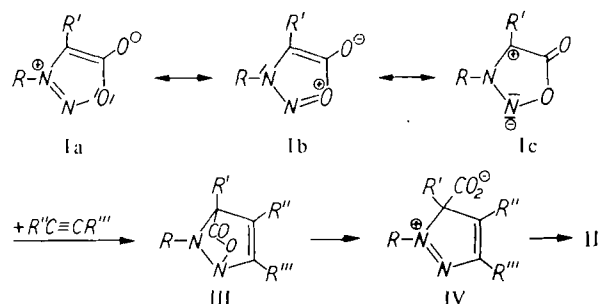


mel sicher nur mit geringem Gewicht beteiligt, gestattet aber, die Sydnone formal als aromatische Azomethin-imine [2] und die vom Alkin induzierte Primärreaktion – der Spontanzerfall der Sydnone erfolgt erst bei höherer Temperatur – als



1,3-Dipolare Addition [3] zu betrachten. Auf die Addition zu III folgt eine rasche Kohlendioxyd-Abgabe unter Aromatisierung zum Pyrazol II, möglicherweise über IV als Zwischenstufe. Benz-in als Dipolarophil vereinigt sich analog mit N-Phenyl-sydnon zu 2-Phenyl-indazol + CO₂ [4].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung des Arbeitsprogrammes.

Eingegangen am 10. November 1961 [Z 164]

[1] Lit. bei W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Reviews 11, 15 (1957).

[2] R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Letters 12, 1 (1960); R. Huisgen u. A. Eckell, ebenda 12, 5 (1960); R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

[3] Vgl. R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

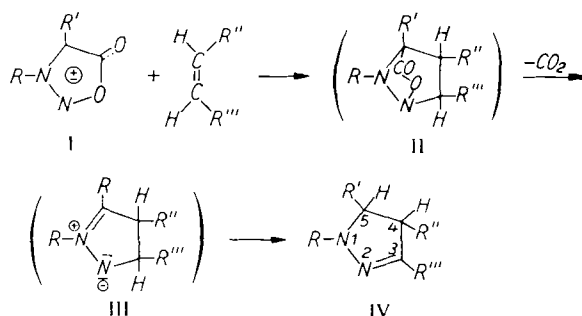
[4] Versuche von Dipl.-Chem. R. Knorr in unserem Laboratorium.

Reaktionen der Sydnone mit Alkenen

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dipl.-Chem. H. Gotthardt und Dr. R. Grashey

Institut für Organische Chemie der Universität München

Wie Acetylen und seine Derivate [1] vermögen auch Alkene – unter etwas schärferen Bedingungen – mit Sydnonen (I) unter CO₂-Freisetzung zu reagieren. Im Anschluß an die 1,3-



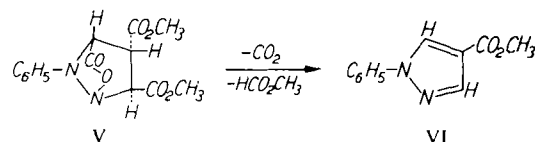
Sydnon I		Olefin	Reaktionsbedd.		IV % Ausb.
R	R'		°C	h	
C ₆ H ₅	H	Äthylen	180	12	48
C ₆ H ₅	H	Undecylensäureester	150	15	73
C ₆ H ₅	H	Cyclopenten	145	40	54
C ₆ H ₅	CH ₃	Styrol	140	20	79
C ₆ H ₅ CH ₂	H	Styrol	140	24	89
3-Pyridyl	H	Styrol	130	6	79
C ₆ H ₅	H	p-Methoxystyrol	140	6	85
C ₆ H ₅	CH ₃	Inden	140	5	81
C ₆ H ₅	H	Safrol	150	6	72
C ₆ H ₅	H	Anethol	150	48	42

Tabelle 1. Δ²-Pyrazoline (IV) aus Sydnonen und Olefinen

Dipolare Addition zu II und Decarboxylierung zu III tritt Stabilisierung durch Protonverschiebung zum Δ²-Pyrazolin (IV) auf. Die Pyrazoline der Tabelle 1 wurden analysiert, spektral charakterisiert und z. T. durch Dehydrierung oder unabhängige Synthese konstitutionell geklärt.

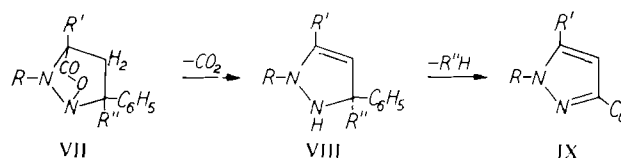
Alkene vom Styrol-Typ liefern Pyrazoline, die den Aryl-Rest in 3-Position tragen. Inden gibt zwei stellungsisomere Δ²-Pyrazoline im Verhältnis 7:1, wobei das konjugierte Pyrazolin Hauptprodukt ist.

Obwohl das Primäraddukt V aus Fumarsäure-dimethylester und N-Phenylsydnon formal auch das Δ²-Pyrazolin bilden könnte, isoliert man nach 50 h bei 110 °C 60 % VI als Ergebnis einer Eliminierung von Methylformiat.

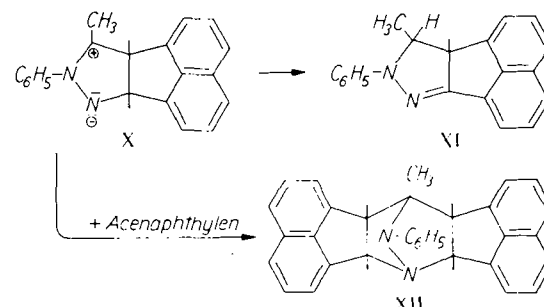


Acrylnitril liefert mit I (R=C₆H₅, R'=CH₃) ein Gemisch von 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan-Δ²-pyrazolin und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol; bei der Umsetzung mit I (R=C₆H₅, R'=H) in Gegenwart von Chloranil gelangt man zu 84 % 1-Phenyl-3-cyan-pyrazol.

Selbst ein quartäres C-Atom im Primäraddukt VII vermag die Aromatisierung nicht zu blockieren. Die 24-stdg. Einwirkung von 1,1-Diphenyl-äthylen auf I (R=C₆H₅, R'=CH₃) in siedendem Xylol führt unter Abspaltung von Benzol (als m-Dinitrobenzol charakterisiert) zu 99 % (!) 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol (IX, R=C₆H₅, R'=CH₃). Die analoge Umsetzung von I (R=C₆H₅, R'=H) mit α-Methylstyrol vollzieht sich unter Methan-Abspaltung zu IX (R=C₆H₅, R'=H). Möglicherweise sind die Δ⁴-Pyrazoline VIII Zwischenstufen der ungewöhnlichen Eliminierung. Auch die Reaktion des N-Phenyl-sydnon mit Isobuten ist von Aromatisierung unter Austritt von Methan begleitet.



Nach 18 h Rückflußkochen von I (R=C₆H₅, R'=CH₃) mit 2 Äquvv. Acenaphthylen in Xylol isoliert man 47 % eines 1:2-Addukts neben 14 % eines 1:1-Addukts (XI) vom Δ²-Pyrazolin-Typ. Das UV-Spektrum des 1:2-Addukts bietet eine starke Stütze für die polycyclische Formel XII.



Die aus 1,3-Addition und CO₂-Abgabe hervorgehende hypothetische Zwischenstufe X ist wie I selbst wiederum ein Azomethin-imin; X isomerisiert sich zu XI oder geht erneute dipolare Addition mit Acenaphthylen zu XII ein.

Eingegangen am 10. November 1961 [Z 165]

[1] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt u. R. Schmidt, Angew. Chem., vorstehend.