

Walter Ried und Günter Isenbruck¹⁾

Reaktionen mit Cyclobutendionen, XXV²⁾

Über die Umsetzung von 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) mit aromatischen Diaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 14. Juli 1971)

2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (PCB—OH, **1**) reagiert mit *o*-Phenylendiamin unter Ringöffnung zum 3-Hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazol-on-(1) (**2**), dessen funktionelle Gruppen durch chemische Reaktionen nachgewiesen werden. Bei der alkalischen und der sauren Hydrolyse von **2** wird das 2-Phenylacetyl-benzimidazol (**8**) erhalten. PCB—OH (**1**) setzt sich mit 1.8-Diamino-naphthalin zum 3-Hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]perimidin-on-(1) (**15**) um. Mit 2.2'-Diamino-biphenyl ist keine Ringöffnung mehr möglich, unter veränderten Reaktionsbedingungen entsteht das Cyclobutendiylum-diolat **18**. *N*-Monosubstituierte *o*-Phenylendiamine verhalten sich gegenüber PCB—OH (**1**) — unter Erhaltung des Vierrings — unterschiedlich: *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin kondensiert zunächst intramolekular und bildet mit **1** das Ammoniumsalz **21**, *N*-Methyl- bzw. *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin ergeben mit **1** die Spiro[benzimidazolium-2.1'-cyclobuten]-olate **22** und **23**.

Reactions of Cyclobutenediones, XXV²⁾

On the Treatment of 2-Hydroxy-1-phenyl-1-cyclobuten-3.4-dione with Aromatic Diamines

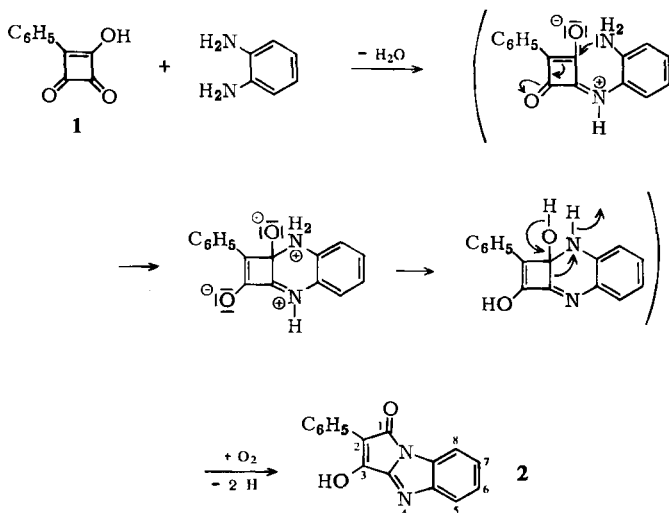
2-Hydroxy-1-phenyl-1-cyclobuten-3.4-dione (PCB—OH, **1**) reacts under ring-opening with *o*-phenylenediamine to form 3-hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazol-1-one (**2**), its functional groups are proved by chemical reactions. On the alkaline and the acid hydrolysis of **2** 2-(phenylacetyl)benzimidazole (**8**) is received. PCB—OH (**1**) changes with 1.8-diaminonaphthaline into 3-hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]perimidin-1-one (**15**). There is no more ring-opening with 2.2'-diaminobiphenyl, the varied conditions afford the cyclobutenediylum-diolate **18**. The behaviour of *N*-monosubstituted *o*-phenylenediamines is different against PCB—OH (**1**) — under preservation of the cyclobutene system — *N*-acetyl-*o*-phenylenediamine first condenses intramolecular and reacts with **1** to form the ammonium salt **21**, *N*-methyl- respectively *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine react with **1** to form the spiro[benzimidazolium-2.1'-cyclobutene]olates **22** and **23**.

2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (PCB—OH, **1**) reagiert mit aromatischen Monoaminen — je nach Substituent, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur — zu Ammoniumsalzen oder zu 3-Anilino-1-phenyl-cyclobutendiylum-2.4-diolaten²⁾.

¹⁾ G. Isenbruck, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1971.

²⁾ XXIV. Mittell.: W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck und F. Bätz, Chem. Ber. 105, 325 (1972), vorstehend.

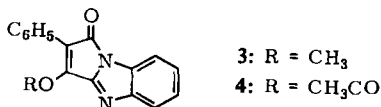
Mit *o*-Phenylendiamin setzt sich PCB-OH (**1**) in Gegenwart von Luftsauerstoff unter Kondensation und Dehydrierung zum 3-Hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]-benzimidazol-on-(1) (**2**)³⁾ um.



Das IR-Spektrum von **2** (K-Br-Preßling) befindet sich mit dieser Struktur in Einklang. Zwischen 3100 und 2200/cm zeigt es ein breites Absorptionsgebiet, das auf eine assoziierte Hydroxylgruppe hinweist.

1. Nachweis der funktionellen Gruppen in **2**

Die Hydroxylgruppe wird mit Diazomethan zu **3** veräthert und mit Acetylchlorid zu **4** verestert.



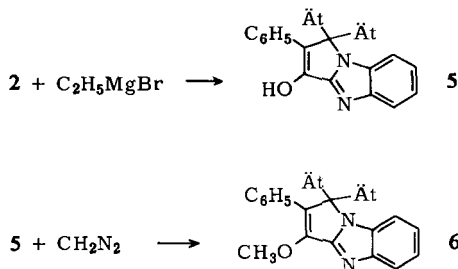
Beide Produkte zeigen spektroskopisch das gleiche Grundgerüst wie **2**.

Reduktionsversuche an der Carbonylgruppe mit LiAlH₄, NaBH₄, LiAlH₄/AlCl₃ erbrachten keine eindeutigen Ergebnisse, meist wurde wieder **2** isoliert.

Erst die Anwendung einer Grignard-Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid in 6fachem Überschuß verläuft eindeutig; durch einen Angriff des Äthylrestes im Molverhältnis 2 : 1 an die Carbonylgruppe wird **5** gebildet. Umsetzungen dieser Art an

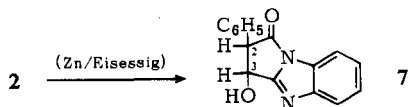
³⁾ W. Ried und G. Isenbruck, Angew. Chem. **82**, 807 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 793 (1970).

cyclischen Säureamiden sind bekannt⁴⁾. Die C=O-Valenzschwingung ist im IR-Spektrum nicht mehr vorhanden.



Mit Diazomethan kann die in **5** noch vorhandene Hydroxylgruppe zu **6** veräthert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) bestätigt die Umsetzung. Neben einem Multipllett bei δ 7.1–7.9 (9 aromatische H) treten auf: ein Singulett bei δ 4.3 (3 H der OCH₃-Gruppe), ein Oktett bei δ 2.2 (4 H der CH₂-Gruppen) und ein Tripllett bei δ 0.4 (6 H der CH₃-Gruppen).

Bei der Reduktion von **2** mit Zn/Eisessig wird nur die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 hydriert; im IR-Spektrum ist die Bande der C=O-Valenzschwingung noch vorhanden.



Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃/DMSO-d₆) treten auf: 1 Multipllett bei δ 7.1 bis 7.9 (9 aromatische H), ein breites Singulett bei δ 6.4 (H der Hydroxylgruppe), das beim Austausch mit D₂O verschwindet, ein Dublett bei δ 5.2 (H am C-Atom 3), das zunächst verbreitert ist, aber nach der Zugabe von D₂O schärfer wird, und ein Dublett bei δ 4.26 (H am C-Atom 2).

2. Alkalische und saure Hydrolyse von **2**

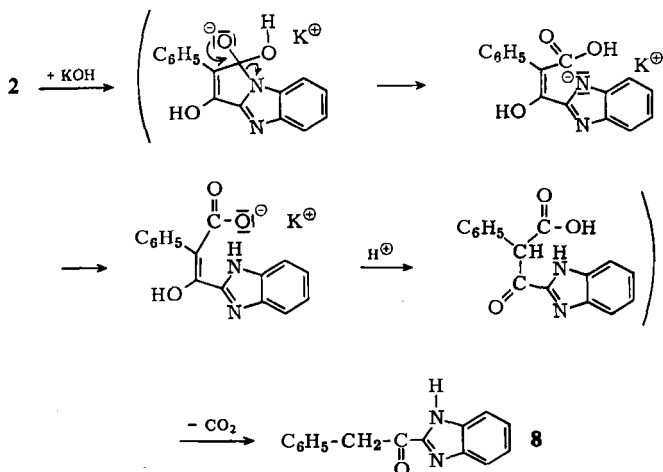
Cyclische tertiäre Säureamide können alkalisch oder sauer zu Aminosäurederivaten hydrolysiert werden⁵⁾.

Der Versuch diese Umsetzungen an **2** nachzuvollziehen, ergab in beiden Fällen keine Carbonsäure, sondern die Verbindung **8**, die aufgrund von Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektrum das 2-Phenylacetyl-benzimidazol (**8**) sein muß. Der Reaktionsablauf kann wie folgt angenommen werden (basisch katalysiert nach l. c.⁶⁾):

⁴⁾ M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall, New York 1954.

⁵⁾ R. Schröter, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XI/1, S. 574, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

⁶⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 388 und 410, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.



Da β -Ketocarbonsäuren überwiegend in der Ketoform vorliegen, ist die sich anschließende Decarboxylierung eine für β -Ketocarbonsäuren übliche Reaktion⁶⁾, die beim Ansäuern der Reaktionslösung eintritt.

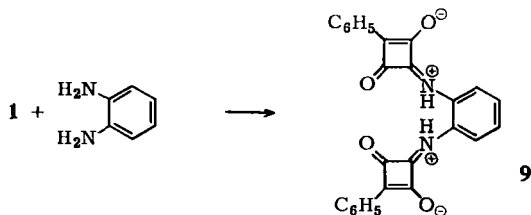
Das IR-Spektrum von **8** zeigt als wichtigste Banden die der N–H-Valenzschwingung bei 3300/cm und der C=O-Valenzschwingung bei 1680/cm (α,β -ungesättigte Ketone). Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) tritt das Signal der CH₂-Gruppe bei δ 4.5 auf. Der Zerfall im Massenspektrometer erfolgt im Einklang mit dem Strukturvorschlag ($M^+ = 100\%$ Intensität ist der Basispeak).

Tab. 1. Massenspektrometrischer Zerfall von **8**

<i>m/e</i>	237	236	235	208	207	145
		(M ⁺)	(M ⁺ – H)	(M ⁺ – CO)	(M ⁺ – CO – H)	(M ⁺ – C ₇ H ₇)
<i>I</i> (%)	18	100	81	36	35	93
<i>m/e</i>	119	118	117	90	89	65
<i>I</i> (%)	33	32	33	42	19	13

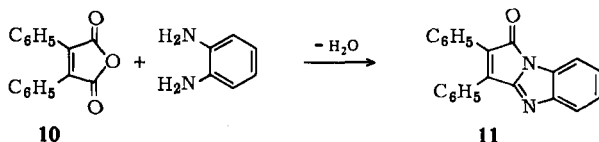
3. Durchführung der Reaktion unter Stickstoff

PCB–OH (**1**) setzt sich mit *o*-Phenylendiamin *unter Stickstoff* nicht zu **2**, sondern zum doppelten Cyclobutendiylum-diolat **9** um; doch schon beim Aufarbeiten des Reaktionsansatzes werden Spuren von **2** gebildet, die schwer aus **9** zu entfernen sind. Das IR-Spektrum zeigt die typische Bandenanordnung eines Cyclobutendiylum-diolates²⁾.

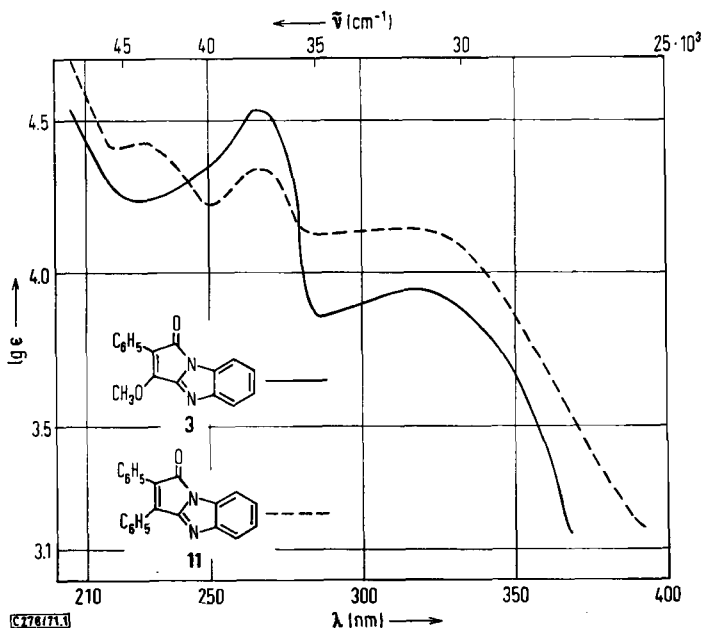


4. Vergleich der UV-Spektren von 1*H*-Pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazolen

1*H*-Pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazole werden durch Kondensation aus Maleinsäureanhydrid-Derivaten und *o*-Phenylendiamin dargestellt⁷⁾; aus Diphenyl-maleinsäureanhydrid (10) und *o*-Phenylendiamin entsteht das 2.3-Diphenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazol-on-(1) (11)⁸⁾.



Zum UV-Vergleich wird — wegen der geringen Löslichkeit — nicht 2, sondern sein Äther 3 herangezogen. Beide UV-Spektren zeigen den gleichen Chromophor bei ca. 320 nm, der dem 1*H*-Pyrrolo[1.2-*a*]imidazol-System zugeschrieben wird⁹⁾ (Abbild. 1).



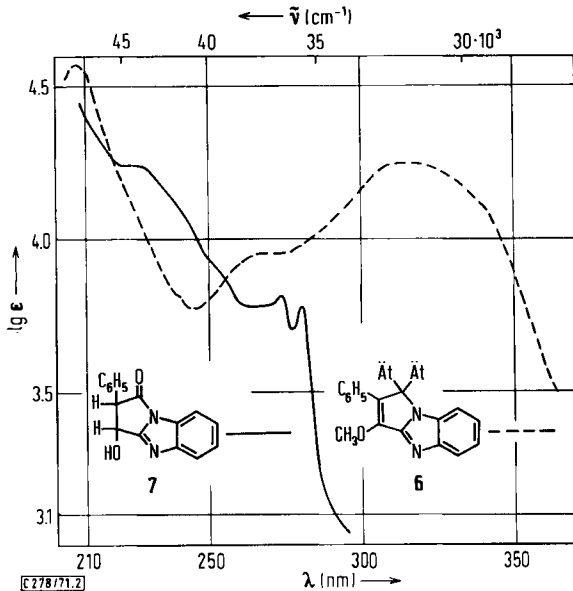
Abbild. 1. UV-Spektren von 3 und 11 in Methanol

Das UV-Spektrum von 6 bestätigt die Lage des Chromophors, dagegen ist er bei 7 nicht mehr vorhanden (Abbild. 2); einen Effekt, den auch *Grob* und *Ankli*⁹⁾ bei der Hydrierung eines 1*H*-Pyrrolo[1.2-*a*]imidazol-Derivates an der analogen C=C-Bindung fanden.

⁷⁾ W. L. Mosby, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms*, p. I, 109, Interscience Publishers, New York 1961.

⁸⁾ A. Bistrzycki und K. Fässler, *Helv. chim. Acta* 6, 519 (1923).

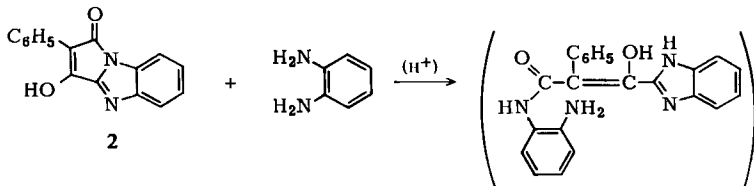
⁹⁾ C. A. Grob und P. Ankli, *Helv. chim. Acta* 33, 658 (1950).



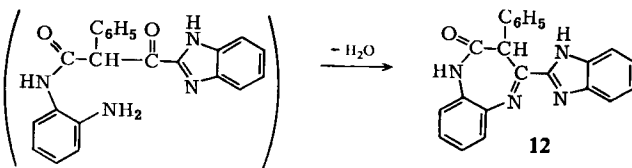
Abbild. 2. UV-Spektren von 6 und 7 in Methanol

5. Ein Nebenprodukt bei der Darstellung von 2

Wenn PCB-OH (1) mit *o*-Phenylendiamin in größeren Ansätzen umgesetzt wird (statt eines 5-mMol-Ansatzes z. B. einer von 50 mMol), geht die Ausbeute von ca. 75% auf 30–40% zurück. Beim Stehenlassen der Reaktionslösung ist kein weiteres 2 zu erhalten, sondern ein Produkt 12, das durch säurekatalysierte Aminolyse der tertiären Säureamidgruppierung von 2 und erneuten Ringschluß entsteht; eine Aminolyse erzielten auch *Bistrzycki* und *Fässler*⁸⁾ an 11. Wir schlagen folgenden Reaktionsverlauf vor:



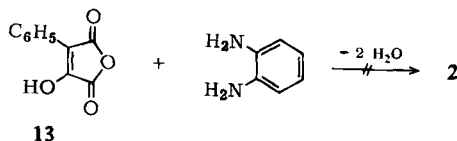
Aus der Ketoform heraus (β -Ketocarbonsäureamid) würde dann sofort, unter den vorherrschenden Kondensationsbedingungen (Eisessig und Protonen von 1), der Ringschluß zum Diazepin 12 erfolgen.



Im IR-Spektrum tritt die Bande der N—H-Valenzschwingung bei 1670/cm auf. Der massenspektrometrische Zerfall ist mit dem Strukturvorschlag im Einklang, $M^+ - H$ 351 ist der Basispeak. Das 1H -NMR-Spektrum wurde in reinem DMSO- d_6 bei 100° aufgenommen und zeigt, neben dem Multiplett der aromatischen Protonen, das Signal des einzelnen Protons bei δ 6.5; die Integration ergibt das erwartete Verhältnis von aliph. H: arom. H wie 1:13, die Signale der NH-Gruppen verschwinden nach der Zugabe von Trifluoressigsäure.

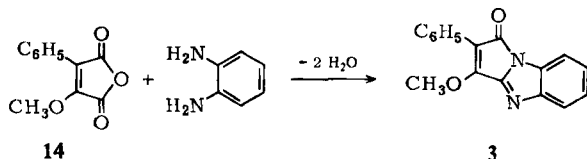
6. Unabhängige Synthese des 3-Methoxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazol-ons-(1) (3)

Wir versuchten zunächst, aus Hydroxy-phenyl-maleinsäureanhydrid (13)¹⁰ und *o*-Phenylendiamin auf unabhängigem Weg 2 darzustellen.



Diese Versuche führten in keinem Fall zu 2, wodurch auch 13 als Zwischenprodukt bei der Synthese von 2 ausgeschlossen werden kann.

Da mögliche Reaktionen an der Hydroxylgruppe (oder der Ketogruppe, da Keto-Enol-Tautomerie besteht) nicht auszuschließen waren, verätherten wir diese mit Diazomethan zum Methoxy-phenyl-maleinsäureanhydrid (14)¹¹; *o*-Phenylendiamin kondensiert mit 14 über die Stufe des Maleinimids¹¹ zu 3.



Beide Produkte sind nach IR- und UV-Spektren-Vergleich identisch.

7. Zusammenfassung der Kapitel 1. bis 6.

Aufgrund der Reaktionen der funktionellen Gruppen, der Spektren und der gelungenen unabhängigen Synthese von 3 ist das bei der Umsetzung von 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) (1) mit *o*-Phenylendiamin entstehende Produkt 2 das 3-Hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazol-on-(1).

Für den vorgeschlagenen Reaktionsablauf sprechen folgende Ergebnisse:

a) Aromatische Monoamine ergeben unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Rühren in Eisessig bei Raumtemperatur über mehrere Stunden) Cyclobutendyliumdiolate, die eine sehr stabile Reaktionsstufe darstellen.

b) Bei Abwesenheit von Luftsauerstoff setzt sich 1 mit *o*-Phenylendiamin nicht zu 2 um, sondern zum doppelten Cyclobutendyliumdiolat 9.

c) Das Ammoniumsalz aus 1 und *o*-Phenylendiamin (im Molverhältnis 1:1) reagiert in Eisessig ebenfalls zu 2.

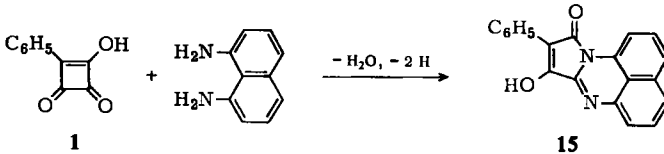
¹⁰ N. Bougault, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **159**, 745 (1914).

¹¹ W. Ried und G. Isenbruck, Chem. Ber. **105**, 353 (1972), nachstehend.

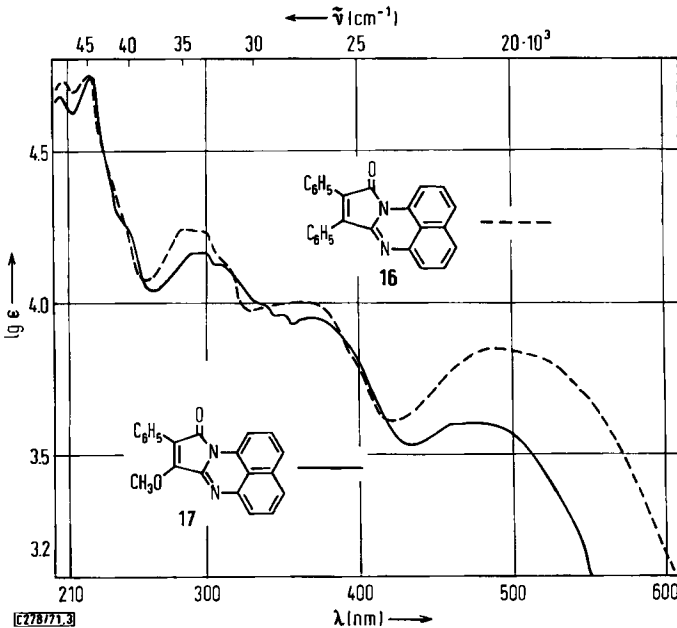
In den folgenden Abschnitten wird über Versuche berichtet, die 1.2-Diaminkomponente durch 1.3- bzw. 1.4-Diamine zu ersetzen, um die entsprechend größeren Ringe zu synthetisieren; außerdem wird das Verhalten von **1** gegenüber *N*-monosubstituierten Diaminen untersucht.

8. Die Umsetzung von PCB-OH (**1**) mit 1.8-Diamino-naphthalin

Im 1.8-Diamino-naphthalin liegen noch beide Aminogruppen starr in einer Ebene, eine Ringöffnung von **1** ist deshalb zu erwarten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen (wie zur Darstellung von **2**) wird das 3-Hydroxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo-[1.2-*a*]perimidin-on-(1) (**15**) synthetisiert.

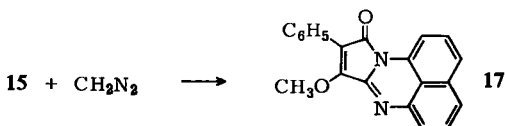
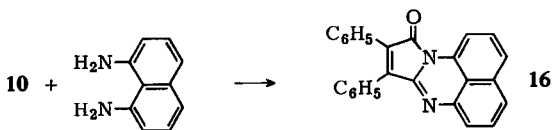


Das Grundgerüst von **15**, das 1*H*-Pyrrolo[1.2-*a*]perimidin-on-(1), wurde erstmals von *Sachs*¹²⁾ dargestellt. Da ein 2.3-Disubstitutionsprodukt – außer einem Benzoderivat – dieses Systems nicht bekannt ist, wird für den Chromophorvergleich über die UV-Spektroskopie Diphenyl-maleinsäureanhydrid (**10**) mit 1.8-Diamino-naphthalin zum 2.3-Diphenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]perimidin-on-(1) (**16**) umgesetzt. **16** und der Methyläther **17** zeigen den gleichen Chromophor bei ca. 480–490 nm (Abbild. 3).



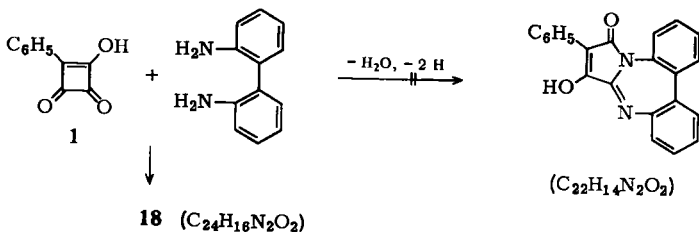
Abbild. 3. UV-Spektren von **16** und **17** in Methanol

¹²⁾ F. *Sachs*, *Liebigs Ann. Chem.* **365**, 53 (1909).

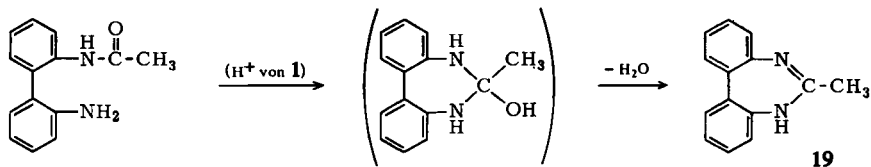


9. Die Umsetzung von PCB—OH (1) mit 2,2'-Diamino-biphenyl

Unter den Bedingungen der Synthesen von **2** und **15** führt die Umsetzung von PCB—OH (**1**) mit 2,2'-Diamino-biphenyl zu keinem Erfolg. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur (mehrständiges Erhitzen) kann ein Produkt **18** isoliert werden, dessen Massenspektrum jedoch einen um C_2H_2 höheren Molekularpeak zeigt, als bei analoger Ringerweiterung zu erwarten ist.

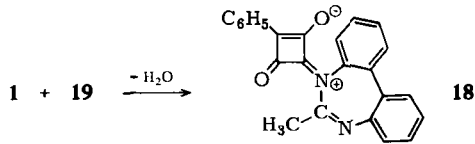


18 verhält sich gegen Diazomethan in THF und gegen KOH in siedendem Äthanol resistent. Die Bandenanordnung des IR-Spektrums im Bereich von 1500–1800/cm ist ähnlich der bei Cyclobutendylium-diolaten²⁾. Da die für Cyclobutendylium-diolate primärer Amine typische Bande²⁾ bei 2850/cm fehlt, könnte es sich dann nur um ein Cyclobutendylium-diolat eines sekundärenamins handeln. 2,2'-Diamino-biphenyl reagiert zunächst mit dem Lösungsmittel Eisessig zum *N*-Acetyl-Derivat, das sofort Ringschluß zum 6-Methyl-5*H*-dibenzo[*d,f*] [1,3]diazepin (**19**)¹³⁾ erleidet; **19** setzt sich als sekundäres Amin mit **1** zum Cyclobutendylium-diolat **18** um.



Wenn diese Annahme richtig ist, muß die direkte Synthese von **18** aus **19** und PCB—OH (**1**) zum gleichen Ergebnis führen. Der Versuch bestätigt unsere Erwartungen, beide Umsetzungen ergeben das gleiche Endprodukt.

¹³⁾ F. D. Popp und A. Catala Noble, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. **8**, 46, Academic Press, New York 1967; dort auch weitere Literatur.

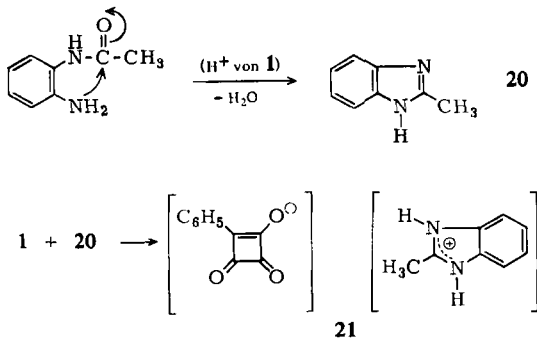


Trotz Variation der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, die geplante Umsetzung unter Kondensation und Dehydrierung zu erreichen.

10. Die Umsetzungen von PCB—OH (1) mit *N*-monosubstituierten *o*-Phenylendiaminen

Mit *N*-monosubstituierten *o*-Phenylendiaminen müßte die Ringöffnung am PCB—OH (1) erschwert sein, da — bei Ablauf der zu der Dehydrierung analogen Stufe — ein organischer Rest abgespalten würde. Zur Prüfung dieser Voraussage wurden eingesetzt: *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin und *N*-Methyl- bzw. *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin.

Unter den gleichen Bedingungen der Darstellung von 2 reagiert PCB—OH (1) mit *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin zum Kondensationsprodukt 21. Die Bandenanordnung im IR-Spektrum (mehrere Banden im Bereich der C=O-Valenzschwingung von Vierringketonen) schließt ein Cyclobutendiylum-diolat aus; endgültigen Aufschluß liefert das Massenspektrum von 21. Es zeigt zwei etwa gleichstarke Peaks bei 132.0664 (= C₈H₈N₂) und 174.0307 (= C₁₀H₆O₃); 21 ist das Ammoniumsalz aus 2-Methylbenzimidazol (20) und PCB—OH (1). Von *N*-Acetyl-*o*-phenylendiamin ist bekannt¹⁴, daß es bei Einfluß von Säuren unter Dehydratisierung zu 20 cyclisieren kann. Die milderen Bedingungen der Umsetzung mit 1 (im Vergleich zur Synthese von 18) bewirken nur eine Reaktion bis zur Salzstufe:



Diese Cyclisierungsmöglichkeit ist beim *N*-Methyl- bzw. *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin auszuschließen; beide reagieren unter den Standardbedingungen mit PCB—OH (1) (im Molverhältnis 1 : 1) unter Kondensation und Dehydrierung zu den tiefvioletten Produkten 22 und 23.

Die IR-Spektren schließen ein Cyclobutendionderivat aus, ein Cyclobutendiylum-diolat ist möglich (nur eine Bande (mittel) im Vierringcarbonylbereich, aber mehrere Banden (stark) um 1600/cm).

¹⁴) M. A. Phillips, J. chem. Soc. [London] 1928, 172.

Die Massenspektren zeigen zwei Zerfallsmöglichkeiten auf:

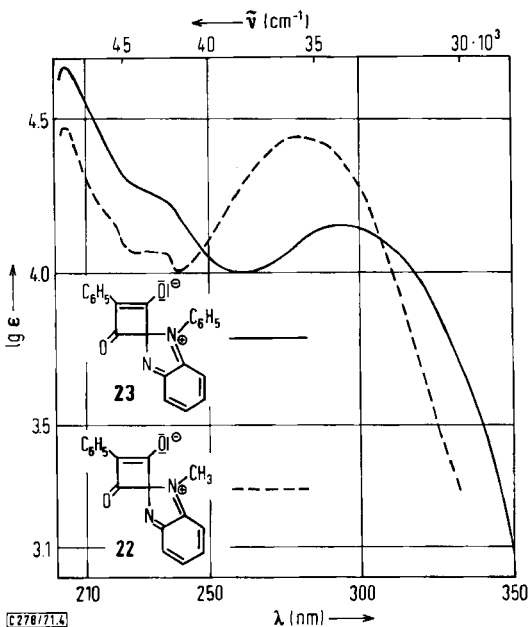
- eine Abspaltung von zweimal Kohlenmonoxid oder
- eine Abspaltung von C_8H_5O , die der Abspaltung von Phenylketen bei Cyclobutendylium-diolaten primärer Amine entspricht²⁾.

Tab. 2. Massenspektrometrischer Zerfall von **22**

<i>m/e</i>	277	276	275	247	220	219	218	207	205
		(M^+)			($M^+ - 2 CO$)				($M^+ - 2 CO - CH_3$)
<i>I</i> (%)	20	100	17	8	11	20	9	8	15
<i>m/e</i>	159	89	77	51	44	39			
	(M ⁺ - C ₈ H ₅ O)								
<i>I</i> (%)	22	13	12	7	6	8			

Tab. 3. Massenspektrometrischer Zerfall von **23**

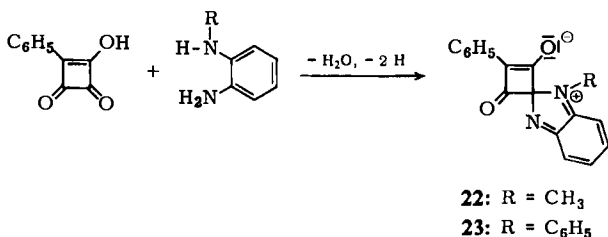
<i>m/e</i>	339	338	337	310	309	282	281	269		
		(M^+)				($M^+ - 2 CO$)				
<i>I</i> (%)	28	100	17	8	9	14	12	8		
<i>m/e</i>	222	221	205	193	192	168	167	166	90	89
	(M ⁺ - C ₈ H ₅ O)									
<i>I</i> (%)	8	26	10	9	10	7	6	6	15	12



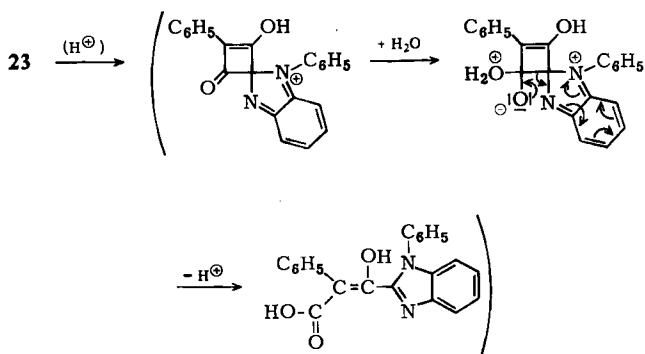
Abbild. 4. UV-Spektren von **22** und **23** in Methanol

Die Absorptionen in den UV-Spektren bei 280 bzw. 295 nm sprechen für eine *o*-chinoide Form des *o*-Phenylendiamin-Teils der Moleküle, Beispiele ähnlicher Strukturen bestätigen dies^{15,16)} (Abbild. 4).

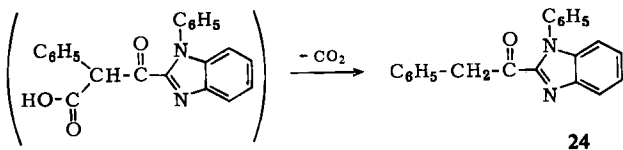
Die Interpretation der bisherigen Beobachtungen legt folgenden Strukturvorschlag für **22** und **23** nahe:



Durch die saure Hydrolyse von **23** kann dieser Vorschlag erhärtet werden; sie ergibt das 1-Phenyl-2-phenylacetyl-benzimidazol (**24**), für dessen Entstehen wir folgenden Reaktionsablauf vorschlagen:



Die β -Ketocarbonsäuren⁶⁾ liegen überwiegend in der Ketoform vor und decarboxylieren im Sauren sofort.



Das ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) von **24** zeigt neben dem Multiplett der aromatischen Protonen ein Singulett bei δ 4.6 (2 H der CH₂-Gruppe).

Der Zerfall im Massenspektrum ist ähnlich dem von **8**, Basispeak ist das M⁺-Ion.

Alle Daten und Reaktionen sind im Einklang mit der Formulierung von **22** und **23** als Spiro[benzimidazolium-2.1'-cyclobuten]-olate.

¹⁵⁾ P. B. Olschewski, Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1971.

¹⁶⁾ L. Lang, Absorption Spectra in the UV and Visible Region, Bd. IX, Akademiai Kiado, Budapest 1967.

Tab. 4. Massenspektrometrischer Zerfall von 24

<i>m/e</i>	313	312	311	284	283	222	221	195
		(M ⁺)	(M ⁺ -H)	(M ⁺ -CO)	(M ⁺ -H-CO)		(M ⁺ -C ₇ H ₇)	
<i>I</i> (%)	23	100	53	15	25	16	79	11
<i>m/e</i>	193	192	168	167		166	91	90
				(M ⁺ -CO,-C ₇ H ₇ ,-CNO)				
<i>I</i> (%)	24	20	9	49		9	14	9

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die Förderung unserer Arbeiten, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Bereitstellung eines Autoklaven sowie für Chemikalienspenden und die Ausführung von Elementaranalysen, NMR- und Massenspektren. G. Isenbruck dankt der *Professor Dr. Zerweck-Stiftung* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

a) *3-Hydroxy-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]benzimidazol-on-(1)* (2): Zu einer Lösung von 870 mg (5 mMol) *PCB-OH* (1) in 30 ccm Eisessig tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 550 mg (>5 mMol) *o-Phenylendiamin* in 20 ccm Eisessig zu und rührt über 12 Stdn. Bereits nach etwa 1 Stde. beginnt sich die rotgefärbte Lösung zu trüben; das rote Rohprodukt wird abgesaugt und mehrmals mit Aceton gewaschen. Es kann für weitere Umsetzungen bereits in dieser Form angewendet werden. Nach dem Umkristallisieren aus DMF/Äthanol fällt 2 als karminrote Nadeln in einer Ausb. von 1 g (76%) an, Schmp. 258° (Zers.).

C₁₆H₁₀N₂O₂ (262.3) Ber. C 73.27 H 3.84 N 10.68 O 12.20

Gef. C 72.64 H 3.90 N 10.96 O 11.84

Mol.-Gew. 262 (nach einem Massenspektrum)

b) *3-Methoxy-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]benzimidazol-on-(1)* (3): Zu einer Aufschlammung von 786 mg (3 mMol) 2 in 30 ccm absol. THF werden 20 ccm einer ätherischen *Diazomethan*-Lösung (= 20 mMol CH₂N₂) zugetropft, dabei löst sich der Niederschlag langsam auf unter Gelborangefärbung der Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man etwa 10 Stdn. nach, zersetzt das unumgesetzte Diazomethan mit wenigen Tropfen Eisessig und dampft die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Durch Säulenchromatographie des zurückbleibenden Öls an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel verbleiben nach dem Einengen der 1. Fraktion 350 mg (44%) orangerote Kristalle; aus CHCl₃/Aceton Schmp. 169°.

C₁₇H₁₂N₂O₂ (276.3) Ber. C 73.90 H 4.38 N 10.14

Gef. C 73.85 H 4.42 N 10.13

Mol.-Gew. 276 (nach einem Massenspektrum)

c) *3-Acetoxy-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]benzimidazol-on-(1)* (4): 262 mg (1 mMol) 2 werden in etwa 20 ccm *Acetylchlorid* unter Rückfluß erhitzt, nach 2 Stdn. liegt eine klare orangegefärbte Lösung vor; diese wird auf Eis gegossen und der feste Rückstand nach beendeter Zersetzung abgenutscht. Die Umkristallisation aus Petroläther (80/110°) ergibt orangefarbene Nadeln, Ausb. 170 mg (56%), Schmp. 163°.

C₁₈H₁₂N₂O₃ (304.3) Ber. C 71.04 H 3.98 N 9.21 Gef. C 70.77 H 4.10 N 8.94

d) *3-Hydroxy-1.1-diäthyl-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]benzimidazol* (5): Zu einer Grignard-Lösung von 36 mMol *Äthylmagnesiumbromid* (aus 875 mg Mg und 4.15 g Äthylbromid) in

100 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren portionsweise eine Aufschlämmung von 1.58 g (6 mMol) **2** in 50 ccm absol. Äther. Beim Erhitzen der Reaktionslösung unter Rückfluß über 8 Stdn. wird eine fast klare rotgelbe Lösung erzielt, die nach dem Abkühlen mit verd. Salzsäure zersetzt wird. Die gelbe ätherische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft, es bleiben 1.3 g (72%) eines gelben Pulvers zurück. **5** kann aus Aceton umkristallisiert werden, blaßgelbe bis weiße Kristallbrocken, Schmp. 263° (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (304.4) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.20

Gef. C 77.63 H 6.36 N 9.11

Mol.-Gew. 304 (nach einem Massenspektrum)

e) *3-Methoxy-1,1-diäthyl-2-phenyl-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol (6)*: Zu 304 mg (1 mMol) **5** in 20 ccm absol. THF gibt man 7 ccm einer ätherischen *Diazomethan*-Lösung (= 7 mMol CH_2N_2); nach etwa 5stdg. Reaktionszeit wird mit wenigen Tropfen Eisessig das unumgesetzte Diazomethan zerstört und die gelbe Lösung eingeengt. **6** kann aus wenig Äthanol umkristallisiert werden, gelbe Kristalle, Ausb. 200 mg (63%), Schmp. 177° .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (318.4) Ber. C 79.21 H 6.96 N 8.80 Gef. C 79.45 H 6.95 N 8.81

f) *3-Hydroxy-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-on-(1) (7)*: 1.58 g (6mMol) **2** werden in 30 ccm *Eisessig* in der Siedehitze aufgeschlämmt und portionsweise mit *Zn-Staub* versetzt. **2** geht dabei in Lösung, die sich gelblich färbt; es wird vom unumgesetzten Zn-Staub abfiltriert und das Reaktionsprodukt mit Wasser aus der Lösung ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan verbleiben 800 mg (50%) farbloser Nadelchen, Schmp. 197° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 N 10.60 Gef. C 73.06 H 4.76 N 10.15

g) *2-Phenylacetyl-benzimidazol (8)*

1. *Alkalische Hydrolyse von 2*: Man schlämmt 786 mg (3 mMol) **2** in 50 ccm siedendem Äthanol auf und gibt tropfenweise 10 ccm einer 30proz. *Kalilauge* zu, **2** geht dabei sofort in Lösung. Nach etwa 10 Min. wird mit viel Wasser verdünnt und mit 2*n* HCl angesäuert.

Das rötlichgelbe kristalline Rohprodukt wird aus viel Äthanol/ H_2O zweimal umkristallisiert, gelbe Nadeln, Ausb. 400 mg (56%), Schmp. 165° .

2. *Saure Hydrolyse von 2*: 786 mg (3 mMol) **2** werden in 30 ccm heißer konz. *Salzsäure* etwa 4 Stdn. gerührt, bis keine roten Kristalle, die in der Säure aufgeschlämmt waren, mehr vorhanden sind. Man verdünnt mit viel Wasser, saugt ab, wäscht mehrmals mit Wasser und kristallisiert wie oben angegeben um, Ausb. 600 mg (85%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (236.3) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86

Gef. C 76.08 H 5.14 N 11.66

Mol.-Gew. 236 (nach einem Massenspektrum)

h) *N,N'-o-Phenylen-bis-[4-oxo-3-imonio-1-phenyl-cyclobuten-(1)-olat-(2)] (9)*: 870 mg (5 mMol) **1** löst man in 30 ccm Eisessig und tropft dazu unter *Stickstoff* bei Raumtemp. eine Lösung von 540 mg (5 mMol) *o-Phenylendiamin* in 20 ccm Eisessig. Es wird etwa 2 Stdn. gerührt, dabei scheidet sich eine gelbe kristalline Substanz ab, die mit Aceton gewaschen wird und im Rohzustand analysiert wird, Ausb. 500 mg (48%), Schmp. 220° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (420.4) Ber. C 74.28 H 3.84 N 6.66 Gef. C 72.21 H 3.98 N 7.10

i) *3-Phenyl-4-[benzimidazolyl-(2)]-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepin-on-(2) (12)*: Werden bei der Darstellung von **2** größere Ansätze (z. B. 50 mMol) verwendet, so geht die Ausbeute an **2** bis auf 40% zurück und beim Stehenlassen der Reaktionslösung fällt in etwa 3 Tagen

12 an, das aus DMF/Äthanol umkristallisiert werden kann, Ausb. 1.7 g (19%), Schmp. 275° (Zers.).

$C_{22}H_{16}N_4O$ (352.4) Ber. C 74.98 H 4.58 N 15.90

Gef. C 74.87 H 4.58 N 15.66

Mol.-Gew. 352 (nach einem Massenspektrum)

k) *3-Hydroxy-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]perimidin-on-(1)* (**15**): 523 mg (3 mMol) **1** und 480 mg (> 3 mMol) *1.8-Diamino-naphthalin* rührt man in 40 ccm Eisessig bei Raumtemp. etwa 8 bis 10 Stdn., eine braune kristalline Substanz fällt dabei aus der rotbraunen Reaktionslösung aus. **15** kann aus Eisessig umkristallisiert werden, karminrote fast schwarze Nadeln, Ausb. 700 mg (75%), Schmp. >300° (Zers.).

$C_{20}H_{12}N_2O_2$ (312.3) Ber. C 76.91 H 3.87 N 8.97

Gef. C 76.79 H 3.75 N 8.87

Mol.-Gew. 312 (nach einem Massenspektrum)

l) *2.3-Diphenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]perimidin-on-(1)* (**16**): Eine heiße äthanolische Lösung von 700 mg (>4 mMol) *1.8-Diamino-naphthalin* wird zu einer Aufschlammung von 1 g (4 mMol) *Diphenyl-maleinsäureanhydrid* in 50 ccm heißem Äthanol gegeben, es tritt sofort eine klare Lösung auf, die sich aber bereits nach wenigen Min. zu trüben beginnt; man erhitzt die Lösung 30 Min. unter Rückfluß und saugt nach dem Erkalten ab. Die rote kristalline Substanz fällt in einer Ausb. von 1.4 g (90%) an. Sie wird etwa 1 Stde. auf 260° erhitzt, bis kein Wasserdampf mehr entweicht; nach dem Erkalten zerreibt man die klare rote Schmelze und kristallisiert **16** aus Eisessig um, feine dunkelrote Nadelchen, Ausb. 900 mg (60%), Schmp. 270°.

$C_{26}H_{16}N_2O$ (372.4) Ber. C 83.85 H 4.33 N 7.52 Gef. C 83.61 H 4.32 N 7.40

m) *3-Methoxy-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]perimidin-on-(1)* (**17**): Vorschrift analog e), ebenfalls 1 mMol-Ansatz; umkristallisiert aus Essigester, rote Kristallbrocken, Ausb. 200 mg (61%), Schmp. 154°.

$C_{21}H_{14}N_2O_2$ (326.3) Ber. C 77.28 H 4.32 N 8.58 Gef. C 77.10 H 4.38 N 8.40

n) *3-[6-Methyl-5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepinyl-(5)]-1-phenyl-cyclobutendiylium-2.4-diolat* (**18**): 870 mg (5 mMol) **1** und 950 mg (>5 mMol) *2.2'-Diamino-biphenyl* werden in 50 ccm Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach etwa 2 Stdn. beginnt sich die gelbrote Lösung zu trüben und eine orangefarbene Substanz fällt aus. **18** kann aus viel DMF umkristallisiert werden, Ausb. 1.4 g (77%), Schmp. >300° (Zers.).

$C_{24}H_{16}N_2O_2$ (364.4) Ber. C 79.10 H 4.43 N 7.69

Gef. C 78.71 H 4.71 N 7.60

Mol.-Gew. 364 (nach einem Massenspektrum)

o) *Ammoniumsalz 21*: 1.74 g (10 mMol) **1** und 1.50 g (10 mMol) *N-Acetyl-o-phenylendiamin* rührt man, in 150 ccm Eisessig gelöst, etwa 2 Tage. Eine rote kristalline Substanz (= **2**, Ausb. 5%) wird durch Absaugen von der Lösung abgetrennt; die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und das gelbe Rohprodukt zweimal aus Methanol umkristallisiert; blaßgelbe Nadeln, Ausb. 1.6 g (52%), Schmp. 242° (Zers.).

$C_{18}H_{14}N_2O_3$ (306.3) Ber. C 70.58 H 4.61 N 9.15 Gef. C 70.20 H 4.50 N 9.08

p) *4'-Oxo-1-methyl-3'-phenyl-spiro[benzimidazolium-2.1'-cyclobuten-(2')-olat-(2')]* (**22**): 870 mg (5 mMol) **1** und 700 mg (>5 mMol) *N-Methyl-o-phenylendiamin* werden, in 30 ccm Eisessig gelöst, 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, danach werden so lange Eisbröckchen

in die tiefviolette Lösung geworfen, bis **22** quantitativ ausgefallen ist. Tiefviolette Plättchen (aus Benzol). Ausb. 900 mg (65%), Schmp. 222°.

$C_{17}H_{12}N_2O_2$ (276.3) Ber. C 73.90 H 4.38 N 10.14

Gef. C 73.86 H 4.36 N 10.16

Mol.-Gew. 276 (nach einem Massenspektrum)

q) *4'-Oxo-1,3'-diphenyl-spiro[benzimidazolium-2,1'-cyclobuten-(2')]-olat-(2')* (**23**): Vorschrift analog p), es wird aber das *N-Phenyl-o-phenylendiamin* eingesetzt, **23** fällt — ohne Ausfällen — bereits aus der violetten Reaktionslösung aus und wird abgesaugt. Tiefviolette metallisch glänzende Nadeln (aus Eisessig), Ausb. 1 g (63%), Schmp. 165°.

$C_{22}H_{14}N_2O_2$ (338.4) Ber. C 78.09 H 4.17 N 8.28

Gef. C 78.26 H 4.19 N 8.14

Mol.-Gew. 338 (nach einem Massenspektrum)

r) *1-Phenyl-2-phenylacetyl-benzimidazol* (**24**): 338 mg (1 mMol) **23** werden in 20 ccm warmer konz. Salzsäure etwa 5 Min. geschüttelt, bis die violette Farbe von **23** verschwunden ist. Die Ausfällung von **24** wird durch Zugabe von Wasser vervollständigt. Aus Äthanol/H₂O (Aktivkohle) farblose Nadeln, Ausb. 220 mg (70%), Schmp. 126°.

$C_{21}H_{16}N_2O$ (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97

Gef. C 80.54 H 5.10 N 8.94

Mol.-Gew. 312 (nach einem Massenspektrum)

[278/71]