. Sie reagieren mit Alkinen  $\underline{2}$  unter Bildung von 3H-Pyrazolen.



In dieser Arbeit wird über die 1.3-dipolare Cycloaddition substituierter Diazo-cyclopentadiene (1a - 1e) mit mono- und disubstituierten Alkinen (2a - 2e) berichtet (s. Schema 1).

Die Cycloadditionen von 1 mit 2 wurden in Äther oder Tetrahydrofuran (z. T. in Gegenwart von Dimethylformamid) bei Raumtemperatur vorgenommen. Die Umsetzungen mit Hexafluorbutin (2b) wurden bei  $-80^{\circ}$  durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen hierbei wenige Stunden bis mehrere Tage. Die Produkte 3 - 6 fielen in den meisten Fällen direkt aus oder sie wurden durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  (neutral) isoliert.

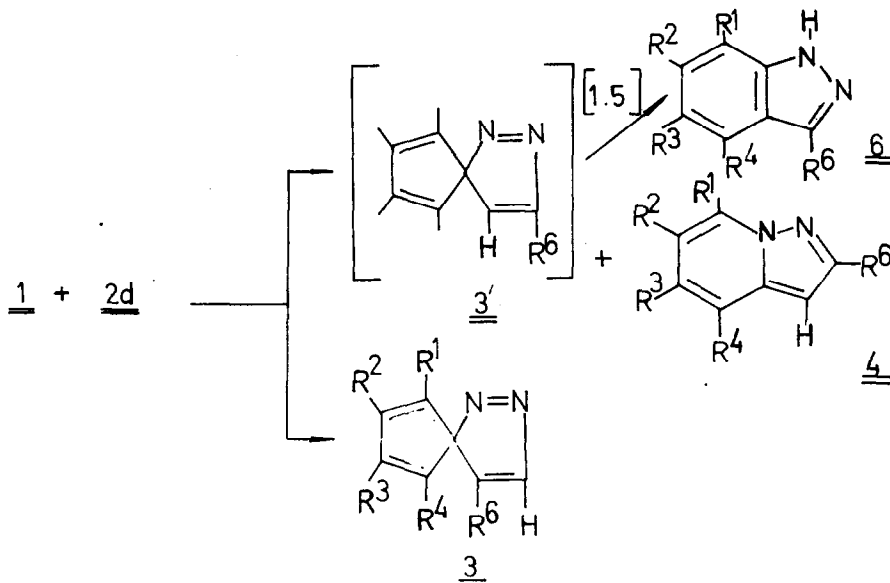


Tab. 1: Reaktionsprodukte bei der 1.3-dipolaren Cycloaddition von substituierten Diazo-cyclopentadienen mit Alkinen

	% Ausbeute an											
	<u>ea</u>	<u>ab</u>	<u>cb</u>	<u>db</u>	<u>ac</u>	<u>dc</u>	<u>ec</u>	<u>ad</u>	<u>cd</u>	<u>ed</u>	<u>ae</u>	<u>de</u>
<u>3</u>	-	-	-	91	-	83	-	12	15	-	-	-
<u>4</u>	-	82	92	-	56	-	-	30	-	30	-	-
<u>5</u>	72	-	-	-	-	-	45	-	-	-	-	-
<u>6</u>	-	-	-	-	-	-	-	7	28	-	34	54

In der oben beschriebenen Weise wurden die 3H-Spiro-pyrazole in den in Tab. 1 wiedergegebenen Ausbeuten isoliert. Analog reagiert auch Acetylendicarbonsäureester (2a) mit substituiertem Diazo-cyclopentadien<sup>2-5</sup>). Wie Tab. 1 zeigt, erhält man die Spiro-pyrazole 3 stets mit Diazofluoren als 1.3-Dipol. Mit Propiolsäureester als Alkin reagierten auch substituierte Diazo-cyclopentadiene zu 3. In allen anderen Fällen treten spontane Umlagerungen der primär gebildeten 3H-Pyrazole 3 ein. Die in 3.3-Stellung disubstituierten Spiro-pyrazole 3

(aus disubstituierten Alkinen 2a-c) lagerten sich spontan nach Weg a in die Pyrazolo-pyridine oder Azaindolizine 4 um. Diese können so auf einfache Weise direkt synthetisiert werden. Mono-substituierte Alkine (2d, 2e) haben zwei Additionsmöglichkeiten und es wurden daher neben den Spiro-pyrazolen (3ad und 3ed) die Umlagerungsprodukte 4 und die Indazole 6 isoliert.



Im Falle der Tetrachlor-spiro-pyrazole 3ea und 3ec können 3aH-Indazole 5 isoliert werden. Der Mechanismus, der die Produkte 4, 5 und 6 ergibt, beruht auf einer [1.5]-sigmatropen Verschiebung. Eine [1.5]-sigmatrope Verschiebung nach Weg a führt von 3 zu 4. Ein [1.5]-sigmatroper shift nach Weg b ergibt von 3 ausgehend zunächst 5. Ist R<sup>5</sup> = H so schließt sich daran eine spontane Aromatisierung zu den Indazolen 6 an. Alle diese sigmatropen Umlagerungen sind für thermische suprafaciale Verschiebungen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieeerlaubt<sup>6)</sup>. Ähnliche Umlagerungen wurden auch an einfachen 3H-Pyrazolen gefunden<sup>7)</sup>. Die Strukturermittlung der Reaktionsprodukte 3, 4, 5 und 6 wurde mit Hilfe von chemischen Reaktionen und <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C-NMR sowie Massenspektren vorgenommen, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Literatur

- 1) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963).
- 2) H. Dürr und L. Schrader, Z. Naturforsch. 24b, 536 (1969) und Chem. Ber. 103, 1334 (1970).
- 3) J. v. Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 485, 491 (1943).
- 4) H. Reimlinger, Chem. Ber. 100, 397 (1967).
- 5) G. Ege, Tetrahedron Letters 1963, 1667.
- 6) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.
- 7) M. Franck-Neumann und C. H. Buchecker, Tetrahedron Letters, 1972, 937.