

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

Vorläufige Mitteilung¹⁾

54. Mitteilung über Photoreaktionen²⁾

von Hansruedi Meier³⁾ und Heinz Heimgartner

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

(7. XI. 77)

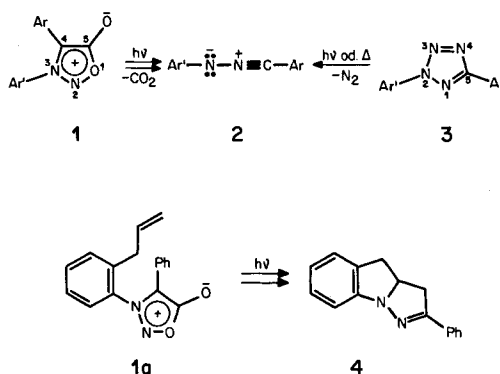
Thermal and Photochemically Induced Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of 5-(2-Allyloxyphenyl)-2-phenyltetrazole

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].

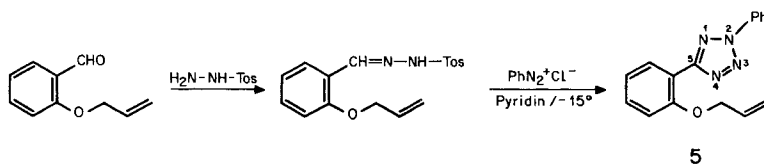
³⁾ Teil der geplanten Dissertation von H. M., Universität Zürich.

additionen mit der C, C-Doppelbindung von Alkenylseitenketten ein [1]. So wird z. B. bei der Bestrahlung des Sydons **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])⁴): 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 ArOCH₂) und 987 cm⁻¹ und im Massenspektrum⁵) intensive Fragment-Ionenpik bei 250 ($M^+ - N_2$, 57), 249 (33) und 91 (100). Im ¹H-NMR.-Spektrum(100 MHz)⁶) 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) handelt⁷). Im Massenspektrum von **7** treten neben dem Molekular-Ionenpik⁸) bei 250 (100) weitere Pike bei 249 (57), 117 (10), 104 (C₆H₅NCH⁺, 18) und 91 (33) auf. Im ¹H-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 ($J(\text{gem}) = 10,5$, $J(4,3a) =$

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

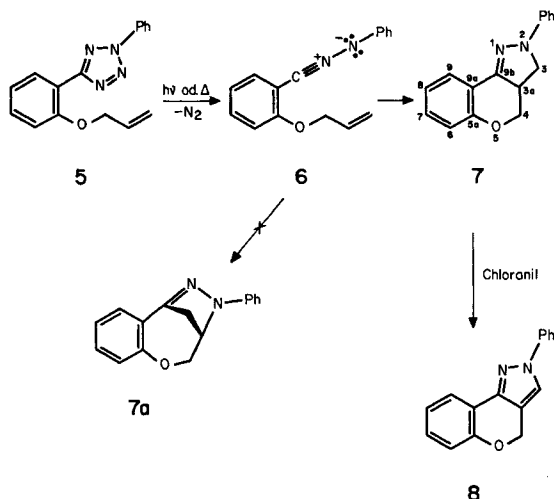
⁵) Massenspektren bei 70 eV; Angabe der Pike in m/e (rel. %).

⁶) ¹H-NMR.-Spektren in CDCl₃; Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezogen auf internes TMS (=0 ppm), Kopplungskonstanten in Hz; s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, m =Multipllett.

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

⁸) 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}C -NMR.-Spektrum (CDCl_3)⁹⁾ 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 ^1H - und ^{13}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 ^1H -NMR.-Spektrum (100 MHz; 8,0–6,8 (m , 9 arom. H und H-C(3)); 5,28 (s , 2 H-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

⁹⁾ ^{13}C -NMR.-Spektr. 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 Ausgangssubstanzen 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).