

- [167] F. P. Woerner, H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1908 (1970).
 [168] J. S. Meek, J. S. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 89, 1967 (1967); J. Org. Chem. 33, 985 (1968).
 [169] W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. Lofquist, J. Am. Chem. Soc. 80, 3908 (1958).
 [170] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, Chem. Ber. 93, 2106 (1960).
 [171] A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, J. Org. Chem. 41, 543 (1976).
 [172] P. A. S. Smith, B. B. Brown, J. Am. Chem. Soc. 73, 2435 (1951).
 [173] Übersicht: P. A. S. Smith in W. Lwowski: Nitrenes. Wiley Interscience, New York 1970, S. 129 ff., 150 ff.
 [174] J. S. Swenton, Tetrahedron Lett. 1968, 3421.
 [175] J. Sauer, J. Engels, Tetrahedron Lett. 1969, 5175.
 [176] R. J. Sundberg, T. Yamazaki, J. Org. Chem. 32, 290 (1967).
 [177] G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667.
 [178] M. Hamaguchi, T. Iyata, Chem. Lett. 1976, 287.
 [179] Th. Zincke, P. Schwarz, Justus Liebigs Ann. Chem. 307, 28 (1899).
 [180] K. K. Russel, J. Am. Chem. Soc. 77, 3487 (1955).
 [181] T. F. Fagley, J. R. Sutter, R. L. Oglukian, J. Am. Chem. Soc. 78, 5567 (1958).
 [182] U. Türck, H. Behringer, Chem. Ber. 98, 3020 (1965).
 [183] Y. Tamura, K. Sumoto, H. Matsuchima, H. Taniguchi, M. Ikeda, J. Org. Chem. 38, 4324 (1973).
 [184] H. Wieland, Justus Liebigs Ann. Chem. 329, 225, 241 (1903); H. Wieland, L. Semper, ibid. 358, 36 (1908).
 [185] G. Englert, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 65, 854 (1961).
 [186] A. J. Boulton, A. R. Katritzky, M. J. Sewell, B. Wallis, J. Chem. Soc. B 1967, 914.
 [187] J. C. Jutz, Fortschr. Chem. Forsch. 73, 125 (1978).
 [188] M. V. George, A. Mitra, K. B. Sukumaran, Angew. Chem. 92, 1005 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 12 (1980).

Thermische und photochemische Umwandlungen von Hetero-1,3,5-hexatrienen in fünfgliedrige Ringe – mögliche pericyclische Reaktionen^[**]

Von Manapurathu V. George, Abijit Mitra and Kutikat B. Sukumaran^[*]

1,3,5-Hexatriene mit Heteroatomen im Gerüst gehen thermische und photochemische Cyclisierungen ein, von denen die meisten als pericyclische Reaktionen betrachtet werden können. Für diese Cyclisierungen gibt es eine große Zahl von Beispielen. Im vorliegenden Beitrag werden sie – geordnet nach Anzahl und Art der Heteroatome – systematisch besprochen.

1. Einführung

Die thermischen und photochemischen Cyclisierungen von 1,3,5-Hexatrienen zu 1,3-Cyclohexadienen und die analogen Ringöffnungen sind wohlbekannte Typen elektrocyclischer Reaktionen^[1,2]. Die Prinzipien von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie fordern einen disrotatorischen Ablauf für den thermischen Ringschluß von 1,3,5-Hexatrienen, klassifiziert als $[\pi_2s + \pi_2s + \pi_2s]$ -Prozeß; die Photocyclisierung verläuft conrotatorisch. In der Literatur wird von thermischen und photochemischen Reaktionen dieses Typs in reichem Maß berichtet. Eine zweite denkbare Umwandlung von 1,3,5-Hexatrienen ist die intramolekulare thermische Cycloaddition zu Bicyclo[3.1.0]hexenen, die als $[\pi_4a + \pi_2a]$ -Reaktion gleichfalls symmetrie-erlaubt ist. Für die Photocyclisierung zum gleichen Bicyclo[3.1.0]hexen-System sehen die Woodward-Hoffmann-Regeln eine $[\pi_4s + \pi_2a]$ - oder $[\pi_4a + \pi_2s]$ -Reaktion voraus.

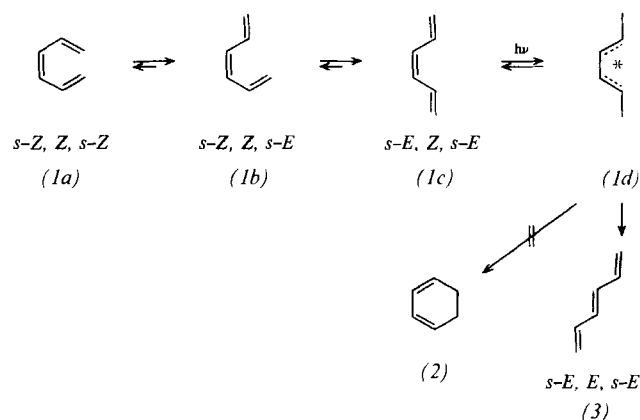
Auch 1,3,5-Hexatrienen, in denen Kohlenstoff gegen Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ausgetauscht ist, stehen prinzipiell beide Reaktionsmöglichkeiten offen: Elektrocyclisierungen zu Hetero-1,3-cyclohexadienen^[3] oder Umsetzungen des $[\pi_4 + \pi_2]$ -Typs zu Heterobicyclo[3.1.0]hexenen

oder deren Folgeprodukten. Darüber hinaus können fünfgliedrige Monocyclen gebildet werden; auch diese Umsetzungen kann man als pericyclische oder electrocyclic Reaktionen betrachten. Hier sollen ausgewählte Beispiele dieser Reaktionstypen besprochen werden, vornehmlich in der Absicht, die weitere Erschließung anzuregen und den mechanistischen Ablauf zu klären.

2. Cyclisierungen von 1,3,5-Hexatrienen und Hetero-1,3,5-hexatrienen

2.1. All-Kohlenstoff-Systeme

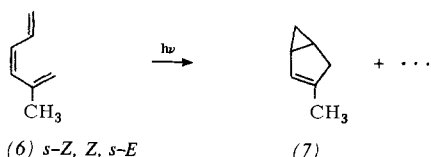
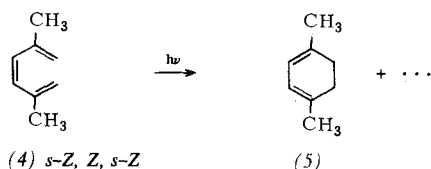
Normalerweise gehen 1,3,5-Hexatriene ohne Heteroatom thermische Elektrocyclisierungen zu 1,3-Cyclohexadienen ein, wobei der Ablauf nicht nennenswert von den Vorzugskonformationen des Triens abhängt. Thermische $[\pi_4a + \pi_2a]$ -Reaktionen unter Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung sind selten.



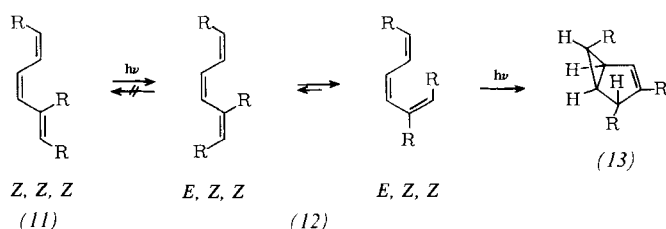
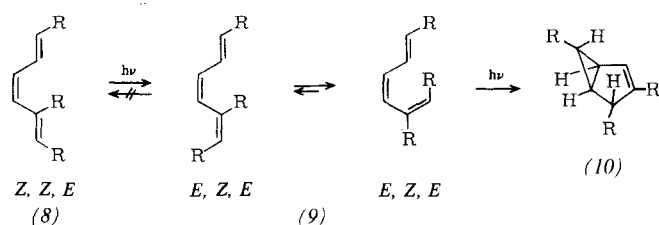
[*] Prof. Dr. M. V. George
 Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
 Kanpur 208016 (Indien) und
 The Radiation Laboratory, University of Notre Dame
 Notre Dame, Ind. 46556 (USA)
 Dr. A. Mitra, Dr. K. B. Sukumaran
 Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
 Kanpur 208016 (Indien)

[**] Dokument Nr. NDRL-1955 des Notre Dame Radiation Laboratory.

Im Gegensatz dazu zeigen die Photoreaktionen der 1,3,5-Hexatriene eine ausgeprägte konformative Kontrolle. Nach *Havinga et al.*^[4,5] spiegeln die Produktgemische, die bei Belichtung von 1,3,5-Hexatrienen erhalten wurden, qualitativ und quantitativ das Konformationsgleichgewicht des Grundzustands wider. So ergibt etwa das unsubstituierte (*Z*)-1,3,5-Hexatrien, das vorzugsweise in der gestreckten (*s-E,Z,s-E*)-Form (*1c*) auftritt, kein 1,3-Cyclohexadien (*2*). Stattdessen relaxiert der angeregte Zustand (*1d*) entweder unter Rückbildung des (*Z*)-Triens (*1*) oder Isomerisierung zum (*E*)-Trien (*3*).

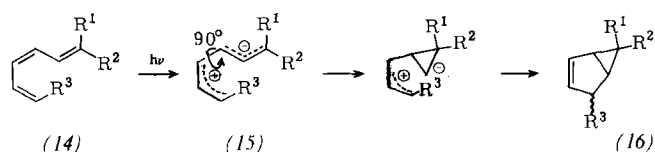


(*Z*)-2,5-Dimethyl-1,3,5-hexatrien (*4*), bei dem die *s-Z,Z,s-Z*-Form vorherrscht, cyclisiert dagegen in brauchbarer Quantenausbeute zu (*5*). Das überwiegend in der *s-Z,Z,s-E*-Konformation vorliegende (*Z*)-2-Methyl-1,3,5-hexatrien (*6*) ergibt bei Belichtung 3-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*7*) neben anderen Produkten.



Von diesen Photoumlagerungen weiß man, daß sie über $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singulett-Anregungszustände mit hoher Stereospezifität ablaufen. *Padwa et al.*^[6] wiesen nach, daß sich das Bicyclo[3.1.0]hexen nach dem $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ -Schema bildet. Beispielsweise liefert die Bestrahlung des (1*Z*,3*Z*,5*E*)-1,2,6-Triphenyl-1,3,5-hexatriens (*8*) als Hauptprodukt 4-*exo*,6-*exo*-3,4,6-Triphenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*10*), während das *Z,Z,Z*-Isomer (*11*) unter ähnlichen Bedingungen vorzugsweise den 4-*exo*,6-*endo*-Bicyclus (*13*) ergibt. Es wurde vorgeschlagen, daß die Triene (*8*) und (*11*) zunächst zu (*9*) bzw. (*12*) *cis,trans*-isomerisieren. Die thermodynamisch begün-

stigten Konformere photocyclisieren dann zu (*10*) bzw. (*13*).



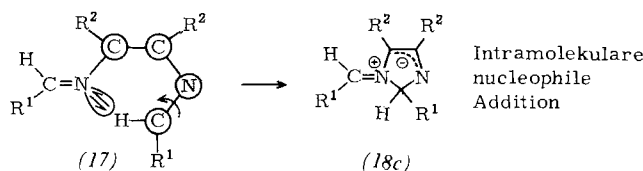
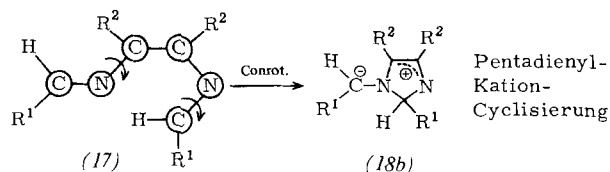
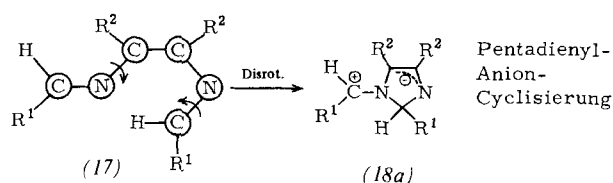
Auch nach *Dauben et al.*^[7,8] geht die Photoumlagerung konjugierter Triene von *s-Z,Z,s-E*-Formen aus. Diese Autoren postulierten eine Relaxation des elektronischen Anregungszustandes von (*14*) zum schwingungsangeregten Zwitterion (*15*), das in einer Konformation weiterreagieren soll, bei der die zentrale Bindung des Bisallyl-Systems um 90° gedreht ist. Die Bildung des Bicyclo[3.1.0]hexens (*16*) wird nun durch Elektrocyclisierung des Allyl-Anion-Teilstücks mit nachfolgender Ionenrekombination erklärt. Quantenchemische Rechnungen von *Salem et al.*^[9-12] stützen die Beteiligung zwitterionischer Zwischenstufen an diesen Photoreaktionen.

Courtot et al.^[13] wiesen allerdings kürzlich stereospezifische Cycloadditionen des Typs $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ nach, von denen vermutet wird, daß sie über schwingungsangeregte Grundzustände stattfinden.

2.2. Heterosysteme

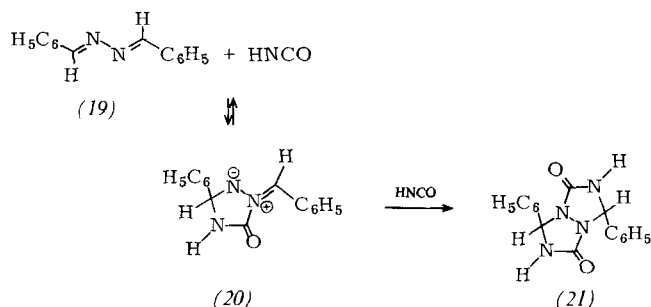
Die Cyclisierungen von Hetero-1,3,5-hexatrienen zu fünfgliedrigen Ringen dürften ebenfalls von der *s-Z,Z,s-E*-Form ausgehen. Die „Elektronen-Buchhaltung“ der einstufigen Cyclisierung von Hetero-1,3,5-hexatrienen ist mit mehreren Beschreibungsformen in Einklang, wie im folgenden am willkürlich gewählten Beispiel (*17*) illustriert sei:

1. Die Bildung von (*18a*) kann als Pentadienyl-Anion-Cyclisierung^[14] betrachtet werden, die zwei 90°-Drehungen mit Disrotation einschließt.
2. An der conrotatorischen Cyclisierung vom Pentadienyl-Kation-Typ sind 4 π -Elektronen beteiligt; die π -Elektronen der CN-Doppelbindung verbleiben im Produkt (*18b*) am terminalen C-Atom.

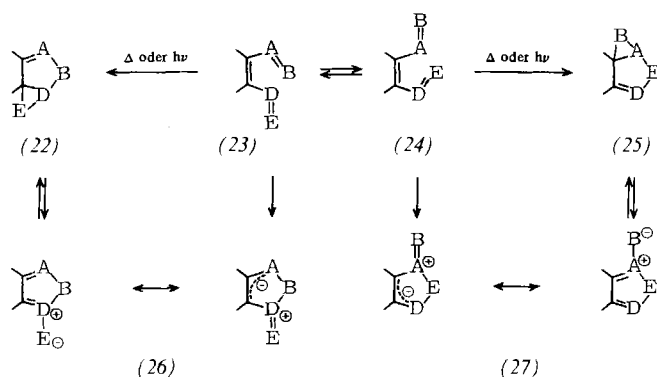


3. Eine intramolekulare nucleophile Addition des freien Elektronenpaares am Stickstoff an das Heterodien-System unter Bildung von (18c) ist nur mit einer 90°-Drehung verbunden.

Die „Buchhaltung“ führt zu drei Grenzformeln der Spezies (18). Es ist sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich, zwischen den drei genannten Reaktionswegen zu unterscheiden. Auf die gleiche mechanistische Problematik bei der Elektrocyclisierung der konjugierten 1,3-Dipole vom Propargyl-Allenyl-Typ hat Huisgen^[14] hingewiesen.



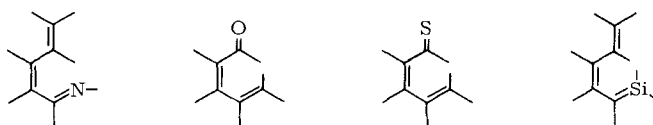
Auch die nahe Verwandtschaft zum ersten Schritt der „Criss-cross-Addition“ ungesättigter Systeme an Azine^[15] sei betont. Beispielsweise geht der Bildung des Bisaddukts (21)^[15a] die Entstehung eines zwitterionischen Monoaddukts aus Benzylidenazin (19) und Cyansäure voraus; (20) ist ein Azomethin-imin, das das zweite Molekül HNCO in 1,3-dipolarer Cycloaddition aufnimmt^[16]. Das Diaza-dien-System in (19) reagiert dabei formal als Allyl-Anion.



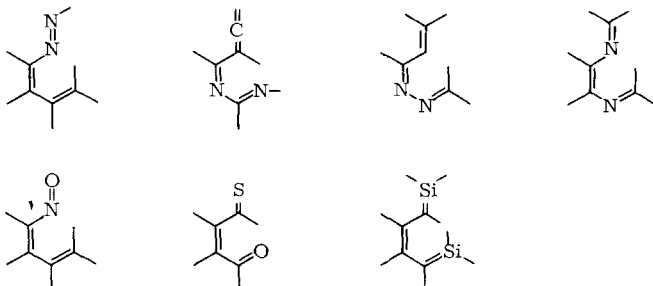
Ein weiterer denkbarer Cyclisierungsweg für Hetero-1,3,5-hexatriene (23) und (24) ist die thermische $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ -Cycloaddition, für die es allerdings kein Beispiel gibt. Allenfalls könnte man die Heterobicyclo[3.1.0]hexene (22) bzw. (25) als Zwischenstufen auf dem Wege zu (26) bzw. (27) postulieren; die direkte Cyclisierung (23) \rightarrow (26) bzw. (24) \rightarrow (27) ist jedoch wahrscheinlicher. Dagegen gehören die erlaubten Photoadditionen (23) \rightarrow (22) und (24) \rightarrow (25) zum gut dokumentierten Reaktionstyp $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ oder $[\pi 4_a + \pi 2_s]$.

Je nach Art des Substrats und der Heteroatome kann eine Vielfalt von Produkten entstehen. Obwohl die mechanistische Einheitlichkeit der im folgenden aufgeführten Beispiele keineswegs sicher ist, möchten wir der Beschreibung das pericyclische Reaktionsschema zugrundelegen. Die Gerüste der diskutierten Hetero-1,3,5-hexatriene sind in Schema 1 zusammengestellt.

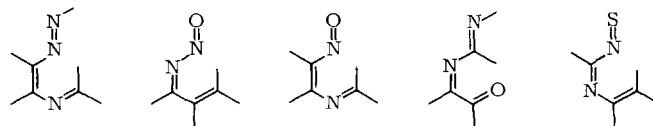
Systeme mit einem Heteroatom



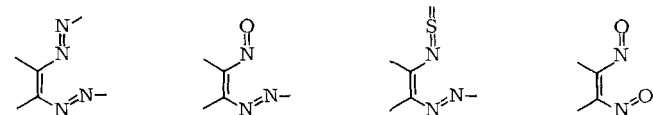
Systeme mit zwei Heteroatomen



Systeme mit drei Heteroatomen



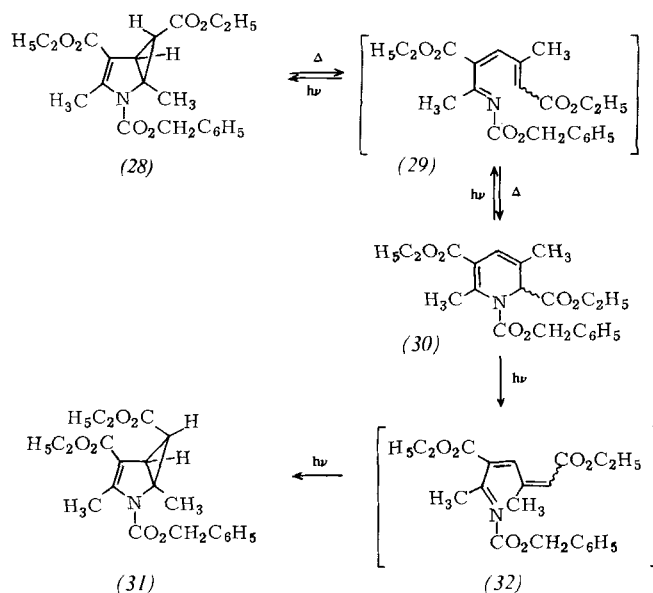
Systeme mit vier Heteroatomen



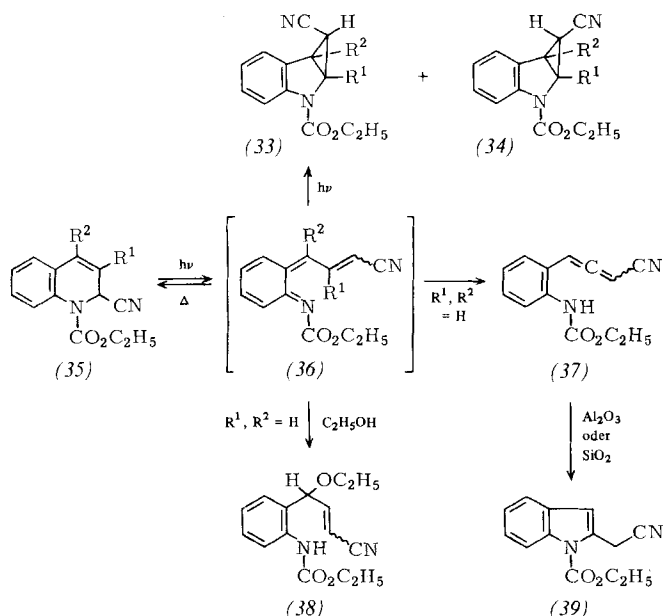
Schema 1

3. Triensysteme mit einem Heteroatom

3.1. Ein Stickstoffatom

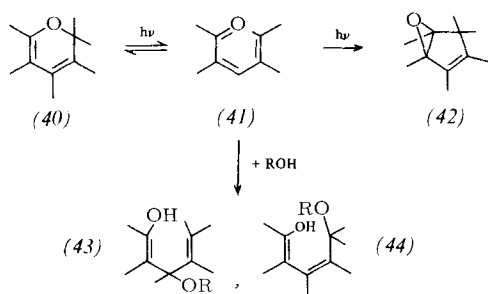


Nach *Biellmann* und *Goeldner*^[17] entsteht durch Thermolyse des Homopyrrols (28) (260 °C, 3 min) nahezu quantitativ das 1,2-Dihydropyridin-Derivat (30). Anschließende Bestrahlung führt zum Gemisch der epimeren Homopyrrole (28) und (31). Für die Thermolyse von (28) wurde eine Cycloreversion zum 1-Aza-hexatrien-Abkömmling (29) vermutet, der sich die disrotatorische Elektrocyclisierung anschließt. Die Homopyrrol-Bildung bei Bestrahlung von (30) geht jeweils auf eine Folge von zwei Photoreaktionen zurück. Der conrotatorischen Ringöffnung von (30) – natürlich ist der sterische Ablauf nicht nachweisbar – folgen die Photocycloadditionen des Typs $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ und $[\pi 4_a + \pi 2_s]$.



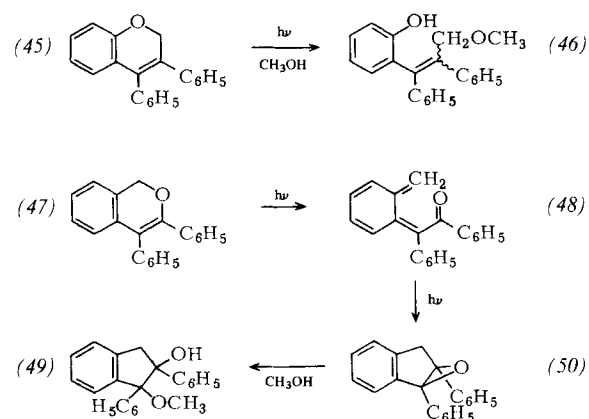
Bei der Bestrahlung des 2-Cyan-1,2-dihydrochinolin-1-carbonsäureesters (35), $R^1 = R^2 = H$, in Ethanol gelangten *Ikedo* et al.^[18] zum Gemisch des Allens (37) und des Ethanol-Addukts (38); das nicht isolierbare (37) bildete bei der Chromatographie den 2-Cyanmethylindol-1-carbonsäureester (39). Die Umwandlung des energetisch ungünstigen *o*-chinoiden Systems [in (36)] in das aromatische System erzwingt sowohl die Allen-Bildung als auch die Alkohol-Anlagerung. Bei einigen 4-substituierten oder 3,4-disubstituierten Derivaten von (35) beobachteten *Ikedo* et al.^[19] die photochemische Umwandlung in die Cyclopropa[b]indole (33) und (34); auch hier würden die *o*-chinoiden 1,3,5-Hexatriene vom Typ (36) als Zwischenstufen fungieren^[20].

3.2. Ein Sauerstoffatom



Padwa et al.^[21-25] haben die Photoumwandlungen von Chromenen, Isochromenen und Chromanonen gründlich

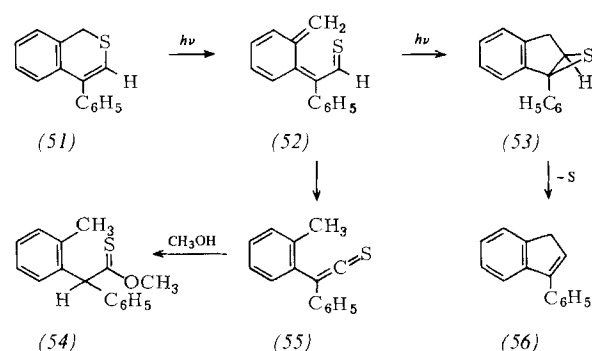
studiert. Primär reagiert das 2H-Pyran-Teilstück (40) unter elektrocyclischer Ringöffnung zum Dienon (41), das in gewissen Fällen zum 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexen (42) photocyclisiert. Daneben treten Solvensaddukte der Typen (43) und (44) auf.



Als konkretes Beispiel sei die Photolyse des 2H-Chromens (45) in Methanol angeführt, die auf dem oben erwähnten Weg, also über das Dienon, das Methanol-Addukt (46) ergibt^[24]. Dagegen entstehen bei Bestrahlung des Isochromens (47) das Inden-oxid (50) und dessen Methanol-Addukt (49). Das *o*-chinoide Dienon (48) ist die logische Zwischenstufe. Die eigens nachgewiesene Photo-Methanolyse des Epoxids (50) \rightarrow (49) macht die angegebene Reaktionsfolge wahrscheinlich.

Mehrere Untersuchungen galten den Ringöffnungen der monocyclischen 2H-Pyrane (40)^[26-28]. Nach *Gosnik* beeinflussen Substituenten das Gleichgewicht $(40) \rightleftharpoons (41)$ stark^[27,28].

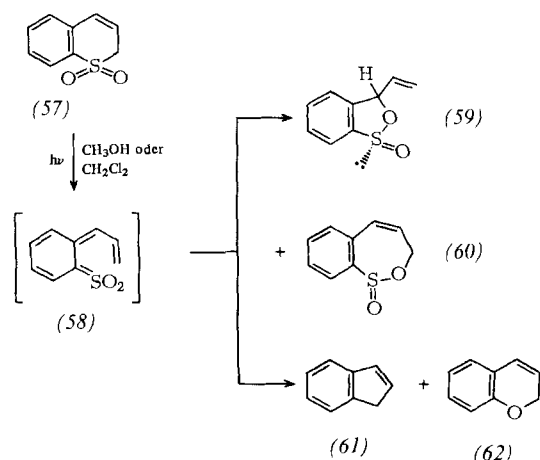
3.3. Ein Schwefelatom



Bei der ebenfalls von *Padwa* et al.^[24] studierten Photolyse des 4-Phenylisothiochromens (51) – die Umsetzung in Methanol sei herausgegriffen – entstehen 3-Phenylindole (56) sowie α -Phenyl- α -tolyl-thionessigsäure-methylester (54). Die Photoringöffnung zu (52) und die anschließende Photocyclisierung zu (53) verlaufen wie in der Sauerstoff-Reihe; jedoch wird aus dem Thiiran (53) Schwefel abgespalten. Das Heterohexatrien (52) kann aber auch unter 1,5-H-Verschiebung zum Thioketen (55) reagieren, das seinerseits sogleich Methanol unter Bildung des Esters (54) anlagert.

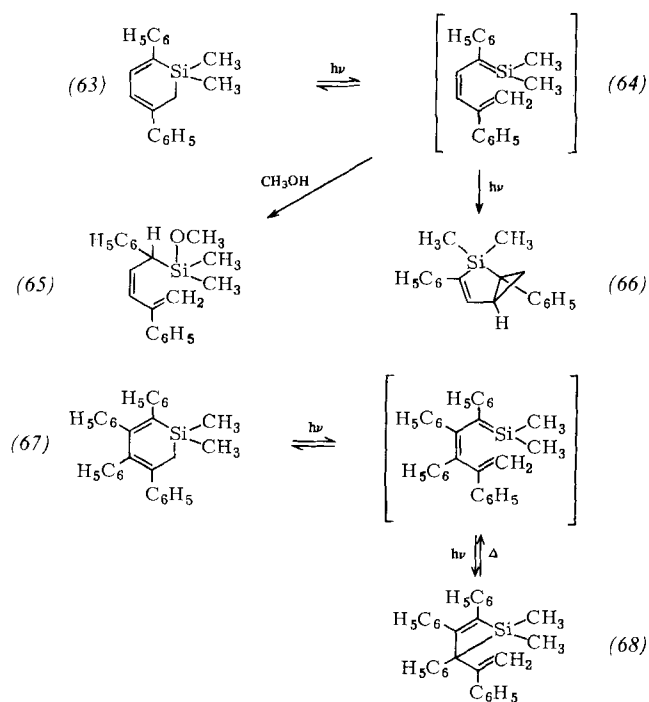
Nach *Hall* und *Smith*^[29] ist überraschenderweise auch das cyclische Sulfon (57) der elektrocyclischen Photolyse zugänglich, die das Sulfen (58) ergibt. Jedenfalls läßt sich über

(58) die Bildung des *cis*- und *trans*-Sultins (59) durch Elektrocyclisierung vom Pentadienyl-Anion-Typ erklären, während die Bildung des siebengliedrigen Sultins (60) eine Cyclisierung vom Heptatrienyl-Anion-Typ erfordert. Diese Prozesse profitieren von der Wiederherstellung des benzoiden



Charakters, ausgehend vom *o*-chinoiden (58). Die photochemische Ablösung von SO₂ aus (58) könnte zu einer carbenoiden Zwischenstufe führen, deren 4π-Elektronensystem zum Inden (61) cyclisiert. Die Bildung von 2*H*-Chromen (62) geht auf einen formalen SO-Verlust zurück und ist schwieriger zu erklären.

3.4. Ein Siliciumatom



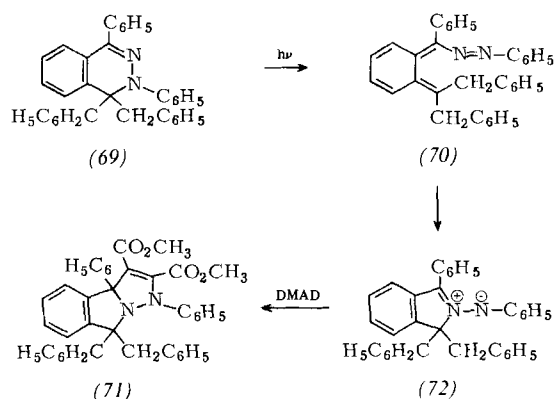
Es spricht für den allgemeinen Charakter der elektrocyclischen Reaktionen, daß sich nach Sakurai et al.^[30] sowohl die Photoringöffnung des 1-Sila-2,4-cyclohexadiens (63) als auch die anschließende Photocycloaddition zu (66) auf diese Art vollziehen. Das intermediäre Auftreten des Heterohexatriens (64) wird durch die Isolierung des Methanol-Addukts (65) gesichert, das bei Photolyse in Methanol/Benzol neben dem 2-Silabicyclo[3.1.0]hexen (66) entsteht. Der Photolyse

des Tetraphenyl-Abkömmlings (67) folgt eine Cyclisierung des Silabutadien-Derivats zu (68). Die thermische Reversion (68)→(67) ist durch den Wegfall der Silacyclobuten-Ringspannung begünstigt.

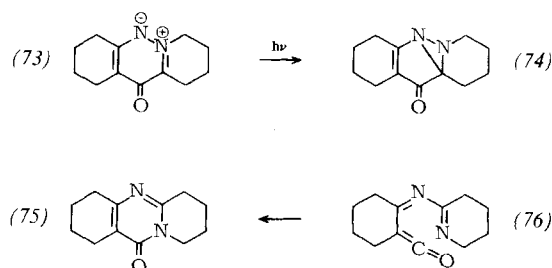
4. Triensysteme mit zwei Heteroatomen

4.1. Zwei Stickstoffatome

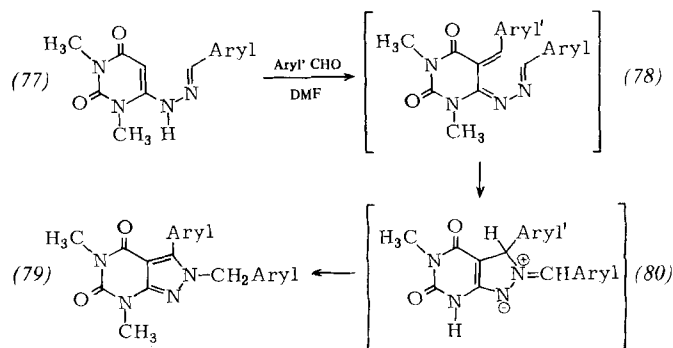
4.1.1. 1,2-, 1,3- und 2,3-Diaza-1,3,5-hexatriene



Auf Singh^[31] geht die Beobachtung zurück, daß 1,1-Dibenzyl-2,4-diphenyl-1,2-dihydrophthalazin (69) zum stabilen Azomethin-imin (72) photolysiert, wobei wohl der Ringschluß des 1,2-Diaza-hexatriens (70) thermische Folgereaktion sein dürfte. Der 1,3-Dipol (72) nimmt geeignete Dipolarophile auf; beispielsweise entsteht mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (DMAD) das Addukt (71).

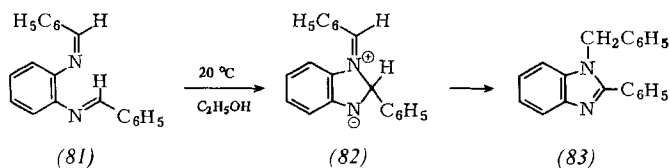


Nach Ning et al.^[32] isomerisiert das cyclische Azomethin-imin (73) bei Bestrahlung zum partiell hydrierten Pyridochinazolinon (75). Der elektrocyclische Ringschluß (73)→(74), die Cycloreversion (74)→(76) und die erneute Elektrocyclisierung bieten eine plausible Deutung, wobei vermutlich der letzte Schritt thermisch ist.

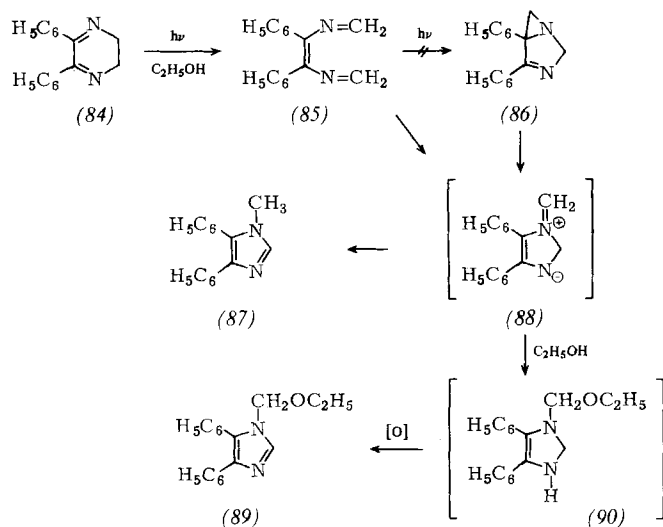


Yoneda et al.^[33] setzten 6-(2-Arylmethylenhydrazino)-1,3-dimethyluracil (77) mit aromatischen Aldehyden in siedendem Dimethylformamid (DMF) um und erhielten die 3-Aryl-2-arylmethyl-5,7-dimethylpyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine (79). Man kann vermuten, daß der Aldehyd mit der nucleophilen 5-Position des Uracil-Derivats reagiert und daß der 2,3-Diazahexatrien-Abkömmling (78) zum Azomethin-imin (80) elektrocyclisiert; (80) tautomerisiert sodann zum aromatischen Pyrazol-Derivat (79).

4.1.2. 2,5-Diaza-1,3,5-hexatriene

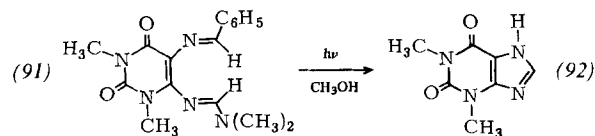


Einen denkbaren Zugang zu diesem System bietet die Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit Aldehyden, die *Ladenburg* et al.^[34] schon 1877 untersuchten. In späteren Studien erkannten *Hinsberg*^[35] und *O. Fischer*^[36] die Produkte als Benzimidazole, die über die Bis(azomethine) als Zwischenstufen entstehen. So ließ sich aus *o*-Phenylendiamin mit Benzaldehyd bei -20°C das Bis(benzyliden)-Derivat (81) erhalten, das bei Raumtemperatur über das Zwitterion (82) zum 1-Benzyl-2-phenylbenzimidazol (83) cyclisiert.



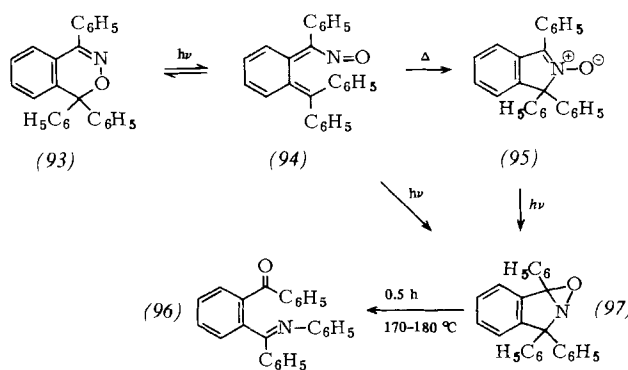
Offenkettige 2,5-Diaza-hexatriene wurden als Zwischenstufen bei den Photoumwandlungen der 2,3-Dihydropyridazine postuliert^[37,38]. Bei Bestrahlung des 5,6-Diphenyl-Derivats (84) in Ethanol erhielten *Beak* und *Miesel*^[37] ein Gemisch des 1-Methyl- und 1-(Ethoxymethyl)-5,6-diphenylimidazols, (87) bzw. (89). Die Ringöffnung zum Bis(azomethin) (85) und dessen Cyclisierung zum Zwitterion (88) bieten eine einleuchtende Erklärung. Als Folgereaktionen konkurrieren die Tautomerisierung zu (87) und die Anlagerung von Ethanol, an die sich die Autoxidation zu (89) anschließt. Für die Entstehung des Diazabicyclohexen-Abkömmlings (86) fanden die Autoren keinen Anhaltspunkt.

Im 2,5-Diaza-hexatrien (91) ist die CC-Doppelbindung Teil des Uracil-Systems. *Yoneda* et al.^[39] erhielten bei der Belichtung in Methanol Theophyllin (92). Die Reaktion



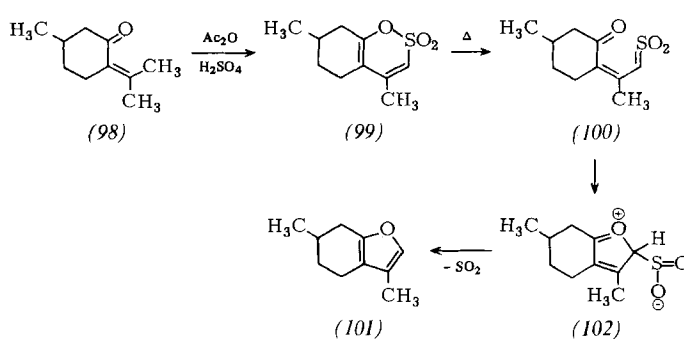
dürfte sich über die (88) und (90) entsprechenden Zwischenstufen vollziehen, wobei die *N*-Methoxybenzyl- und die Dimethylamino-Gruppe vermutlich durch Hydrolyse bei der Aufarbeitung entfernt werden.

4.2. Ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom



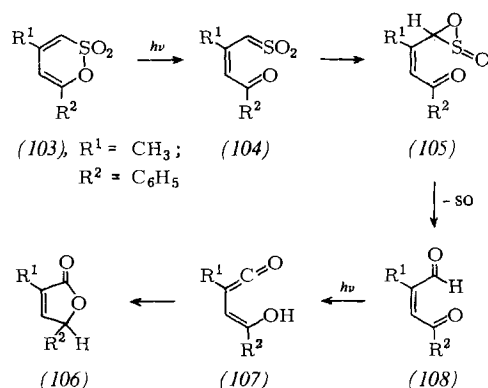
Die Einwirkung von Licht auf 1,1,4-Triphenyl-1H-2,3-benzoxazin (93) führt zum tricyclischen Oxaziridin (97)^[40]; die Nitroso-Zwischenstufe (94) könnte durch direkte Photocycloaddition (97) bilden oder zunächst den Ring zum Nitron (95) schließen, das sich dann in bekannter photochemischer Reaktion in das Oxaziridin (97) umwandelt. Diese Alternative erfordert also zwei elektrocyclische Schritte. Beim Erhitzen von (97) wird das Anil des 1,2-Dibenzoylbenzols (96) gebildet, entweder direkt oder auf dem Umweg über das Nitron (95).

4.3. Ein Sauerstoff- und ein Schwefelatom



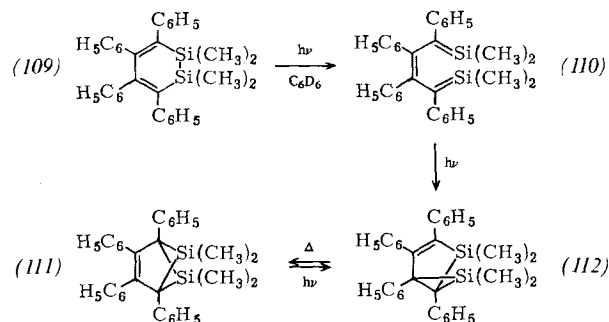
Doppelt ungesättigte sechsgliedrige Sultone verhalten sich wie potentielle Heterohexatriene mit O- und S-Funktion^[41]. *Treibs*^[42] beobachtete eine thermische SO_2 -Abspaltung aus Sultonen des Typs (99) – dieses kann aus dem Enon (98) mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure bereitet werden – unter Bildung von Furanen, d. h. (101) in unserem Beispiel. Die zunächst mysteriös erscheinende Umsetzung läßt sich durch die dreistufige Folge von elektrocyclischer Ringöff-

nung zu (100), Schließung des fünfgliedrigen Ringes zu (102) und Aromatisierung unter SO₂-Verlust zwanglos erklären. Spätere Studien haben den präparativen Nutzen dieser Sulton-Pyrolyse für die Synthese von Furan-Derivaten dargelegt^[43].



Die Photolyse der Sultone führt nicht zu Furanen, sondern zu Butenoliden. *Gorewit* und *Rosenblum*^[44] zeigten, daß das Kohlenstoffgerüst von (103) bei der Umwandlung in (106) erhalten bleibt. Eine vielstufige Folge von lichtinduzierten Schritten wurde vorgeschlagen: Das carbonyl-substituierte α,β-ungesättigte Sulfen (104) soll unter SO-Abgabe das Diacyl-alken (108) ergeben, das im nächsten Schritt unter 1,5-H-Verschiebung das Enol-keten (107) bildet. Die thermische intramolekulare Addition beendet den Prozeß. Eine Zwischenstufe auf dem Wege (104)→(108) könnte das dreigliedrige Sultin (105) sein, dessen cheletrope SO-Eliminierung zu (108) führt.

4.4. Zwei Siliciumatome

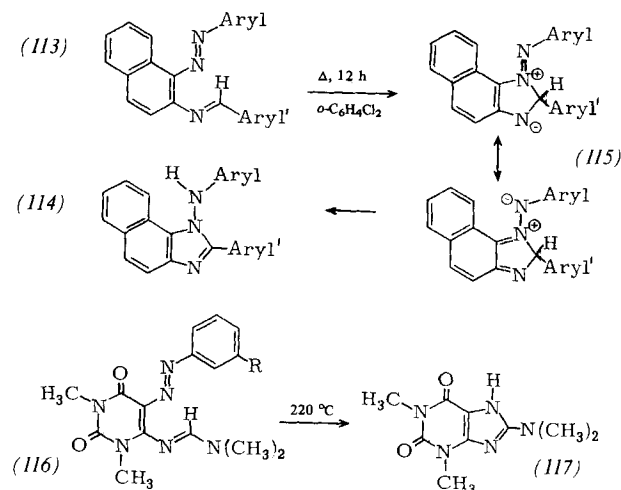


Bei der Photolyse des 1,2-Disila-3,5-cyclohexadiens (109) erhielten *Sakurai et al.*^[45] quantitativ den Bicyclohexen-Abkömmling (112), vermutlich über die Disilahexatrien-Zwischenstufe (110). Erhitzen von (112) hat eine Allylverschiebung zur Folge, die zum 5,6-Disila-bicyclo[2.1.1]hexen-Derivat (111) führt. Interessanterweise kommt es bei der Bestrahlung von (111) zur Rückisomerisierung zu (112).

5. Triensysteme mit drei Heteroatomen

5.1. Drei Stickstoffatome

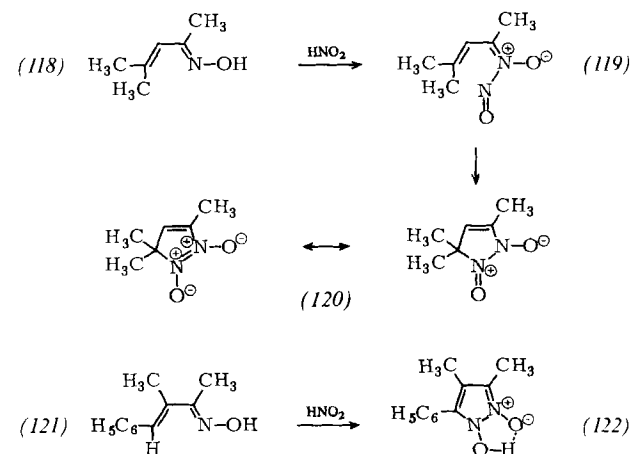
Beim Erwärmen von 1-Arylazo-2-naphthylaminen mit aromatischen Aldehyden wurden anstelle der Azomethine



(113) Isomere isoliert, die *O. Fischer et al.*^[46] als die *N*-Arylamino-naphthoimidazole (114) erkannten. Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen waren die Heterotriene (113) isolierbar^[47]; in siedenden Lösungsmitteln wie Toluol bilden sie glatt die Imidazole (114), wohl über die Zwischenstufe (115).

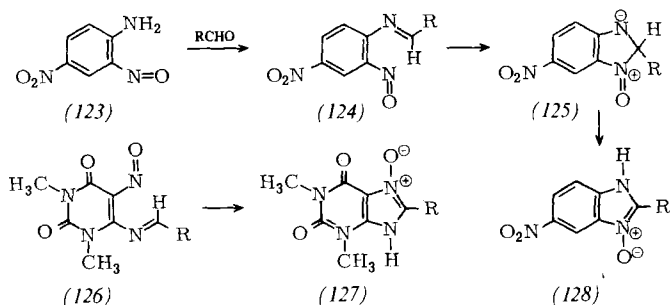
Analog verläuft wahrscheinlich die Umsetzung von 5-Arylazo-6-aminouracilen mit Dimethylformamid-dimethylacetal, die das Imidazol (117) ergibt. Dabei reagiert das Amidin (116) wie das Azomethin (113); im Anschluß an die Cyclisierung ermöglicht Arylamin-Eliminierung die Aromatisierung zu (117)^[33].

5.2. Ein Sauerstoffatom und zwei Stickstoffatome

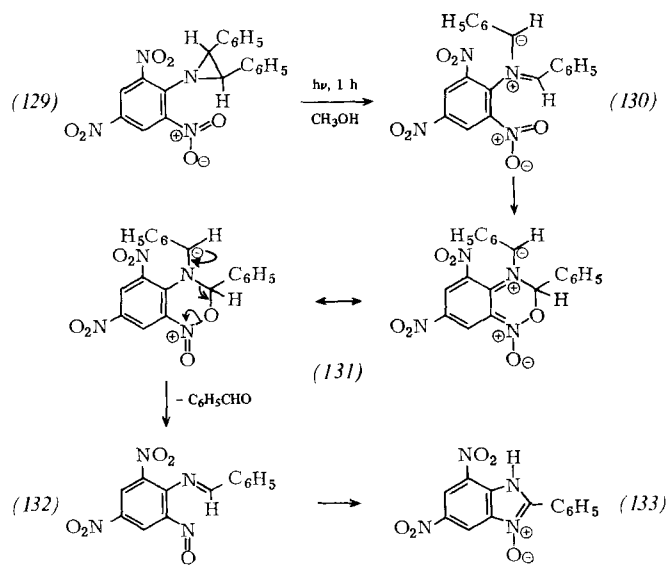


Eine aus Mesityloxidoxim (118) und salpetriger Säure erhaltene Verbindung wurde als „Nitrimin“^[48] oder als *N*-Nitrosnitron^[49] (119) angesehen, bis *Freeman*^[50] sie als 3,3,5-Trimethyl-3*H*-pyrazol-1,2-dioxid (120) erkannte. Der Ringschluß der Nitrosoverbindung (119) bietet eine plausible Erklärung. Bei der Reaktion des α,β-ungesättigten Ketoxims (121) mit salpetriger Säure entsteht das zu (120) analoge 3*H*-Pyrazol, das zum zwitterionischen 1-Hydroxypyrazol-2-oxid (122) tautomerisiert^[51].

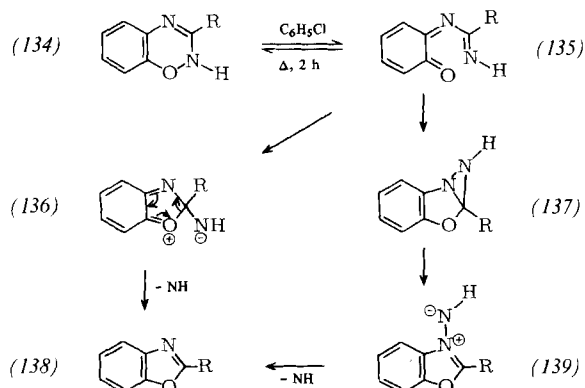
Setzt man 4-Nitro-2-nitrosoanilin (123) mit Benzaldehyd um, so läßt sich das Azomethin (124) nicht isolieren, sondern



cyclisiert sogleich über (125) zum Benzimidazol-*N*-oxid (128)^[52]. Eine analoge Reaktionsfolge wurde auch in der Reihe des 6-Amino-1,3-dimethyl-5-nitrosouracils (126) beschrieben, wobei Xanthin-*N*-oxide (127) entstehen^[53].



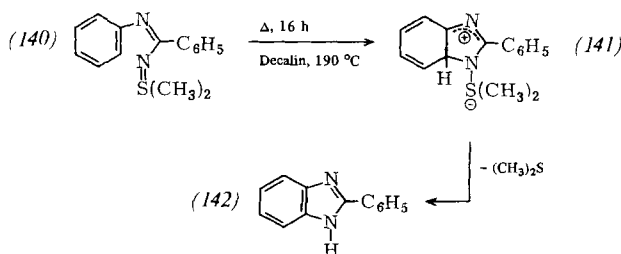
Die von Heine et al.^[54] untersuchten Photoumwandlungen von *N*-*o*-Nitrophenylaziridinen zu Benzimidazol-*N*-oxiden verdienen im Zusammenhang mit Heterohexatrienen Interesse. Der einleitende Schritt bei der Bestrahlung von (129) dürfte die gut dokumentierte electrocyclische Ringöffnung zum Azomethin-ylid (130) sein. Die Electrocyclisierung zu (131) wird durch die beiden Oniumzentren im Heterohexatrien (130) nicht beeinträchtigt. Die anschließende Eliminierung von Benzaldehyd läßt sich als retro-Diels-Alder-Reaktion betrachten. Das Nitroso-azomethin (132) ist eine Zwischenstufe, die analog (124)→(128) cyclisiert. Es ist nicht klar, welche Reaktionsschritte außer dem einleitenden Schritt photochemischer Natur sind. An der Bildung von



Benzimidazol-*N*-oxiden aus *o*-Nitroanilinen und aromatischen Aldehyden^[55,56] dürften ähnliche Reaktionen beteiligt sein.

3-*p*-Tolyl-2*H*-1,2,4-benzoxadiazin (134) wandelt sich in siedendem Chlorbenzol mit 80% Ausbeute in 2-*p*-Tolylbenzoxazol (138) um, wie Rees et al.^[57] beobachteten. Der Nettoverlust von NH und das Auftreten von Ammoniak legen die Beteiligung von Redoxprozessen nahe. Da es für ein Herausbrechen von NH aus Azomethin-iminen Vorbilder gibt, schlugen die Autoren eine Stufenfolge vor, die nach der electrocyclischen Ringöffnung zum Chinonimin (135) eine intramolekulare [$\pi 4_a + \pi 2_a$]-Reaktion enthält, bei der eine NN-Bindung hergestellt wird. Das Diaziridin (137) bildet alsdann das Azomethin-imin (139), das NH verliert. Beim einfacheren Weg über (136) ist das Schicksal von NH ebenfalls unklar.

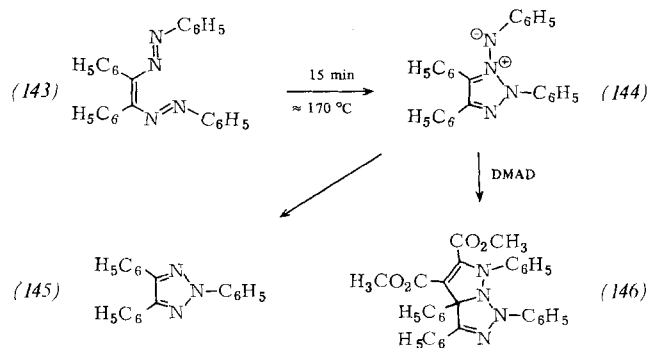
5.3. Ein Schwefelatom und zwei Stickstoffatome



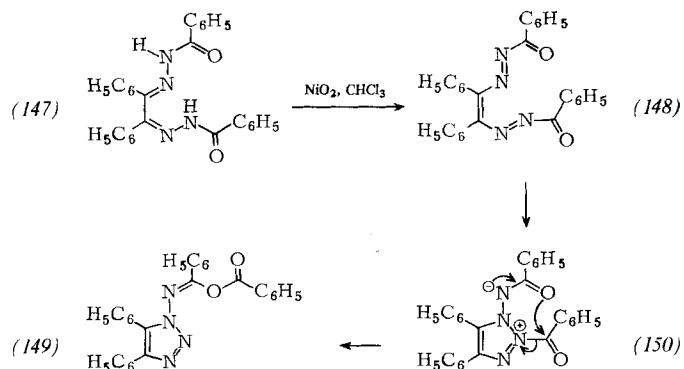
Das Sulfimid (140) ist ein Heterohexatrien dieser Art. In siedendem Decalin ergibt (140) in 9% Ausbeute 2-Phenylbenzimidazol (142), vermutlich über (141) als Zwischenstufe; Hauptprodukte sind 2-Phenylchinazolin (19%) und Triphenyl-1,3,5-triazin (65%)^[58]. Die Bestrahlung von (140) führt zu 30% (142) und ist somit etwas ergiebiger. Gilchrist et al.^[58] formulierten die Reaktion über das durch N=S-Spaltung entstehende Nitren; der Weg über (141) bietet eine Alternative.

6. Triensysteme mit vier Heteroatomen

6.1. Vier Stickstoffatome



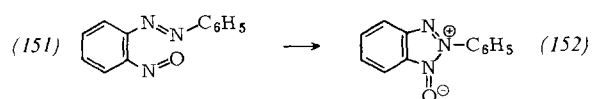
1,2-Bis(phenylazo)alkene wandeln sich beim Erhitzen und Bestrahlen in 1,2,3-Triazole um^[59,61]. So ergibt das Stilben-Derivat (143) bei 170°C zu 85% 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (145)^[59]. Daß das aromatische Azomethin-imin (144) als Zwischenstufe auftritt, wurde durch Abfangen mit geeigneten



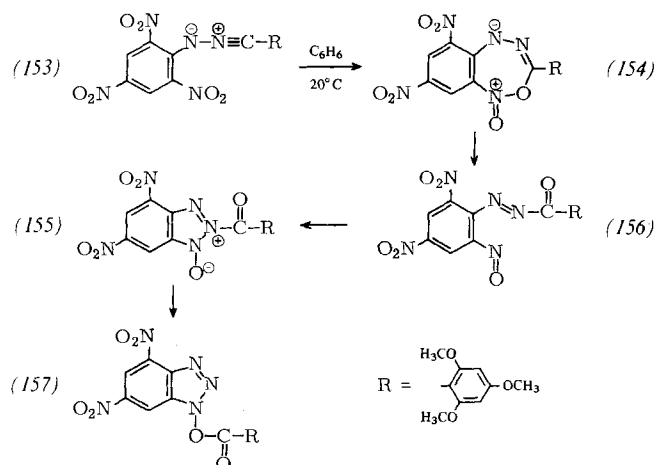
ten Dipolarophilen – (146) ist ein solches Cycloaddukt – nachgewiesen^[59].

Bei der Oxidation des Benzil-bis(benzoylhydrazons) (147) erwartet man die Bisazo-Verbindung (148). Statt (148) wurden jedoch 26% des Triazol-Abkömmlings (149) isoliert^[62]. Auch hier kann man eine Heterohexatrien-Cyclisierung zu (150) vermuten, gefolgt von einer Acylwanderung unter Bildung des Imidsäure-carbonsäure-anhydrids (149). Zum Verhalten anderer 1,2-Diketon-bis(benzoylhydrazone) siehe [62, 63].

6.2. Ein Sauerstoffatom und drei Stickstoffatome

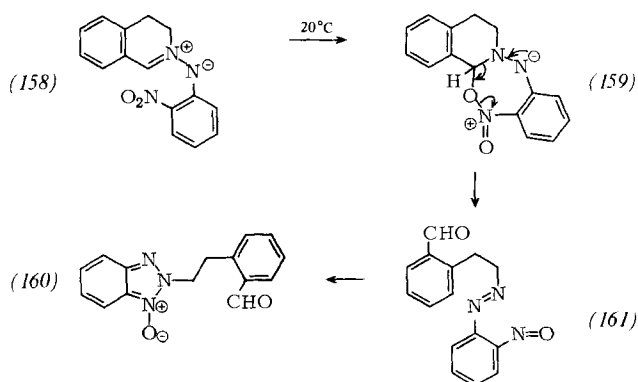


Beim Versuch, *o*-Nitroazobenzol mit Natriumhydrogensulfid zur *o*-Nitrosoverbindung (151) zu reduzieren, erhielten *Bamberger* und *Hübner*^[64] 2-Phenylbenzotriazol-1-oxid (152). Die Bildung eines aromatischen Heterocyclus dürfte wesentlich zur Triebkraft der Cyclisierung beitragen.



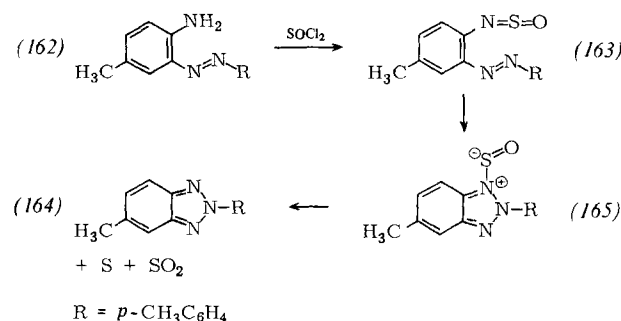
Nitrilimine sind instabile 1,3-Dipole, die in situ mit Dipolarophilen reagieren. Als *Huisgen* und *Weberndörfer*^[65] versuchten, (153) aus der Vorstufe (Hydrazidhalogenid) freizusetzen, gelangten sie zu 71% des 1-Hydroxybenzotriazol-Abkömmlings (157). Durch eine Folge elektrocyclischer Reaktionen (153) \rightarrow (154) \rightarrow (156) wird ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe auf die Seitenkette übertragen. Das Heterotrien (156) schließt den fünfgliedrigen Ring nach dem bei (151)

gefundenen Schema; die Acylwanderung (155) \rightarrow (157) folgt. Die gleiche vielstufige Umlagerung beobachteten *Barnish* und *Gibson*^[66] beim *N*-(4-Brom-2-nitrophenyl)-*C*-phenyl-nitrilimin.



Azomethin-imine der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe vom Typ (158) lassen sich mit Dipolarophilen als Cycloaddukte abfangen. In Abwesenheit von Dipolarophilen isomerisiert (158) nach *Grashey*^[67] zum Benzotriazol-1-oxid (160) in 86% Ausbeute. Die auf den ersten Blick verblüffende Reaktionsfolge besteht aus drei elektrocyclischen Schritten; beim letzten handelt es sich wieder um die Wechselwirkung von Nitroso- und Azogruppe.

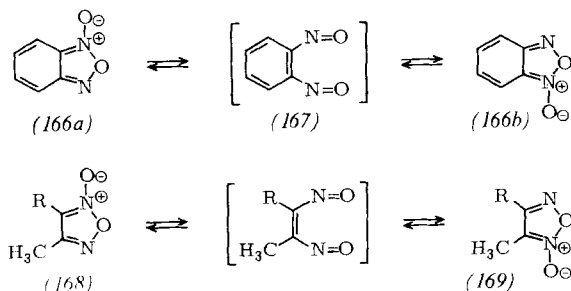
6.3. Ein Schwefelatom und drei Stickstoffatome



Bei der Umsetzung des Amins (162) mit Thionylchlorid isolierten *Michaelis* und *Erdmann*^[68] statt des üblichen, auch hier wohl zunächst gebildeten *N*-Sulfinylamins (163) das Benzotriazol-Derivat (164). Die Wechselwirkung des Heterocumulen-Systems in (163) mit der Azogruppe dürfte über (165) ablaufen; als Disproportionierungsprodukte des abgegebenen SO wurden S und SO₂ beobachtet.

6.4. Zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome

Substituierte Benzofuroxane ließen sich nicht in den erwarteten stellungsisomeren Formen isolieren. Die Ursache ist eine rasche Äquilibration – in (166a) und (166b) für den Grundkörper illustriert – über das Heterohexatrien *o*-Dinitrobenzol (167). Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums ermöglicht es, Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenthalpie dieses Prozesses zu bestimmen^[69, 70]. Entsprechende Isomerisierungsgleichgewichte beobachtet man auch bei unsymmetrisch substituierten Furoxanen (168) und (169)^[71].



R = C₂H₅, C₆H₅

7. Schlußbemerkung

In einer kurzen Übersicht wurde hier versucht, eine größere Zahl von Reaktionen unter dem Gesichtspunkt der Heterohexatrien-Cyclisierung zu betrachten. Es sei daran erinnert, daß die Annahme mechanistischer Gemeinsamkeit eine kaum zu vertretende Vereinfachung bedeutet. Manche der beschriebenen Reaktionen laufen möglicherweise nicht konzentriert ab, sondern stattdessen etwa über Diradikale. Hier ist viel weitere Arbeit vonnöten.

Die Autoren danken Professor Rolf Huisgen, Universität München, für die Durchsicht des Manuskripts, zahlreiche Anregungen und Diskussionen sowie für die deutsche Übersetzung des Beitrags. Die Mithilfe von Dr. S. Lahiri, Dr. V. Bhat und Herrn Ch. Vijaya Kumar vom Indian Institute of Technology in Kanpur bei der Erstellung des Manuskripts sei dankbar erwähnt. Die hier beschriebenen eigenen Arbeiten wurden gefördert vom Department of Science and Technology, Government of India, vom Indian Institute of Technology in Kanpur sowie vom Office of Basic Energy Sciences der USA, Department of Energy.

Eingegangen am 1. Februar 1979,
ergänzt am 27. Oktober 1980 [A 343]

- [1] Übersicht: R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [2] Übersicht über thermische pericyclische Reaktionen: J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* 86, 71 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 47 (1974).
- [3] Zur Bildung aromatischer und heteroaromatischer sechsgliedriger Ringe vgl. die Übersicht von J. C. Jutz, *Top. Curr. Chem.* 73, 125 (1978).
- [4] P. J. Vroegop, J. Lugtenburg, E. Havinga, *Tetrahedron* 29, 1393 (1973).
- [5] Übersicht zur Photochemie der Triene: H. J. C. Jacobs, E. Havinga, *Adv. Photochem.* 11, 305 (1979).
- [6] A. Padwa, L. Brodsky, S. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6767 (1972).
- [7] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8951 (1972).
- [8] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer, P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* 33, 197 (1973); W. G. Dauben, E. L. McInnis, D. M. Michno in *P. de Mayo: Rearrangements in Ground and Excited States*. Vol. 3. Academic Press, New York 1980, S. 91.
- [9] V. Bonačič-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier, L. Salem, *Angew. Chem.* 87, 599 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 575 (1975).
- [10] L. Salem, *Science* 191, 822 (1976).
- [11] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8, 41 (1975).
- [12] L. Salem, *Acc. Chem. Res.* 12, 87 (1979).
- [13] P. Courtot, J.-Y. Salun, R. Rumin, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2061.
- [14] Übersicht über Cyclisierungen des Pentadienyl-anion-Typs: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92, 979 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 12 (1980).
- [15] a) J. R. Bailey, N. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 279 (1917); b) J. R. Bailey, N. H. Moore, A. T. McPherson, *ibid.* 39, 1322 (1917); c) T. Wagner-Jauregg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63, 3213 (1930); d) K. Burger, F. Hein, C. Zettl, H. Schickaneder, *Chem. Ber.* 112, 2609 (1979); e) T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* 1976, 349.
- [16] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 569 (1963).
- [17] J. F. Biellmann, M. P. Goeldner, *Tetrahedron* 27, 2957 (1971).
- [18] M. Ikeda, S. Matsugashita, H. Ishibashi, Y. Tamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 922.
- [19] a) M. Ikeda, S. Matsugashita, F. Tabusa, H. Ishibashi, Y. Tamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 433; b) M. Ikeda, S. Matsugashita, Y. Tamura, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1976, 2587; 1977, 1770; c) M. Ikeda, S. Matsugashita, F. Tabusa, Y. Tamura, *ibid.* 1977, 1166.
- [20] Die Autoren gaben in [19c] an, daß Azaheterotriene nicht an der Bildung der Cyclopropa[b]indole beteiligt seien. Die Evidenz dafür findet man in der zitierten Arbeit aber nicht.
- [21] A. Padwa, A. Au, W. Owens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 675.
- [22] A. Padwa, G. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1634 (1974).
- [23] A. Padwa, A. Au, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1633 (1974); 97, 242 (1975).
- [24] A. Padwa, A. Au, G. A. Lee, W. Owens, *J. Org. Chem.* 40, 1142 (1975).
- [25] A. Padwa, W. Owens, *J. Org. Chem.* 42, 3076 (1977).
- [26] P. Schiess, R. Seeger, C. Suter, *Helv. Chim. Acta* 53, 1713 (1970).
- [27] E. N. Marvell, G. Caple, T. Chadwick, T. Gosnik, G. Zimmer, *J. Org. Chem.* 37, 2992 (1972); E. N. Marvell, T. Gosnik, *ibid.* 37, 3036 (1972).
- [28] T. A. Gosnik, *J. Org. Chem.* 39, 1942 (1974).
- [29] C. R. Hall, D. J. H. Smith, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3633.
- [30] Y. Nakadaira, S. Kanouchi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5621 (1974).
- [31] B. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3670 (1969).
- [32] R. Y. Ning, J. F. Blount, W. Y. Chen, P. B. Madan, *J. Org. Chem.* 40, 2201 (1975).
- [33] F. Yoneda, M. Higuchi, T. Nagamatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5607 (1974).
- [34] A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 10, 1123 (1877); 11, 590, 1648 (1878); A. Ladenburg, I. Engelbrecht, *ibid.* 11, 1653 (1878); A. Ladenburg, L. Rügheimer, *ibid.* 11, 1656 (1878).
- [35] O. Hinsberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19, 2025 (1886); 20, 1585 (1887); O. Hinsberg, F. Funcke, *ibid.* 27, 2197 (1894); O. Hinsberg, P. Koller, *ibid.* 29, 1497 (1896).
- [36] O. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 25, 2826 (1892).
- [37] P. Beak, J. L. Miesel, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2375 (1967).
- [38] D. R. Arnold, V. Y. Abratus, D. McLeod, Jr., *Can. J. Chem.* 49, 923 (1971).
- [39] F. Yoneda, M. Higuchi, M. Kawamura, *Heterocycles* 4, 1659 (1976).
- [40] B. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3893 (1968).
- [41] Übersicht zur Chemie der Sultone: A. Mustafa, *Chem. Rev.* 54, 195 (1954).
- [42] W. Treibs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70, 85 (1937).
- [43] T. Morel, P. E. Verkade, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 67, 539 (1948); 70, 35 (1951); F. Bohlmann, C. Fischer, *Chem. Ber.* 107, 1767 (1974).
- [44] B. Gorewit, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* 38, 2257 (1973).
- [45] Y. Nakadaira, S. Kanouchi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5623 (1974).
- [46] O. Fischer, W. Meier, H. Schwappacher, H. Kracker, *J. Prakt. Chem.* [2], 104, 102 (1922); O. Fischer, E. Thiel, F. Stauber, W. Hild, G. Seufert, H. Hojer, F. Mantiechler, F. Elflein, K. Müller, *ibid.* 107, 16 (1924).
- [47] A. Mitra, S. M. S. Chauhan, M. V. George, *J. Org. Chem.* 45, 3182 (1980).
- [48] C. Harries, R. Gley, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 32, 1330 (1899).
- [49] R. Fusco, G. Trisoglio, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* [7] 2, 681, 751 (1941).
- [50] J. P. Freeman, *J. Org. Chem.* 27, 1309 (1962).
- [51] J. P. Freeman, J. J. Gannon, *J. Heterocycl. Chem.* 3, 544 (1966); *J. Org. Chem.* 34, 194 (1969).
- [52] M. Z. Nazer, J. Petridou, M. J. Haddadin, C. H. Issidorides, *Heterocycles* 6, 541 (1977); D. W. Russel, *Chem. Commun.* 1965, 498.
- [53] E. C. Taylor, E. E. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4721 (1964); siehe auch H. Goldner, G. Dietz, E. Carstens, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 692, 134 (1966); H. Goldner, G. Dietz, E. Carstens, *ibid.* 693, 233 (1966).
- [54] H. W. Heine, G. J. Blossick, G. B. Lowrie III, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4801.
- [55] G. W. Stacy, B. V. Etling, A. J. Papa, *J. Org. Chem.* 29, 1537 (1964).
- [56] R. Marshall, D. J. Sears, D. M. Smith, *J. Chem. Soc. C* 1970, 2144.
- [57] T. L. Gilchrist, C. J. Harris, M. E. Peek, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 962.
- [58] T. L. Gilchrist, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 1964.
- [59] C. S. Angadiyavar, K. B. Sukumaran, M. V. George, *Tetrahedron Lett.* 1971, 633; K. B. Sukumaran, C. S. Angadiyavar, M. V. George, *Tetrahedron* 28, 3987 (1972).
- [60] K. B. Sukumaran, S. Satish, M. V. George, *Tetrahedron* 30, 445 (1974).
- [61] M. Bauer, G. R. Bedford, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* 1964, 751.
- [62] K. S. Balachandran, M. V. George, *Tetrahedron* 29, 2119 (1973).
- [63] M. Shaban, M. Nassr, E. ElAshray, M. Mustafa, *Org. Prep. Proc. Int.* 9, 117 (1977).
- [64] E. Bamberger, R. Hübner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 36, 3822 (1903).
- [65] R. Huisgen, V. Weberndörfer, *Chem. Ber.* 100, 71 (1967).
- [66] I. T. Barnish, M. S. Gibson, *Chem. Ind. (London)* 1965, 1699; *J. Chem. Soc. C* 1968, 8.
- [67] R. Grashey, *Angew. Chem.* 74, 155 (1962); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1, 158 (1962).
- [68] A. Michaelis, G. Erdmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28, 2192 (1895).
- [69] A. R. Katritzky, S. Oksne, R. K. Harris, *Chem. Ind. (London)* 1961, 990.
- [70] P. Diehl, H. A. Christ, F. B. Mallory, *Helv. Chim. Acta* 45, 504 (1962); F. B. Mallory, S. L. Manatt, C. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5433 (1965).
- [71] F. B. Mallory, A. Cammarata, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 61 (1966).