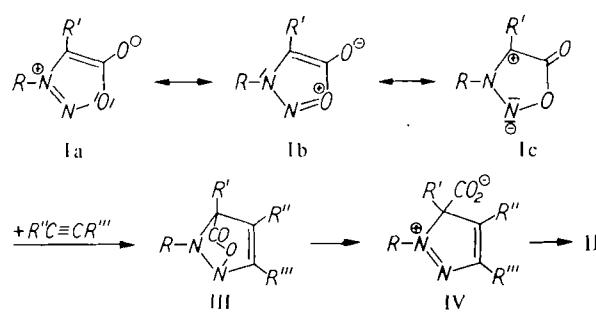


mel sicher nur mit geringem Gewicht beteiligt, gestattet aber, die Sydnone formal als aromatische Azomethin-imine [2] und die vom Alkin induzierte Primärreaktion – der Spontanzerfall der Sydnone erfolgt erst bei höherer Temperatur – als



1,3-Dipolare Addition [3] zu betrachten. Auf die Addition zu III folgt eine rasche Kohlendioxyd-Abgabe unter Aromatisierung zum Pyrazolin II, möglicherweise über IV als Zwischenstufe. Benz-in als Dipolarophil vereinigt sich analog mit N-Phenyl-sydon zu 2-Phenyl-indazol + CO_2 [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.

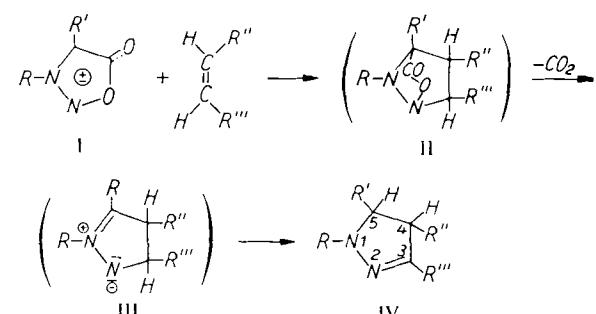
[4] Versuche von Dipl.-Chem. R. Knorr in unserem Laboratorium.

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 CO_2 -Freisetzung zu reagieren. Im Anschluß an die 1,3-



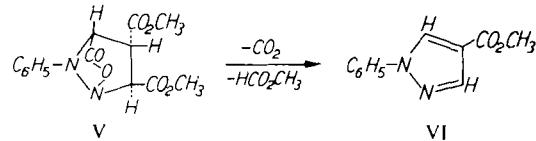
Sydnon I	Olefin	Reaktionsbedd. °C	IV % Ausb.
R	R'	h	
C_6H_5	H	Äthylen	180 12 48
C_6H_5	H	Undecylsäureester	150 15 73
C_6H_5	H	Cyclopenten	145 40 54
C_6H_5	CH_3	Styrol	140 20 79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	Styrol	140 24 89
3-Pyridyl	H	Styrol	130 6 79
C_6H_5	H	p-Methoxystyrol	140 6 85
C_6H_5	CH_3	Inden	140 5 81
C_6H_5	H	Safrol	150 6 72
C_6H_5	H	Anethol	150 48 42

Tabelle 1. Δ^2 -Pyrazoline (IV) aus Sydnonen und Olefinen

Dipolare Addition zu II und Decarboxylierung zu III tritt Stabilisierung durch Protonverschiebung zum Δ^2 -Pyrazolin (IV) auf. Die Pyrazoline der Tabelle 1 wurden analysiert, spektral charakterisiert und z. T. durch Dehydrierung oder unabhängige Synthese konstitutionell geklärt.

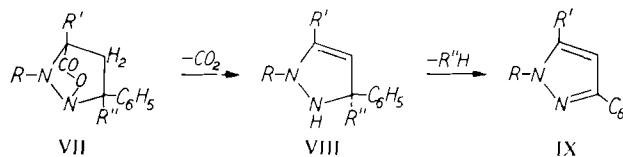
Alkene vom Styrol-Typ liefern Pyrazoline, die den Aryl-Rest in 3-Position tragen. Inden gibt zwei stellungsisomere Δ^2 -Pyrazoline im Verhältnis 7:1, wobei das konjuguierte Pyrazolin Hauptprodukt ist.

Obwohl das Primärraddukt V aus Fumarsäure-dimethylester und N-Phenylsydnon formal auch das Δ^2 -Pyrazolin bilden könnte, isoliert man nach 50 h bei 110 °C 60 % VI als Ergebnis einer Eliminierung von Methylformiat.

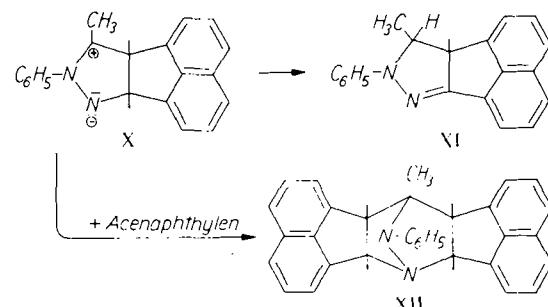


Acrylnitril liefert mit I ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) ein Gemisch von 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan- Δ^2 -pyrazolin und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol; bei der Umsetzung mit I ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$) in Gegenwart von Chloranil gelangt man zu 84 % 1-Phenyl-3-cyan-pyrazol.

Selbst ein quartäres C-Atom im Primärraddukt VII vermag die Aromatisierung nicht zu blockieren. Die 24-stdg. Einwirkung von 1,1-Diphenyl-äthylen auf I ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) in siedendem Xylo führt unter Abspaltung von Benzol (als m-Dinitrobenzol charakterisiert) zu 99 % (!) 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol (IX, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$). Die analoge Umsetzung von I ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$) mit α -Methylstyrol vollzieht sich unter Methan-Abspaltung zu IX ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$). Möglicherweise sind die Δ^4 -Pyrazoline VIII Zwischenstufen der ungewöhnlichen Eliminierung. Auch die Reaktion des N-Phenyl-sydnons mit Isobuten ist von Aromatisierung unter Austritt von Methan begleitet.



Nach 18 h Rückflußkochen von I ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) mit 2 Äquiv. Acenaphthylen in Xylo isoliert man 47 % eines 1:2-Addukts neben 14 % eines 1:1-Addukts (XI) vom Δ^2 -Pyrazolin-Typ. Das UV-Spektrum des 1:2-Addukts bietet eine starke Stütze für die polycyclische Formel XII.



Die aus 1,3-Addition und CO_2 -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.