

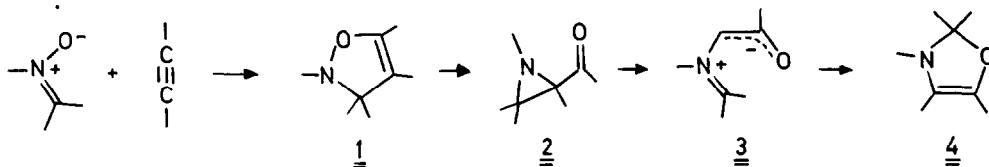
INDOLENINOXIDE, v¹⁾. STABILE 1-ACYL-7,7a-DIHYDRO-1H-AZIRINO-[1,2a]INDOLE
 DURCH CYCLOADDITION EINIGER ALKINE AN 3H-INDOL-1-OXIDE²⁾

D. Döpp* und A. M. Nour-el-Din

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern und
 Fachgebiet Organische Chemie, Gesamthochschule Duisburg³⁾, D-4100 Duisburg

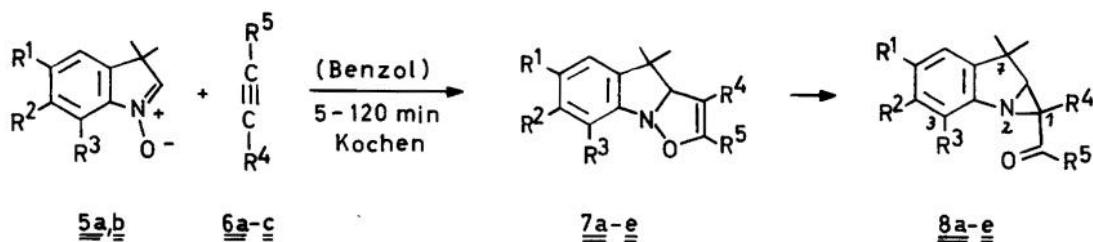
(Received in Germany 27 February 1978; received in UK for publication 13 March 1978)

Die 1,3-dipolare Cycloaddition⁴⁾ von Alkinen an Nitronen⁵⁻¹⁰⁾, Nitronester^{11,12)} und heteroaromatische N-Oxide¹³⁻¹⁷⁾ führt primär zu mehr oder weniger thermolabilen 4-Isloxazolinen (1)^{5-10,12)}. Diese können unter anderem eine Valenzisomerisierung zu 2-Acylaziridinen (2) eingehen^{7,8,10-12,18b)}. Vielfach werden jedoch 4-Isloxazoline (1)¹³⁻¹⁷⁾ und 2-Acylaziridine (2)^{8,14,15,17)} lediglich als Intermediate angenommen, um die Bildung der gefundenen Produkte zu erklären^{8,13-15,17,18a)}.

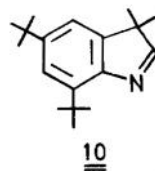
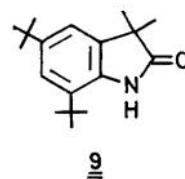


Durch die Wahl geeignet substituierter Additionspartner konnte die Zwischenstufe 2 bei der Isomerisierung des Primäradduktes 1 in das 4-Oxazolin 4 nachgewiesen werden⁷⁾. Ylide des Typs 3 werden als Zwischenprodukte der Isomerisierung $\underline{2} \rightarrow \underline{4}$ ¹⁰⁾ oder bei der Bildung von Pyrrolderivaten⁸⁾ vermutet und in einigen Fällen isoliert^{5,13-17)}. Am Beispiel der Addition einiger Alkine an Nitronester¹²⁾ wurde gezeigt, daß die Konfiguration am chiralen N-Atom in 1 bei dessen Isomerisierung zu 2 erhalten bleibt, weshalb die Isomerisierung $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$ als sigmatrope Wanderung im Sinne einer ($\sigma_s^2 + \pi_a^2$)-Cycloaddition gedeutet wird¹²⁾.

Die Zahl der Fälle, in denen aus Nitronen und Alkinen stabile 2-Acylaziridine erhalten werden, ist begrenzt. Wir haben im Rahmen einer ausführlichen Studie²⁾ der Reaktion von 3H-Indol-1-oxiden mit Dipolarophilen aus 5a,b mit den Alkinen 6a-c die stabilen 2-Acylaziridine 8a-f erhalten. Die Vorstufen 7a-e konnten sämtlich nicht gefaßt werden. Alle Produkte wurden schichtchromatographisch isoliert und geben korrekte Elementaranalysen. Die Ausbeuten beziehen sich auf das durch Kristallisation gewonnene Material. Die relevanten spektroskopischen Daten zeigt die Tabelle.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
<u>5a</u>	H	tert-C ₄ H ₉	H		
<u>5b</u>	tert-C ₄ H ₉	H	tert-C ₄ H ₉		
<u>6a</u>				C ₆ H ₅	H
<u>6b</u>				N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃
<u>6c</u>				C ₆ H ₅	COOEt
<u>7, 8a</u>	H	tert-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	H
<u>8b</u>	tert-C ₄ H ₉	H	tert-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H
<u>8c</u>	H	tert-C ₄ H ₉	H	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃
<u>8d</u>	tert-C ₄ H ₉	H	tert-C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃
<u>8e</u>	H	tert-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	COOEt



Aus 5b und 6c wurde kein Acylaziridin erhalten, das Produkt hat die Elementarzusammensetzung C₂₉H₃₉NO₄, was für eine Entstehung aus 5b, 6c und H₂O im Molverhältnis 1:1:1 spricht. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum handelt es sich um ein Diastereomerengemisch.

Tabelle: 1-Acyl-7,7a-dihydro-1H-azirino-[1,2a]indole 8a-e

	Fp. [°C]	Aus- beute [%]	IR(KBr) C=O [cm ⁻¹]	NMR (CDCl ₃), δ [ppm], (TMS)			MS (70eV)	
				¹ H	¹³ C		m/e	(%)
				C-1	C-7a	C=O		
<u>8a</u>	116	57	1684	AB (3.63, 3.10) J = 6 Hz	55.6	49.9	192.2	319 (70, M ⁺), 214(27) 105 (61)
<u>8b</u>	160	59	1682	AB (3.72, 3.24) J = 6.9 Hz	59.5	47.5	192.6	375 (53, M ⁺), 270(59) 105 (100)
<u>8c</u>	102	97	1648	2.53 (7a-H)	53.1	61.8	165.7	328 (40, M ⁺), 100(78)
<u>8d</u>	154	97	1650	2.61 (7a-H)	50.3	60.9	166.2	384 (47, M ⁺), 100(100) 72 (62)
<u>8e</u>	90	88	1698 1745	3.30 (7a-H)	56.6	60.6	167.5 188.5	391 (33, M ⁺), 318(41) 105 (100)

Zu 8a-e isomere Nebenprodukte wurden nicht gefunden. Das bedeutet, daß die (zu 7a-e führende) Addition hoch regio- und daß die anschließende Isomerisierung (7a-e → 8a-e) zumindest hoch stereoselektiv verlaufen. Jedoch kann man den vorliegenden spektroskopischen Daten von 8a-e nicht entnehmen, ob die Acylgruppen endo- oder exo-ständig sind. Eine Aussage über den stereochemischen Verlauf der Isomerisierung ist daher in den hier berichteten Fällen noch nicht möglich.

Die Ausbeute an 8d läßt sich auch durch einen Wechsel des Lösungsmittels nicht verbessern. Hauptprodukt ist stets das Lactam 9¹⁹⁾ (in Benzol: 40%; in THF: 66% 9, 11% 7d; in Ethanol: 65% 9, 9% 7d). Daneben werden stets geringe Mengen (5-10%) des 3H-Indols 10¹⁹⁾ gefunden. Offenbar wird die Cycloaddition von 6b an 5b wegen der sterischen Behinderung der Addition durch die tert-Butylgruppe an C-7 von 5b so verlangsamt, daß die thermische Isomerisierung von 5b zum (thermodynamisch stabileren) Lactam 9 der Cycloaddition den Rang ablauft.

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. A. M. N. dankt dem Deutschen Akademischen

Austauschdienst für ein Promotionsstipendium. Für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren sind wir Herrn Formacek, Bruker Physik AG Karlsruhe, zu Dank verpflichtet.

- 1) IV. Mitteilung: D. Döpp und Horst Weiler, Chem. Ber., im Druck.
- 2) Teil der geplanten Diss. von A. M. Nour-el-Din, Univ. Kaiserslautern.
- 3) Korrespondenzadresse.
- 4) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963), 80, 329 (1968).
- 5) H. Seidl, R. Huisgen und R. Knorr, Chem. Ber. 102, 904 (1969),
R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Lett. 1963, 2019.
- 6) R. Grigg, Chem. Commun. 1966, 607.
- 7) J.E. Baldwin, R.G. Pudussery, A.K. Quereshi und B. Sklarz,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 5325 (1968).
- 8) G. Schmidt, H.U. Stracke und E. Winterfeldt, Chem. Ber. 103, 3196 (1970);
s. auch E. Winterfeldt, W. Krohn und H.U. Stracke, Chem. Ber. 102, 2346 (1969).
- 9) J. Sims und K.N. Houk, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5798 (1973).
- 10) K.J. Niklas, Dissertation Univ. München 1975.
- 11) V.A. Tartakovski, Qu. Luk'yanov und S.S. Novikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR
Ser. Khim. 178, 123 (1968).
- 12) R. Grée und R. Carrié, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 112; J. Amer. Chem. Soc. 99,
6667 (1977).
- 13) H. Seidl und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1963, 2023; R. Huisgen, H. Seidl und
J. Wulff, Chem. Ber. 102, 915 (1969).
- 14) S. Takahashi und H. Kano, J. Org. Chem. 30, 1118 (1965).
- 15) R.M. Acheson, A.S. Bailey und I.A. Selby, J. Chem. Soc. (C) 1967, 2066.
- 16) R.A. Abramovitch und I. Shinkai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 569.
- 17) R.S. Challand, C.W. Rees und R.C. Storr, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 837.
- 18) a) I. Adachi, K. Harada, R. Miyazaki und H. Kano, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 22, 61
(1974); b) I. Adachi, R. Miyazaki und H. Kano, ibidem 22, 70 (1974).
- 19) D. Döpp und K.-H. Sailer, Chem. Ber. 108, 301 (1975).