

Rolf Huisgen, Heinz Stangl¹⁾, Hans Jürgen Sturm²⁾, Rainer Raab³⁾
und Karlheinz Bunge⁴⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, 62⁵⁾

Benzonitril-[4-nitro-benzylid] und seine Reaktionen mit CC-Doppel- und CC-Dreifachbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D 8 München 2, Karlstr. 23

(Eingegangen am 23. November 1971)

Der erste Vertreter der Klasse der Nitril-ylide, das Benzonitril-[4-nitro-benzylid], wurde aus dem *N*-[4-Nitro-benzyl]-benzimidoylchlorid (**1**) durch HCl-Abspaltung mit Triäthylamin im Rahmen eines Gleichgewichts freigesetzt und *in situ* Cycloadditionen zugeführt. Aus Propiolsäure-methylester, Phenylpropioisäure-äthylester und Acetylendicarbonsäure-dimethylester entstehen regiospezifisch Pyrrole, während die Umsetzungen mit Acrylsäure-methylester, Acrylnitril und Norbornen in guter Ausbeute Paare von diastereomeren Δ^1 -Pyrrolinen einheitlicher Additionsrichtung ergeben. Fumarsäure-dimethylester, Naphthochinon-(1.4) und Acenaphthylen dienen als weitere Dipolarophile. — 4-Nitro-*N*-benzyl-benzimidoylchlorid (**27**) isomerisiert unter Triäthylamin-Katalyse zu **1**.

1.3-Dipolar Cycloadditions, 62⁵⁾

Benzonitrile 4-Nitrobenzylide and its Reactions with CC-Double and Triple Bonds

The first representative of the class of nitrile ylides, benzonitrile 4-nitrobenzylide, was generated in a small equilibrium concentration from *N*-[4-nitrobenzyl]-benzimidoyl chloride (**1**) by HCl elimination with triethylamine. Cycloadditions to methyl propiolate, ethyl phenylpropiolate and dimethyl acetylenedicarboxylate *in situ* furnish pyrroles regiospecifically whereas the reactions with methyl acrylate, acrylonitrile and norbornene give pairs of diastereomeric 1-pyrrolines in good yields. Dimethyl fumarate, 1.4-naphthoquinone and acenaphthylene serve as further dipolarophiles. — 4-Nitro-*N*-benzylbenzimidoyl chloride (**27**) tautomerizes to **1** on catalysis by triethylamine.

Entwicklung und Verallgemeinerung des Schemas der 1.3-Dipolaren Cycloaddition (1959)⁶⁾ ließen zahlreiche neue Klassen von 1.3-Dipolen voraussehen. Unter denjenigen, die in der

¹⁾ Versuche H. Stangl, Univ. München 1959/60.

²⁾ Versuche H. J. Sturm, Univ. München 1960/61.

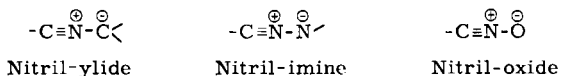
³⁾ Aus der Dissertation R. Raab, Univ. München 1966.

⁴⁾ Aus der Dissertation K. Bunge, Univ. München 1969.

⁵⁾ 61. Mittel.: E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. 104, 1562 (1971).

⁶⁾ R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese. Festschrift zur Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, S. 73, Düsseldorf 1960.

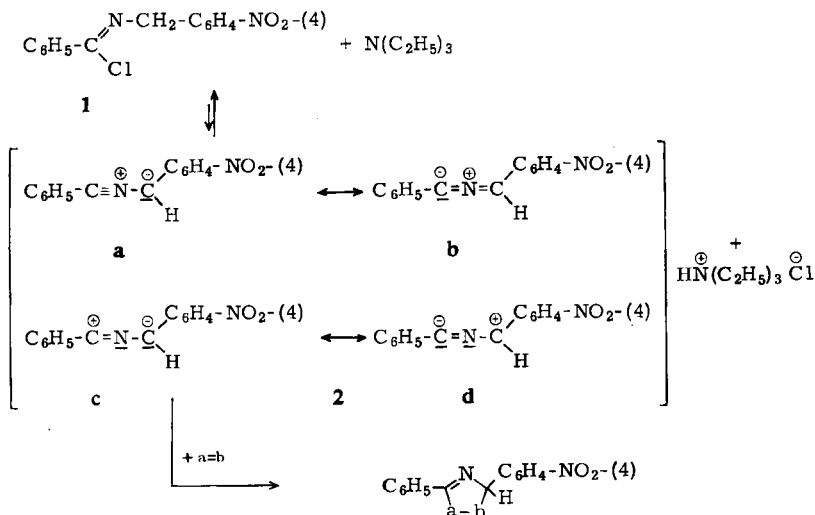
Sextettformel, daher auch im späteren Cycloaddukt, noch eine Doppelbindung besitzen, findet man die Nitrilium-betaïne⁷⁾:



Nur die *Nitril-oxide*, das letzte Glied, waren seinerzeit bekannt. Die *Nitril-imine* wurden in der Zwischenzeit systematisch erschlossen⁸⁾. Auch den *Nitril-yliden* galt von 1959–1969 unsere Aufmerksamkeit; im wesentlichen beziehen sich diese Untersuchungen, über die wir hier berichten, auf ein einziges Modell, das Benzonitril-[4-nitro-benzylid].

A. Darstellung und in situ-Reaktionen des Benzonitril-[4-nitro-benzylids]

Benzonitriloxid und Diphenylnitrilimin ließen sich aus Benzhydroximsäure-chlorid bzw. Benzphenylhydrazid-chlorid mit Triäthylamin bequem freisetzen^{9,10)}. Es lag nahe, eine analoge 1.3-Eliminierung von Chlorwasserstoff auch als Zugang zu Nitril-yliden zu benutzen. Zur Erhöhung der Acidität des benzylständigen Wasserstoffes diente eine *p*-Nitrogruppe; *N*-[4-Nitro-benzyl]-benzimidoyl-chlorid (**1**) wurde aus dem Carbonamid mit Thionylchlorid bereitet.



Versetzte man die Lösung von **1** in absol. Benzol mit 1.0–1.1 Äquiv. Triäthylamin bei Raumtemperatur, so betrug die Abscheidung des Triäthylammoniumchlorids nach 42 Stunden 70%; aus dem roten Harz, das beim Eindampfen zurückblieb, ließ sich nichts Definiertes isolieren. Glatt vollzog sich dagegen die *in situ*-Cycloaddition des Nitril-ylids **2** in Gegenwart eines Dipolarophils $a=b$. Die Geschwindigkeit der Tri-

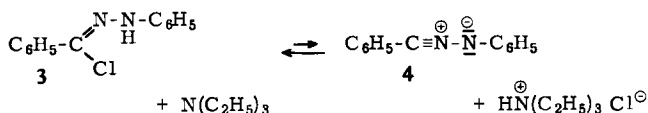
⁷⁾ Übersicht: *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963).

⁸⁾ *A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler*, *Chem. Ber.* **100**, 2192 (1967) und vorausgehende Publikationen.

⁹⁾ *R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser*, *Angew. Chem.* **73**, 656 (1961); *R. Huisgen und W. Mack*, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 583.

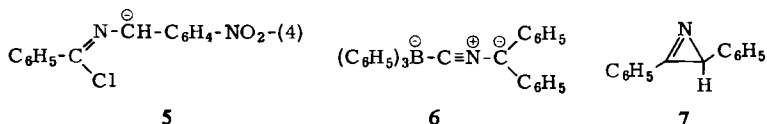
¹⁰⁾ *R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer*, *Tetrahedron* [London] **17**, 3 (1962).

äthylammoniumsalz-Abscheidung nahm mit der Aktivität des Dipolarophils zu. Die Wägung des Triäthylammoniumchlorids nach definierten Zeiten bot ein Maß für Geschwindigkeitsablauf und Umsatz der Cycloaddition.



Die Verhältnisse entsprechen den bei der Freisetzung des Diphenylnitrilimins (4) aus Benzphenylhydrazid-chlorid (3) beobachteten. Auch dort stieg die Geschwindigkeit der Salzausscheidung mit der Aktivität des Dipolarophils. Kinetische Versuche¹¹⁾ wiesen auf ein Dehydrochlorierungs-Gleichgewicht, das weitgehend aufseiten von 3 + Triäthylamin liegt. Das Dipolarophil fängt den 1.3-Dipol 4 aus der kleinen, sich ständig nachstellenden Stationärkonzentration heraus.

Ein entsprechendes Gleichgewicht der mit Triäthylamin induzierten HCl-Abspaltung wurde im obigen Formelschema der Bildung des Benzonitril-[4-nitrobenzylids] (2) zugrundegelegt. Könnte nicht auch das Carbanion 5, das aus der Deprotonierung von 1 hervorgeht, in die Cycloaddition eintreten? Für eine mehrstufige Addition an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen wäre 5 als Zwischenstufe denkbar, kaum dagegen für Additionen an elektronenreiche Doppelbindungen. Bei der Zugabe von Triäthylamin zur Benzollösung von 1 und Dipolarophil trat eine Rotviolett-färbung auf, die bald verblaßte. Die Farbe geht wahrscheinlich auf das Carbanion 5 zurück¹²⁾.



Wenn wir das Nitril-ylid 2 als Zwischenstufe bevorzugen, dann vornehmlich wegen der Analogie mit den Nitrilimininen. Das Diphenylnitrilimin (4) wurde mit wünschenswerter Klarheit als additionsfähige Zwischenstufe nachgewiesen; Präparate verschiedener Provenienz ergaben mit Dipolarophilen-Paaren übereinstimmende Konkurrenzkonstanten¹³⁾.

Die Formelschreibweise des Nitril-ylids 2 — zwei Oktettformeln a und b sowie zwei Sextettformeln c und d mit Ladungsvertauschung — soll daran erinnern, daß 1.3-Dipole nicht ein definiertes elektrophiles und ein nucleophiles Ende haben, sondern daß die beiden terminalen Zentren ambivalent sind¹⁴⁾.

Seit unserer Vorveröffentlichung¹⁵⁾ wurden weitere Wege zu Nitril-yliden beschrieben. Aus dem Triphenylbor-Addukt des Benzhydrylisonitrils setzten *Bittner, Witte und Hesse*¹⁶⁾

11) A. Eckell und R. Huisgen, unveröffentlichte Versuche 1964.

12) K. Bunge, R. Huisgen und R. Raab, Chem. Ber. **105**, 1296 (1972).

13) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).

14) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633 (1963); Bull. Soc. chim. France **1965**, 3431; J. org. Chemistry **33**, 2291 (1968).

15) R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew. Chem. **74**, 31 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 50 (1962).

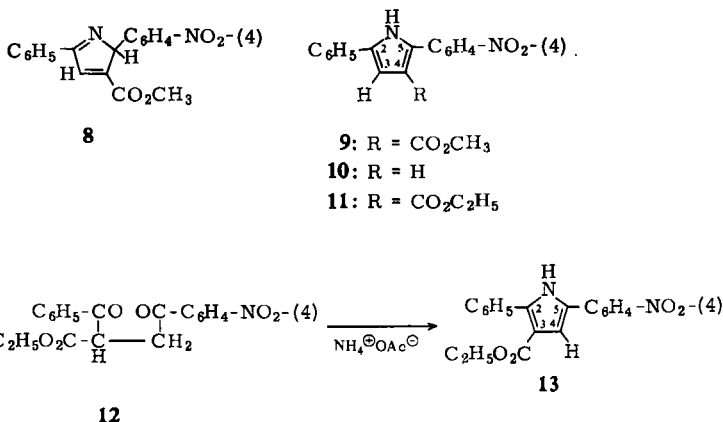
16) G. Bittner, H. Witte und G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **713**, 1 (1968).

mit Phenyllithium **6** frei, das Cycloadditionen an Carbonylverbindungen einging. Photochemische Ringöffnungen von 2-Phenyl- und 2.3-Diphenyl-azirin (**7**) zu additionsbereiten Nitril-yliden wurden von *Padwa* und *Smolanoff*¹⁷⁾ kürzlich beschrieben. Jüngst gelang es *Steglich*, *Gruber*, *Heininger* und *Kneidl*¹⁸⁾, bei der thermischen CO₂-Abspaltung aus Δ²- und Δ³-Oxazolinonen Nitril-ylide durch Cycloaddition abzufangen.

Soeben berichteten *Burger* und *Fehn*^{18a)} über die Bildung von Nitril-yliden aus 4.5-Dihydro-1.3.5-oxazaphospholen bei 100–140°; die 1.3-Dipole wurden *in situ* mit Alkinen oder Alkenen in 2*H*-Pyrrole bzw. Δ¹-Pyrroline übergeführt.

B. Propiolsäure-methylester

Einrühren von 1.1 Äquiv. Triäthylamin in die benzolische Lösung des Imido-ylchlorids **1** und überschüssigen Methyl-propiolats führte schon nach 2 Stunden unter quantitativer Triäthylammoniumchlorid-Abscheidung zu 63% des gelben Pyrrols **9**. Wie erwartet, hatte sich das Primäraddukt **8** unter Protonenverschiebung aromatisiert. Alkalische Hydrolyse und Decarboxylierung lieferten das tiefrote 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (**10**).



Wir setzten Natrium-benzoylessigester mit 4-Nitro-phenacylbromid zum 1.4-Diketon **12** (90%) um; die *Paal-Knorr-Cyclisierung*¹⁹⁾ mit Ammoniumacetat in Eisessig ergab 90% des trisubstituierten Pyrrols **13**. Der strukturell eindeutige 3-Carbonsäureäthylester **13** war nicht identisch mit dem durch Umesterung des Methylpropiolat-Addukts **9** gewonnenen Äthylester **11**, erbrachte aber bei Entfernung der Estergruppe das gleiche 2.5-disubstituierte Pyrrol **10**, das oben aus **9** erhalten wurde. Bei dem Propiolester-Addukt muß es sich somit um das einzige denkbare Stellungsisomere von **13**, nämlich den 4-Carbonsäureester **9** bzw. **11** handeln.

¹⁷⁾ *A. Padwa* und *J. Smolanoff*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 548 (1971).

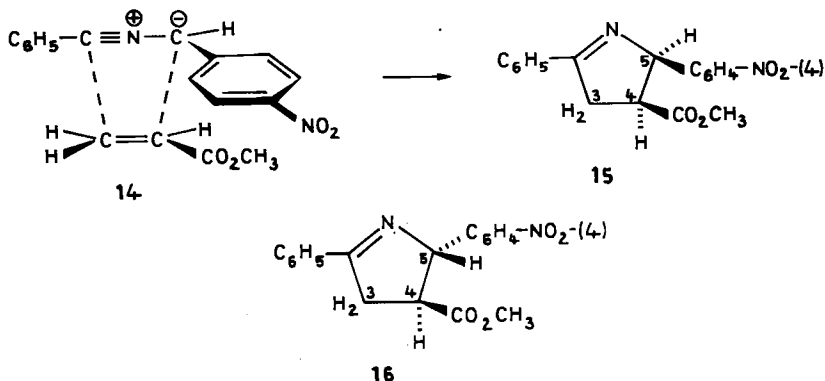
¹⁸⁾ *W. Steglich*, *P. Gruber*, *H.-U. Heininger* und *F. Kneidl*, *Chem. Ber.* **104**, 3816 (1971).

^{18a)} *K. Burger* und *J. Fehn*, *Angew. Chem.* **83**, 761, 762 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 728, 729 (1971).

¹⁹⁾ Methode: *S. Kapf* und *C. Paal*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **21**, 3053 (1888).

C. Acrylsäure-methylester

Die Freisetzung des Nitril-ylids **2** in Benzol in Gegenwart von 5 Äquivalenten Acrylsäure-methylester ergab 82% eines Adduktgemisches, das durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurde und laut NMR-Spektrum die *cis*- und *trans*- Δ^1 -Pyrroline **15** und **16** im Verhältnis 70 : 30 enthält. Dehydrierung von **15** und **16** mit Chloranil in siedendem Xylol lieferte ein und dasselbe trisubstituierte Pyrrol **9** in 80- bzw. 92proz. Ausbeute. Beide Acrylsäureester-Addukte verraten somit eine mit Propiolsäure-methylester übereinstimmende Additionsrichtung (Regiospezifität²⁰). Die bevorzugte Bildung des *cis*-Isomeren weist auf einen energetischen Vorzug der Cycloaddition über denjenigen „Zwei-Ebenen-Orientierungskomplex“¹⁴, bei dem Estergruppe und 4-Nitrophenyl-Rest übereinander liegen (Formel **14**). Auch von anderen 1,3-Dipolaren Cycloadditionen, z. B. denen der Diazoalkane²¹, ist bekannt, daß π -Überlappung und Dipol-Dipol-Wechselwirkung von *syn*-Substituenten die *van der Waals*-Repulsion im Übergangszustand überkompensieren können.



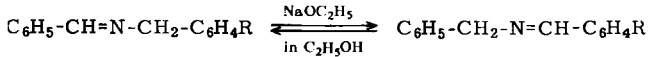
In den NMR-Spektren von **15** und **16** (CDCl_3) tritt das 5-H unter den Protonen des Pyrrolinrings bei tiefstem Feld auf, nämlich bei τ 4.21 bzw. 4.42. Daß es sich um Dubletts mit Kopplungskonstanten von 9 und 6 Hz handelt, beweist erneut die Nachbarschaft von Nitrophenyl- und Estergruppe in beiden Addukten. Neben den *J*-Werten stützen die Estermethyl-Singulets die Konfigurationszuordnung; mit τ 6.24 liegt das Signal im *trans*-Isomeren **16** normal, während τ 6.81 im *cis*-Isomeren **15** den diamagnetischen Einfluß des „quergestellten“ *cis-vic.* Nitrophenyls verrät. Als ABC-Teil eines ABCX-Spektrums der Ringprotonen bilden 3- H_2 und 4-H schwer entwirrbare Multipletts.

Triäthylamin vermag **15** und **16** beim 24stündigen Erwärmen in Benzol auf 50–60° einem Gleichgewicht anzunähern, das etwa 20% *cis*- und 80% *trans*-Form enthält. Das kinetische *cis:trans*-Verhältnis der Cycloaddition (70:30) wurde daher in eigenen Versuchen mit kurzer Reaktionszeit und ohne Amin-Überschuß gemessen, um eine Verfälschung durch nachträgliche Isomerisierung **15** \rightarrow **16** einzuschränken. Die Ablösung des 5-Protons ist für die Epimerisierung des Addukts verantwortlich, wie der Deuterium-Austausch nahelegt.

²⁰) Zur Begriffsbestimmung: A. Hassner, J. org. Chemistry **33**, 2684 (1968).

²¹) P. Eberhard und R. Huisgen, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 4337; R. Huisgen und P. Eberhard, ebenda **1971**, 4343.

Ein basenkatalysierter Übergang in das „ Δ^5 -Pyrrolin“ im Rahmen der bekannten Azomethin-Tautomerie wurde dabei nicht beobachtet. Vermutlich ist die Lage der CN-Doppelbindung in **15** und **16** die thermodynamisch stabile. Untersuchungen von C. W. Shoppee et al.²²⁾ lehrten, daß elektronenziehende Substituenten R das Gleichgewicht

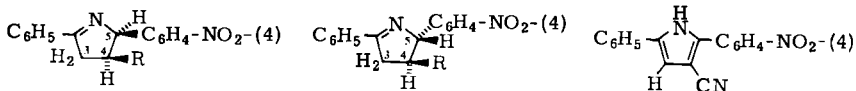


zugunsten des linksstehenden Isomeren verschieben.

D. Acrylnitril

Beim entsprechenden Versuch mit dem Imidoylchlorid **1**, Acrylnitril und Triäthylamin in Benzol schied sich das Triäthylammoniumchlorid in Minutenfrist aus. Zu 86% fiel das kristalline Gemisch der 4-Cyan- Δ^1 -pyrroline **17** und **18** an, das aufgetrennt wurde und wiederum bevorzugt das *cis*-Isomere **17** enthielt.

Die τ -Werte der Ringprotonen 5-H betragen 4.37 und 4.40 in den NMR-Spektren, deren Habitus denen der Carbonester **15** und **16** entspricht. Die $J_{4,5}$ -Werte sind für die Konfigurationsbestimmung wertlos, da fast gleich (7 und 8 Hz). Dagegen können die chemischen Verschiebungen des 4-H verwendet werden. Der *cis-vic*. Nitrophenyl-Rest verschiebt das 4-H-Multipllett nach hohem Feld, so daß es mit τ 6.8–7.3 im *trans*-Isomeren **18** rechts von der Signalgruppe der 3-Methylen-Protonen erscheint. Im *cis*-Isomeren **17** übt das *trans-vic*. Nitrophenyl eine Tieffeldverschiebung²³⁾ auf das 4-H aus, das sich nunmehr dem Multipllett des 3-H₂ bei τ 6.0–6.7 überlagert.



| | R | |
|-----------|---------------------------------|-----------|
| 17 | CN | 18 |
| 19 | CO ₂ H | 20 |
| 15 | CO ₂ CH ₃ | 16 |

Überraschenderweise vollzog sich die Hydrolyse der Nitrilgruppe mit 40proz. Schwefelsäure bei 100° ohne Änderung der Konfiguration und ergab 95% der *cis*-Carbonsäure **19** bzw. 97% des *trans*-Isomeren **20**. Mit Diazomethan wurden die beiden Säuren in die Methylester **15** bzw. **16** übergeführt, identisch mit den oben beschriebenen Methyl-acrylat-Addukten.

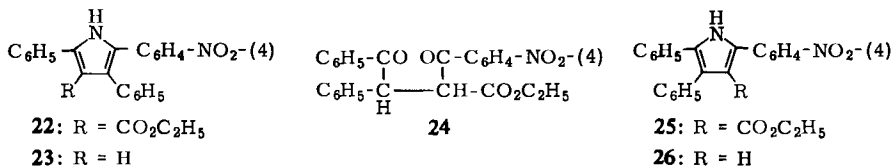
Nur das *cis*-konfigurierte 4-Cyan-pyrrolin **17** wurde von Chloranil in siedendem Toluol zum gelben Cyan-pyrrol **21** dehydriert; das *trans*-Isomere **18** blieb unverändert. Wahrscheinlich ist im *trans*-Isomeren die Annäherung des Chinons als Hydrid-Akzeptor erschwert.

²²⁾ C. W. Shoppee, J. chem. Soc. [London] **1931**, 1225; **1932**, 696; J. W. Baker, W. S. Nathan und C. W. Shoppee, ebenda **1935**, 1847.

²³⁾ Die Substituenteneinflüsse auf die τ -Werte der Ringprotonen sind die früher für Δ^2 -Pyrazoline und Δ^2 -Isoxazoline ermittelten: R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).

E. Phenylpropionsäure-äthylester

Bei dieser nur mäßige Addukt-Ausbeute liefernden Reaktion wurden die Bedingungen systematisch variiert. Zutropfen des Triäthylamins zu dem im überschüssigen Phenylpropionsäure-äthylester gelösten Imidoylchlorid **1** gab 25% Addukt **22**; die umgekehrte Arbeitsweise — langsamer Zusatz der Benzollösung von **1** zum System Triäthylamin + Phenylpropionsäureester bei 20° — erbrachte nur 3% **22**. Kaliumcarbonat in DMF war dem benzolischen Triäthylamin in der Freisetzung des Nitrilylids **2** aus **1** unterlegen. Die höchste Ausbeute von 43% wurde erzielt, als die Komponenten bei -25° in Tetrahydrofuran vereinigt wurden.



In der Annahme, daß die Cycloaddition an Phenylpropionsäureester der bei Propionsäureester beobachteten Orientierung folgen würde, kondensierten wir das aus Desylbromid und [4-Nitro-benzoyl]-essigsäure-äthylester dargestellte 1,4-Diketon **24** mit Ammoniumacetat in Eisessig quantitativ zum Pyrrol **25**, das vom Nitril-ylid-Addukt verschieden war; letzterem mußte daher *per exclusionem* die Struktur **22** zukommen. Die UV-Spektren der beiden Carbonester **22** und **25** sind sehr ähnlich, ebenso diejenigen der roten Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrole **23** und **26**, die aus den Estern mit konz. Salzsäure in Eisessig hervorgingen.

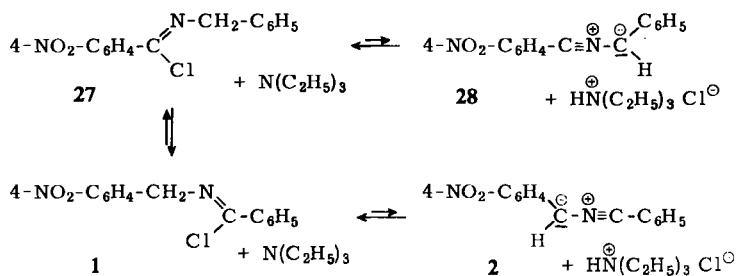
Auf die Estergruppe des Dipolarophils bezogen, addiert sich also das Nitril-ylid **2** an Phenylpropionsäureester in umgekehrter Richtung als an Propionsäureester. Die Ursache ist ebenso unbekannt wie die orientierenden Kräfte. Auf eine Analogie sei hingewiesen: Auch das Diphenylnitrilimin zeigt unterschiedliches Orientierungsverhalten gegenüber Propionsäure- und Phenylpropionsäureester^{10,24}.

F. Versuche mit 4-Nitro-N-benzyl-benzimidssäure-chlorid

Zur Prüfung, ob die Nitro-Substitution oder die unterschiedliche Hybridisierung der terminalen C-Atome (sp und sp²) für die Regiospezifität der Cycloadditionen verantwortlich ist, setzten wir das 4-Nitro-N-benzyl-benzimidoylchlorid (**27**) ein, um die Cycloadditionen des mit **2** isomeren 4-Nitro-benzonitril-benzylids (**28**) zu studieren.

Es bedeutete eine Überraschung, daß aus der Umsetzung des Imidoylchlorids **27** in Benzol mit Triäthylamin in Gegenwart von Methyl-acrylat die gleichen Cycloaddukte **15** und **16** hervorgingen, die oben mit dem Imidoylchlorid **1** + Triäthylamin erhalten wurden; sogar das Isomerenverhältnis 70 : 30 stimmte überein! Es ließ sich nachweisen, daß sich unter Aminkatalyse ein Tautomeriegleichgewicht zwischen den Imidoylchloriden **1** und **27** einstellt, wobei **1** bevorzugt ist. Der Mechanismus der bisher unbekannteren Tautomerisierung ist Gegenstand einer folgenden Publikation¹²). In un-

²⁴) R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. **100**, 1786 (1967).



serem Zusammenhang ist wichtig, daß die Darstellung der Imidoylchloride **1** und **27** noch nicht mit Tautomerisierung verbunden ist; die Hydrolyse mit wäßr. Dioxan gab quantitativ die entsprechenden Carbonamide zurück.

Man muß annehmen, daß die beiden Nitril-ylide **2** und **28** in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen auftreten, gleichgültig ob man **1** oder **27** mit Triäthylamin umsetzt. Daß mit Acrylsäureester nur das Nitril-ylid **2** zusammentritt, mag an der geringeren Stationärkonzentration von **28**, verglichen mit **2**, liegen oder an den Geschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition: $k(\mathbf{2}) > k(\mathbf{28})$. Carbonylverbindungen erwiesen sich als hochaktive Dipolarophile, die beim Einsatz des Imidoylchlorids **27** die Cycloaddukte des Nitril-ylids **28** liefern, sich mit **1** und Triäthylamin zu den Addukten des Nitril-ylids **2** verbinden²⁵). Dies lehrt, daß die Einstellung der basenkatalysierten Gleichgewichte $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$ und $\mathbf{27} \rightleftharpoons \mathbf{28}$ rascher erfolgt als die des Systems $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{27}$.

Der Bildung von **2** aus dem Imidoylchlorid **27** ist somit dessen relativ langsame Tautomerisierung zu **1** vorgelagert. Während die Umsetzung von **1** mit Triäthylamin und Acrylsäureester in Benzol bei 20° in mehreren Stunden abgeschlossen war, betrug die Ausbeute an den Cycloaddukten **15** und **16**, von **27** ausgehend, 27% nach 27 Stunden bzw. 56% nach 15 Tagen. Auch Phenylpropionsäure-äthylester lieferte mit **27** + Triäthylamin das gleiche, oben schon beschriebene Addukt **22**. Wahrscheinlich ist wieder **2** die reaktive Spezies, obwohl das tetrasubstituierte Pyrrol **22** — dieses entsteht durch Tautomerisierung eines primären 2*H*-Pyrrols — keinen Rückschluß erlaubt.

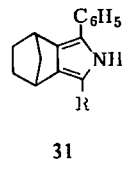
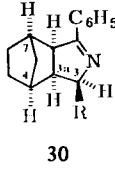
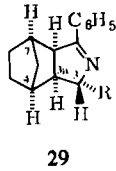
G. Norbornen

Auch elektronenreiche CC-Doppelbindungen vereinigen sich mit dem Nitril-ylid **2**, wenn auch langsamer als α,β -ungesättigte Carbonester und Nitrile. Die glatte Anlagerung an Styrol wird in anderem Zusammenhang besprochen²⁶). Die winkelgespannte Doppelbindung des Norbornens trat mit **1** + Triäthylamin in Benzol in 24 Stunden zu 74% der diastereomeren tricyclischen Δ^1 -Pyrroline **29** und **30** im 60 : 40-Verhältnis zusammen. Die Trennung gelang dickschichtchromatographisch an Kieselgel.

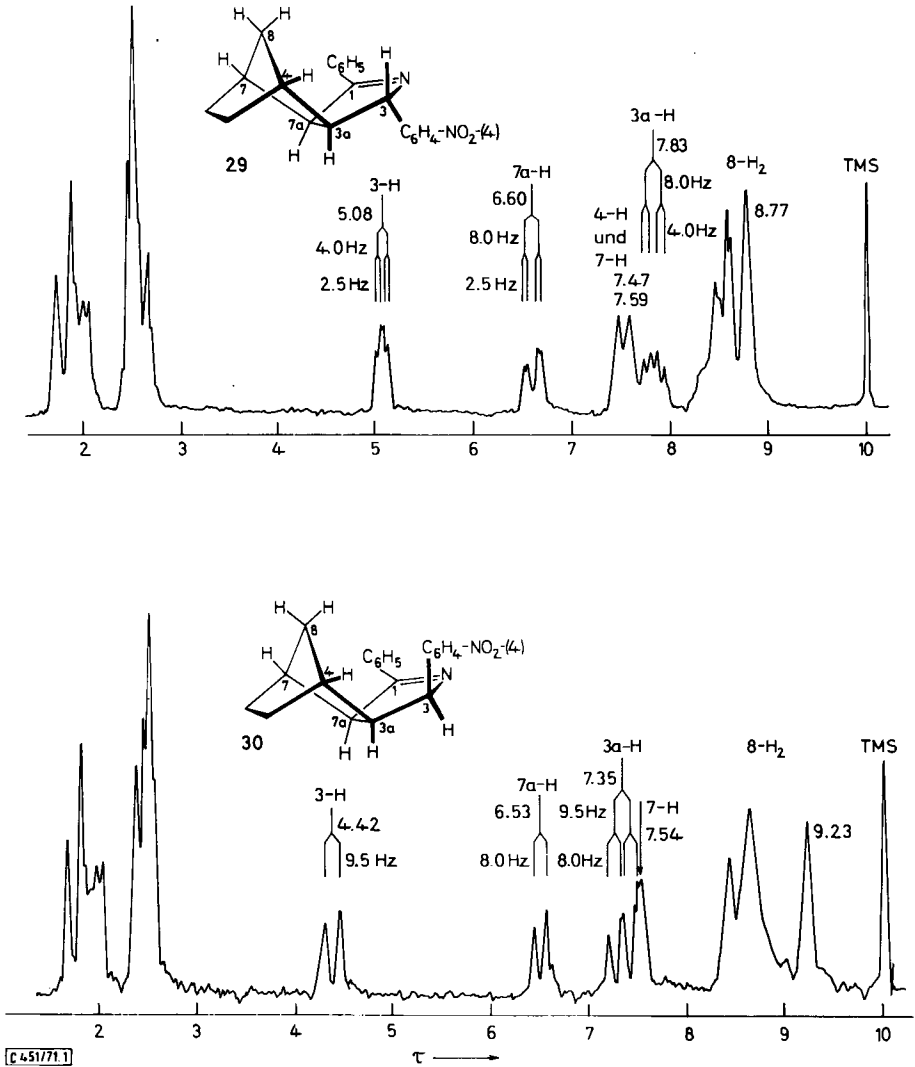
Bei der Dehydrierung mit Chloranil gingen die Pyrroline **29** und **30** in ein und dasselbe rotviolette Pyrrol-Derivat **31** über, allerdings mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. **30** reagierte in siedendem Xylol, während **29** als *trans*-3.3a-Dihydroform erst im höhersiedenden *p*-Cymol dehydriert wurde (vgl. S. 1263).

²⁵) K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H. Stangl, Chem. Ber. **105**, 1279 (1972), nachstehend.

²⁶) R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge, Chem. Ber. **105**, 1324 (1972).



R = C₆H₄-NO₂-(4)



Abbild. 1. NMR-Spektren der 1-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-4,7-methano-3*H*-isoindole (**29** und **30**) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard

Die Aufspaltungsmuster der 3a- und 7a-Protonen in den NMR-Spektren von **29** und **30** (Abbild. 1) verraten keine Kopplung mit den Brückenkopf-Protonen in 4- und 7-Stellung. Es liegen also *endo*-Protonen des Norbornan-Systems vor, was den Rückschluß auf *exo*-Addukte **29** und **30** zuläßt; die letzteren müssen sich also in der relativen Konfiguration an C-3 unterscheiden.

Die τ -Werte des 3a-H gestatten die Zuordnung. Das *cis-vic*. 4-Nitrophenyl in **29** löst eine Hochfeld-, *trans-vic*. 4-Nitrophenyl in **30** eine Tieffeldverschiebung aus²³⁾; τ 7.83 in **29** und 7.35 in **30** sind die Folge. Die Doppeldubletts der 3a-H zeigen $J_{3a,7a} = 8.0$ Hz. Die zusätzlichen Kopplungen $J_{3,3a}$ betragen 4.0 Hz für die *trans*-Beziehung in **29**, 9.5 Hz für die *cis*-Beziehung in **30**. Nicht in **30**, wohl aber in **29** tritt eine Homallylkopplung zwischen 3-H und 7a-H — hier *trans*-ständig am Pyrrolinring — mit 2.5 Hz auf. Diese von der CN-Doppelbindung vermittelte Kopplung wird uns bei den Benzaldehyd-Addukten²⁵⁾ wiederbegegnen.

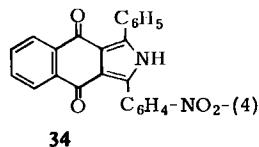
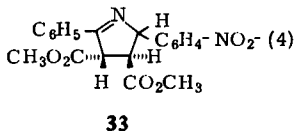
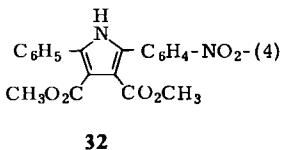
Das chromophore System der Addukte **29** und **30** ist das des *N*-Benzyliden-[4-nitro-benzylamins]. Tatsächlich stimmen die Addukte in der UV-Absorption sehr gut mit dem offenkettigen Azomethin überein, während die Absorptionskurve des isomeren *N*-[4-Nitro-benzyliden]-benzylamins deutlich verschieden ist.

Beim mehrtägigen Aufbewahren in der benzolischen Lösung ging das Δ^1 -Pyrrolin **30** in ein schwerlösliches, höherschmelzendes Isomeres über, dessen Chloranil-Dehydrierung ebenfalls **31** lieferte. Cycloadditionsversuche mit 4- und 11 tägiger Reaktionszeit ergaben 4 bzw. 19% des schwerlöslichen Isomeren, während die **30**-Ausbeute von 30 auf 27 bzw. 12% zurückging. Wir glaubten zuerst an ein Stereo- oder Strukturisomeres von **30**. Die Ähnlichkeit (nicht Identität) der IR-Preßlingspektren von **30** und dem neuen Isomeren legt eine Kristall-Dimorphie nahe.

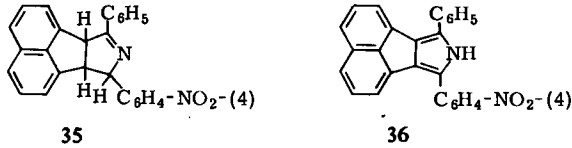
Das isomere Imidoylchlorid **27** erbrachte mit Norbornen und Triäthylamin nach 24 Std. unter gleichen Bedingungen 59% der gleichen Addukte **29** und **30** im praktisch übereinstimmenden 61 : 39-Verhältnis. Dies weist auch hier wieder auf das Nitril-ylid **2** als reagierende Form.

H. Einige nur cursorisch untersuchte Dipolarophile

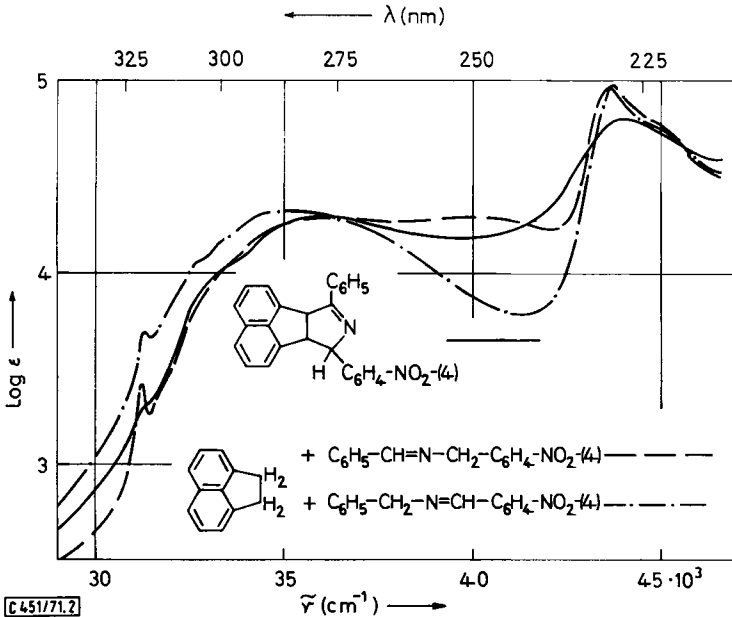
Das Nitril-ylid **2** ($1 + N(C_2H_5)_3$) trat mit *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* zu 49% des tetrasubstituierten Pyrrols **32** zusammen. Mit *Fumarsäure-dimethylester* faßte man statt des erwarteten Δ^1 -Pyrrolins **33** sogleich das Dehydrierungsprodukt **32** (21%).



Daß *Naphthochinon-(1.4)* das Nitril-ylid **2** aufnahm, war nicht überraschend. Die infrarote NH-Schwingung sowie die tiefrote Farbe des Addukts wiesen auf **34**, das Ergebnis einer nachträglichen Dehydrierung durch eine zweite Molekel *Naphthochinon-(1.4)*.



Von den Imidoylchloriden **1** oder **27** aus gelangte man mit Triäthylamin in Gegenwart von *Acenaphthylen* zu **29** bzw. 48% des Δ^1 -Pyrrolins **35**. Daß sich dieses Addukt vom Nitril-ylid **2** ableitet, legt der UV-spektrale Vergleich in Abbild. 2 nahe. Die spektrale Superposition von *Acenaphthen* mit *N*-Benzyliden-[4-nitro-benzylamin] führt zu besserer Übereinstimmung mit der Lichtabsorption von **35** als diejenige mit dem isomeren *N*-[4-Nitro-benzyliden]-benzylamin. Chloranil dehydrierte **35** zum schwarzen Pyrrol **36** in 95% Ausbeute.



Abbild. 2. UV-Spektren des 7-Phenyl-9-[4-nitro-phenyl]-9,9a-dihydro-6*H*-acenaphtho[1,2-*c*]pyrrols (**35**) sowie Summe der UV-Absorptionen des *Acenaphthen*s mit zwei Azomethinen in Dioxan

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sagen wir Dank für Sachbeihilfen. Die Mikroanalysen wurden dankenswerterweise von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* ausgeführt. Herrn *H. Huber* und Frau *R. Kopp* gilt unser Dank für die Aufnahme der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 in CDCl_3 unter Verwendung von TMS als innerem Standard, UV-Spektren mit dem Zeiss-Gerät RPK 20 C, IR-Spektren mit dem Leitz-Modell III aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Molekulargewichts-Bestimmungen nahm man mit dem Mechrolab Dampfdruck-Osmometer bei 37° vor.

Darstellung der Imidsäure-chloride

N-[4-Nitro-benzyl]-benzamid: 122 g (0.647 Mol) rohes 4-Nitro-benzylamin-hydrochlorid²⁷ wurden in 840 ccm Wasser gelöst, mit Entfärbungskohle behandelt und filtriert. In die gekühlte Lösung rührte man 431 ccm 3 *n* NaOH (1.29 Mol) und 75 ccm (0.65 Mol) Benzoylchlorid aus zwei Tropftrichtern derart ein, daß die Lösung schwach alkalisch blieb. Unbeschadet des farblosen Niederschlags erhitzte man mit wenig weiterer Natronlauge auf 50°, bis der Benzoylchlorid-Geruch verschwand. Nach Erkalten saugte man ab, wusch mit Wasser und trocknete: 120–138 g noch durch Benzamid verunreinigtes, bei 146–150° schmelzendes Material. Einmaliges Umlösen aus Äthanol gab 89–104 g (54–63%) derbe Nadeln mit Schmp. 151–156°; rein 156–157.5°.

N-[4-Nitro-benzyl]-benzimidssäure-chlorid (1): 38.4 g (150 mMol) des vorstehenden Amids kochte man 30 Min. mit 54 ccm (0.75 Mol) reinem Thionylchlorid unter Rückfluß, wobei klare Lösung erzielt wurde. Das überschüss. SOCl_2 entfernte man unter 12 Torr bis 60° Badtemp.; den beim Abkühlen erstarrenden Rückstand kristallisierte man 2 mal aus wasserfreiem Cyclohexan unter getrocknetem Stickstoff um, das erste Mal nach Klären mit etwas Aluminiumoxid (Woelm, neutral): 30 g (70%) blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 71–73°. Das noch 2 mal umkristallisierte Präparat schmolz bei 73–74°. Nicht unzerstört i. Hochvak. destillierbar.

IR (CHCl_3): C=N 1655; NO_2 1338, 1513. Schon beim Pressen mit KBr teilweise Hydrolyse; (KBr): C=N 1658; NO_2 1345, 1510; C_6H_5 -Wagging (immer fallender Stärke) 733, 685; C_6H_4 -Wagging 860, 836/cm.

NMR: 9 arom. H m τ 1.72–2.73, CH_2 s 5.06.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (274.7) Ber. C 61.22 H 4.03 N 10.20 Gef. C 60.87 H 3.92 N 10.34

4-Nitro-*N*-benzyl-benzimidssäure-chlorid (27): Reaktion des 4-Nitro-*N*-benzyl-benzamids²⁸ mit Thionylchlorid wie oben, jedoch ist 6–8stdg. Rückflußkochen erforderlich. Der beim Erkalten erstarrte Rückstand wurde aus Petroläther (30–40°)/Cyclohexan im 3.5:1-Verhältnis umgelöst, wobei wieder mit Aluminiumoxid geklärt wurde: 25–33 g (60–80%), Schmp. 42–44°. Ein farbloses reines Präparat erhielt man durch Destillation bei 150–160° (Bad)/0.001 Torr. Die Imidoylechloride 1 und 27 wurden unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

IR (KBr): C=N 1666, NO_2 1337, 1514; C_6H_5 -Wagging 683, 726, 753; C_6H_4 -Wagging 847/cm.

NMR: 4 arom. H s τ 1.82, 5 arom. H s 2.71, CH_2 s 5.10.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (274.7) Ber. C 61.22 H 4.03 N 10.20 Gef. C 61.48 H 4.13 N 10.07

Hydrolyse der Imidoylechloride

a) 1.73 g (6.3 mMol) 1 wurden in 20 ccm reinem Dioxan gelöst und mit 5 ccm Wasser versetzt. Nach 3 Stdn. bei 100° befreite man i. Vak. vom Flüchtigen, wusch mit Wasser und erhielt 1.60 g (99%) farbloses *N*-[4-Nitro-benzyl]-benzamid mit Schmp. 154.5–155.5° (Mischprobe).

²⁷) A. Galat und G. Elion, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3585 (1939); N. K. Kochetkov und N. V. Dudykina, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 2612 (1956), C. A. **51**, 4977 (1957).

²⁸) L. Rügheimer, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 586 (1916).

IR (KBr): NH 3310; Amid-I 1629; Amid-II und *as*-NO₂ breit 1512, 1521; *sym*-NO₂ 1344; C₆H₅-Wagging 688, 744; C₆H₄-Wagging 851/cm.

NMR: CH₂ d τ 5.13 mit *J* = 6.0 Hz.

b) Bei der ebenso durchgeführten Hydrolyse von **27** gelangte man zu 1.61 g (100%) farblosem Pulver, das bei 139–141° schmolz und mit 4-Nitro-*N*-benzyl-benzamid (Schmp. 141.5 bis 142.5°) keine Depression gab. Die IR-Spektren der rohen Hydrolyseprodukte zeigten keine wechselseitige Verunreinigung an.

IR (KBr): NH 3260, Amid-I 1629, Amid-II und *as*-NO₂ 1508, 1534; C₆H₅-Wagging 694, 754; C₆H₄-Wagging 854/cm.

NMR: CH₂ d τ 5.16 mit *J* = 5.8 Hz.

Propiolsäure-methylester

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(4)-methylester (9): Der gerührten Lösung von 2.74 g (10 mMol) **1** in 20 ccm absol. Benzol und 5 ccm *Methyl-propiolat* tropfte man in 1 Stde. 11 mMol *Triäthylamin* in 10 ccm Benzol zu. Bei jedem Aminzusatz trat eine kräftige, bald verblassende Rotviolett-färbung auf. Unbeschadet des Niederschlags rührte man 1 weitere Stde. und saugte ab. Aus 2.68 g Fällung wurden mit Wasser 1.26 g *Triäthylammoniumchlorid* herausgelöst. Der Rest bestand aus 1.42 g leuchtendgelben Kristallen mit Schmp. 194–196°. Das eingengte benzolische Filtrat gab weitere 0.62 g **9** mit Schmp. 192–195°, zusammen 63%. Aus Methanol Schmp. 196–197°.

IR (KBr): NH 3230; C=O 1677; NO₂ 1347, 1520; C₆H₅-Wagging 757, 683, 695; C₆H₄-Wagging 851/cm.

C₁₈H₁₄N₂O₄ (322.3) Ber. C 67.07 H 4.38 N 8.69 Gef. C 67.40 H 4.75 N 8.54

Äthylester 11: Aus **9** mit 2proz. Äthanol. *Kaliumäthylat* umgeestert; Schmp. 158–159°.

IR (KBr): NH 3155, C=O 1662, NO₂ 1342 und 1512/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 384 nm (log ε 4.13), 267 (4.26).

Überführung von 9 in 10: 2.0 mMol **9** kochte man 2 Stdn. in 20 ccm 5proz. Äthanol. *Kalilauge*, filtrierte und gewann beim Ansäuern mit 2*n* HCl 510 mg (83%) *Carbonsäure*; aus Dioxan rote Kristalle mit Zers.-P. 269–270°; IR (KBr): NH 3360, C=O 1675/cm. 400 mg (1.3 mMol) *Carbonsäure* wurden mit 800 mg *Kaliumcarbonat* gemischt und im Mikrokölbchen auf 290–300° erhitzt, wobei 180 mg (52%) *2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (10)* als erstarrendes Öl überdestillierten. Aus Äthanol tiefrote, bei 178–180° schmelzende Kristalle.

IR (KBr): NH 3330; starke Aromatenbande 1595, die bei 1500 fällt mit *as*-NO₂ zusammen; *sym*-NO₂ 1316/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 414 nm (log ε 4.39), 298 (4.07), flacher Sattel 244 (3.92).

C₁₆H₁₂N₂O₂ (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 N 10.60 Gef. C 73.08 H 4.58 N 10.43

1-Phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-butandion-(1.4)-carbonsäure-(2)-äthylester (12): 3.84 g (20 mMol) *Benzoylessigsäure-äthylester* wurden mit 0.66 g (20 mg-Atom) *Natrium* in absol. Benzol rückflußgekocht; nach 6 Stdn. wurde das *Na-Salz* abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. 2.14 g (10 mMol) davon löste man in 40 ccm absol. Dioxan und rührte in 4 Stdn. bei Raumtemp. 2.44 g (10 mMol) *4-Nitro-phenacylbromid* in 30 ccm absol. Dioxan ein. Nach weiteren 2 Stdn. zentrifugierte man vom Natriumbromid (98%) ab und engte ein. Aus Äthanol kristallisierten 3.20 g (90%) farbloses **12**, Schmp. 78–79°.

IR (KBr): C=O 1684, 1697, 1728; NO₂ 1354, 1526/cm.

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (13): 1.77 g (5.0 mMol) **12** wurden mit 4 g *Ammoniumacetat* in 40 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Die rote Lösung goß man in 100 ccm Wasser, saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete: 1.51 g (90%) **13** vom Schmp. 220–224°. Aus Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. 226–227°. In Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum von **11** verschieden.

IR (KBr): NH 3195, C=O 1647, NO₂ 1325 und 1506; C₆H₅-Wagging 694, 754, 763; C₆H₄-Wagging 848, 854; 4-CH-Wagging bei 838/cm (st) vermutet.

UV (Dioxan): λ_{max} 384 nm (log ε 4.34), flache Sattel bei 298 (3.92), 223 (4.35).

C₁₉H₁₆N₂O₄ (336.4) Ber. C 67.85 H 4.80 N 8.33 Gef. C 67.60 H 4.87 N 8.28

Überführung von 13 in 10: 1.01 g (3.0 mMol) **13** wurden, wie oben für **9** beschrieben, alkalisch hydrolysiert. Die *2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(3)* (0.58 g, 65%) kam aus Dioxan in orangefarbenen Blättchen vom Zers.-P. 242–244°, in Mischprobe und IR-Vergleich vom Hydrolyseprodukt von **9** verschieden.

IR (KBr): NH 3310, C=O 1686, NO₂ 1328 und 1493/cm.

500 mg der *Carbonsäure* wurden mit 1 g *Kaliumcarbonat* gemischt und bei 280–300° decarboxyliert: 260 mg (62%) *2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (10)* in tiefroten Kristallen (Äthanol), Schmp. 178–180°, identisch in Mischprobe und IR-Spektrum mit dem aus **9** erhaltenen **10**.

Acrylsäure-methylester

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-Δ¹-pyrrolin-carbonsäure-(4)-methylester (15 und 16)

a) Der unter Reinstickstoff gerührten Lösung von 5.49 g (20.0 mMol) **1** in 30 ccm absol. Benzol und 10.0 ccm (110 mMol) *Methyl-acrylat* ließ man in 1.5 Stdn. bei Raumtemp. 3.8 ccm (27 mMol) *Triäthylamin* in 7.5 ccm Benzol zufließen, wobei sich bald Ammoniumsalz ausschied. Nach 27 Stdn. saugte man ab und wusch mit Benzol: 2.72 g (99%) *Triäthylammoniumchlorid*. Nach Abziehen des Solvens und des überschüss. Dipolarophils und Trocknen über P₂O₅ verblieben 6.45 g mit Schmp. 103–113°; nach Umlösen aus Methanol 5.33 g (82%) Adduktgemisch mit Schmp. 110–140°. Fraktionierte Kristallisation aus dem gleichen Solvens erbrachte als schwerer löslichen Anteil (3.75 g) die gelben Blättchen des *trans*-Isomeren **16**; Schmp. 156–157°.

IR (KBr): C=O 1729, C=N 1625; NO₂ 1340, 1509; C₆H₅-Wagging 695, 766, 748; C₆H₄-Wagging 836/cm.

NMR: C₆H₄ m τ 1.75–2.28, C₆H₅ m 2.42–2.85, 5-H d 4.42 mit J_{4,5} = 6.0 Hz, 3-H₂ und 4-H m 6.42–7.15; OCH₃ s 6.24. In der starken Aufspaltung des C₆H₅-Signals liegt ein weiterer Hinweis für die 2-Stellung, also die Konjugation zur CN-Doppelbindung, in **15** und **16**.

C₁₈H₁₆N₂O₄ (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.64 Gef. C 66.49 H 5.22 N 8.61

Aus der methanol. Mutterlauge wurde das *cis*-Isomere **15** in gelben trapezförmigen Tafeln abgeschieden, Schmp. 127.5–128.5°.

IR (KBr): C=O 1730, C=N 1628, NO₂ 1344, 1518; C₆H₅-Wagging 690, 760, 745; C₆H₄-Wagging 852/cm.

NMR: C₆H₄ m τ 1.75–2.16, C₆H₅ m 2.40–2.75, 5-H d 4.21 mit J_{4,5} = 9.0 Hz; 3-H₂ und 4-H m 5.69–6.74; OCH₃ s 6.81.

C₁₈H₁₆N₂O₄ (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.64 Gef. C 66.64 H 5.00 N 8.88

b) 11.20 g (40.8 mMol) *Imidoylchlorid 27* und 20 ccm (0.22 Mol) *Acrylsäure-methylester* in 60 ccm Benzol versetzte man in 1.5 Stdn. mit 7.7 ccm (56 mMol) *Triäthylamin* in 15 ccm Benzol. Nach 27 Stdn. filtrierte man 4.38 g (78%) *Triäthylammoniumchlorid* ab. Das rot-

braune Harz, das nach Abdestillieren des Flüchtigen i. Vak. hinterblieb, gab mit Methanol 2.97 g (22%) schon recht reines **16** mit Schmp. 151.5–155°; nach weiterem Umlösen zeigten Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum die Identität. Aus der eingeeengten methanol. Mutterlauge kristallisierten in einigen Wochen 610 mg (4.6%) rohes **15** mit Schmp. 120–127°; die mehrfach umgelöste, bei 127.5–128.5° schmelzende Probe wurde mit **15** identifiziert. Ein weiterer Cycloadditionsversuch mit 15 Tagen Reaktionszeit lieferte 97% Triäthylammoniumchlorid und 56% **15** + **16**.

c) Unter den oben beschriebenen Bedingungen (35% Aminüberschuß, lange Reaktionszeit) kam es bereits zu weitgehender *cis* → *trans*-Isomerisierung, was **16** als Hauptprodukt vortauschte. Der Bestimmung des kinetisch determinierten Isomerenverhältnisses dienten eigene Versuche, bei denen jeweils 10 mMol *Imidoylchlorid* und 55 mMol *Methyl-acrylat* in 15 ccm Benzol in 80 Min. mit 10 mMol *Triäthylamin* in 5 ccm Benzol tropfenweise versetzt und nach 1 Stde. das Triäthylammoniumchlorid abgesaugt wurde. Unter 30° (Bad) wurde Flüchtiges i. Vak. entfernt und das Rohprodukt der NMR-Analyse unterworfen. Mehrere Messungen wiesen, ausgehend von **1** und von **27**, auf **15**:**16** = 70:30 mit ± 6% Fehler. Die hohe Fehlerbelastung rührt von der Störung der gedehnten OCH₃-Singulets durch die Ringprotonen-Multipletts her.

Dehydrierung von **15** und **16**

a) 200 mg (0.62 mMol) Δ^1 -Pyrrolin **16** wurden mit 0.80 mMol *Chloranil* 12 Stdn. in 20 ccm Xylol rückflußgekocht. Beim Erkalten schieden sich 115 mg mit Schmp. 192–194° aus. Die Xylollösung wurde mit eiskalter *n* NaOH ausgezogen, bis der alkalische Auszug nicht mehr gefärbt war. Aus der eingeeengten Xylolphase gewann man weitere 68 mg *2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(4)-methylester* (**9**), zusammen 92%. Aus Methanol kamen leuchtendgelbe Kristalle vom Schmp. 196–197°, in Mischprobe und IR-Vergleich mit dem Addukt **9** des Propiolsäure-methylesters identisch.

b) Die analoge Behandlung von 200 mg **15** mit *Chloranil* ergab 160 mg (80%) **9**, identifiziert wie oben.

Basenkatalysierte Epimerisierung von **15** und **16**

a) 2.0 mMol *trans*-Isomeres **16** und 0.20 mMol *Triäthylamin* erwärmte man 24 Stdn. in 12 ccm Benzol unter N₂ auf 50–60°, wobei sich die blaßgelbe Lösung dunkler färbte. Die Aufteilung des Verdampfungsrückstandes durch Kristallisation aus Methanol und schichtchromatographische Analyse ergab 85–90% **16** und 10–15% **15**.

b) Bei der gleichartigen Behandlung des *cis*-Pyrrolins **15** resultierte ein Gemisch von 65 bis 70% **16** und 30–35% **15**. Das Gleichgewicht wurde also in 24 Stdn. noch nicht ganz erreicht.

c) 1.50 mMol **16**, 0.50 ccm D₂O (99.7proz.) und 0.15 mMol *Triäthylamin* in 10 ccm absol. Dioxan erwärmte man 21 Stdn. unter N₂ auf 50–55°. Nach Eindampfen i. Vak. behandelte man den Rückstand noch einmal 20 Stdn. wie oben. Im NMR-Spektrum des festen Pyrrolin-Gemisches war das Dublett des 5-H fast ganz verschwunden; das Multiplett der übrigen Ringprotonen zeigte verminderte Linienzahl.

Acrylnitril

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-4-cyan- Δ^1 -pyrrolin (**17** und **18**): 2.74 g (10 mMol) **1** löste man in 10 ccm frisch destilliertem *Acrylnitril* und 10 ccm Benzol und gab 1.5 ccm (11 mMol) *Triäthylamin* auf einmal hinzu. Die Triäthylammoniumchlorid-Abscheidung begann nach wenigen Sek.; nach ca. 30 Sek. war die Lösung unter Selbsterwärmung auf 40° zum Gel erstarrt. Das Ammoniumsalz wurde abgesaugt und mit viel Benzol ausgewaschen: 1.28 g (93%). Der Eindampfrückstand des Filtrats kristallisierte beim Anreiben mit Äthanol: 2.50 g (86%)

Adduktgemisch. Nach 2maligem Umlösen aus Essigester/Benzol (1 : 1) lagen die farblosen Würfel des *cis*-Isomeren **17** rein vor, Zers.-P. 173.5—175.5°.

IR (KBr): C≡N 2240, C=N 1617; NO₂ 1346, 1520/cm.

NMR: 9 arom. H m τ 1.62—2.80, 5-H d (angedeutetes weiteres Splitting) 4.37 mit $J_{4,5} = 7.0$ Hz, 3-H₂ und 4-H m 5.95—6.67.

UV (Äthanol): λ_{max} 253 nm (log ε 4.32), 203 (4.54).

C₁₇H₁₃N₃O₂ (291.3) Ber. C 70.09 H 4.50 N 14.43 Gef. C 70.30 H 4.60 N 14.01

Die Mutterlauge wurde vom Solvens befreit, der Rückstand aus Methanol/Essigester kristallisiert; das farblose *trans*-Isomere **18** schmolz bei 130—131°.

IR (KBr): C≡N 2242; C=N 1617; NO₂ 1355 und 1528/cm.

NMR: 9 arom. H m τ 1.63—2.78, 5-H d von t 4.40 mit $J_{4,5} = 8.0$ Hz und $J_{3,5} \approx 2$ Hz (Homoallylkopplung), 3-H₂ m 6.02—6.63, 4-H m 6.80—7.25.

UV (Äthanol): λ_{max} 253 nm (log ε 4.32), 204 (4.54).

C₁₇H₁₃N₃O₂ (291.3) Ber. C 70.09 H 4.50 N 14.43 Gef. C 70.37 H 4.95 N 14.51

Überführung von **17** in **15**

a) 291 mg (1.0 mMol) *cis*-Cyan-pyrrolin **17** erhitze man 3 Stdn. mit 10 ccm 40proz. Schwefelsäure auf 100°, wobei klare Lösung entstand. Man goß in 100 ccm Wasser ein und stimpfte mit Natronlauge bis pH 4 ab; dabei schieden sich 296 mg (95%) 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-Δ¹-pyrrolin-carbonsäure-(4r) (**19**) mit Zers.-P. 186—189° ab. Aus Aceton farblose Blättchen vom Zers.-P. 195—196°.

IR (KBr): C=O 1703, C=N 1617, NO₂ 1344 und 1510; C₆H₅-Wagging 698, 686, 756, 771; C₆H₄-Wagging 864, 851/cm.

C₁₇H₁₄N₂O₄ (310.3) Ber. C 65.80 H 4.55 N 9.03 Gef. C 65.65 H 4.60 N 9.24

b) **19** wurde in wenig Tetrahydrofuran gelöst und mit äther. Diazomethan behandelt, bis die Lösung 5 Min. gelb blieb. Nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zog man das Solvens ab und kristallisierte den *cis*-Methylester aus Methanol um; Schmp. 127—128°, in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem aus Acrylsäure-methylester erhaltenen **15**.

Überführung von **18** in **16**

a) 437 mg (1.50 mMol) *trans*-Cyan-pyrrolin **18** behandelte man wie oben mit 40proz. Schwefelsäure bei 100° und gelangte zu 451 mg (97%) mit Zers.-P. 196—198°. Nach Umlösen aus Aceton zeigten die farblosen Oktaeder der 2-Phenyl-5t-[4-nitro-phenyl]-Δ¹-pyrrolin-carbonsäure-(4r) (**20**) Zers.-P. 197—198°. Die Mischprobe mit **19** wies Depression auf.

IR (KBr): C=O 1704, C=N 1615; NO₂ 1354, 1512; C₆H₅-Wagging 686, 749, 697; C₆H₄-Wagging 845, 863/cm.

C₁₇H₁₄N₂O₄ (310.3) Ber. C 65.80 H 4.55 N 9.03 Gef. C 65.64 H 4.70 N 9.05

b) 620 mg **20** wurden wie oben mit Diazomethan methyliert und erbrachten 624 mg (96%) *trans*-Methylester **16**, Schmp. 156—157° (Methanol), identisch mit Produkt aus Methylacrylat.

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-4-cyan-pyrrol (**21**): 1.0 mMol *cis*-Cyan-pyrrolin **17** kochte man mit 1.2 mMol Chloranil 20 Stdn. in 15 ccm Toluol; beim Erkalten schieden sich Pyrrol **21** und Tetrachlorhydrochinon aus. Die Toluollösung und der in Äther gelöste Niederschlag wurden getrennt mit 2n NaOH ausgezogen, die organischen Phasen vereinigt, gewaschen und vom Solvens befreit. Aus Äthanol in 35proz. Ausb. gelbe Nadeln vom Schmp. 226.5 bis 228°.

IR (KBr): NH 3320, konjug. C≡N 2220.

C₁₇H₁₁N₃O₂ (289.3) Ber. C 70.58 H 3.83 N 14.53 Gef. C 70.29 H 3.93 N 14.41

Nach gleichartiger Behandlung mit Chloranil wurde das *trans*-Isomere **18** vollständig zurückerhalten. Erst nach 2täg. Kochen mit Chloranil in Xylol wurde eine geringfügige Dehydrierung zu **21** beobachtet.

Phenylpropionsäure-äthylester

2.4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (**22**)

a) Zu 2.75 g (10.0 mMol) **1** in 24.5 ccm (150 mMol) *Phenylpropionsäure-äthylester* tropfte man unter Rühren in 1 Stde. 1.38 ccm (10.0 mMol) *Triäthylamin* in 5 ccm Benzol und saugte nach 20 Stdn. bei 20° 1.27 g (92%) *Triäthylammoniumchlorid* ab. Man destillierte das überschüss. *Dipolarophil* bei 130–140° i. Hochvak. ab, nahm den rotbraunen Rückstand in Essigester auf und klärte mit Aktivkohle. Beim mehrtäg. Aufbewahren im Kühlschrank schied sich 1.04 g (25%) Addukt (Aufarbeitung der Mutterlauge) mit Schmp. 185–186.5° ab. Nach mehrfachem Umlösen aus Essigester schmolzen die gelben Tafeln von **22** bei 189 bis 190°.

IR (KBr): NH 3250, C=O 1672, starke Phenylbande 1598; NO₂ 1335, 1510; C₆H₅-Wagging 695, 761, 738; C₆H₄-Wagging 852/cm.

UV (Dioxan): λ_{\max} 385 nm (log ϵ 4.52), λ_{\min} 328 (4.00), λ_{\max} 260 (4.43), 228 (4.51).

C₂₅H₂₀N₂O₄ (412.4) Ber. C 72.80 H 4.89 N 6.79 Gef. C 72.98 H 4.96 N 7.02

b) Gleichartige Versuche, bei –22° und 60° ausgeführt, ergaben 29 bzw. 20% **22**. Verminderte man die *Dipolarophil*-Konzentration auf 15 mMol in 20 ccm Benzol, wurde kein **22** isoliert. In einem weiteren Versuch tropfte man der Mischung von 150 mMol *Dipolarophil* und 10 mMol *Triäthylamin* in 1.5 Stdn. 10 mMol **1** in 15 ccm Benzol zu; nach Aufarbeitung wie oben 118 mg (3%) **22**.

c) In die Suspension von 4.0 g (29 mMol) *Kaliumcarbonat* in 24.5 ccm *Phenylpropionsäure-ester* und 10 ccm absol. Dimethylformamid rührte man in 1.5 Stdn. 2.75 g (10.0 mMol) **1** in 15 ccm absol. DMF ein; die zuerst blauviolette Lösung färbte sich rotbraun → olivgrün → dunkelrot. Obige Aufarbeitung brachte 580 mg (14%) **22** und ca. 300 mg *N*-[4-Nitro-benzyl]-benzamid. Das bei der Reaktion von K₂CO₃ mit HCl entstehende Wasser hydrolysierte also einen Teil des Imidoylechlorids.

d) 3.30 g (12.0 mMol) **1** in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran versetzte man bei –25° in 5 Min. mit 12.0 mMol *Triäthylamin* in 5 ccm THF. 45 Min. später ließ man der zuerst intensiv blauen, dann dunkelgrünen Lösung 36 ccm (219 mMol) des *Dipolarophils* bei –25° zufließen. Nach 1 Stde. entfernte man das Kühlbad und arbeitete nach 20 Stdn. bei Raumtemp. wie üblich auf: 2.15 g (43%) **22**.

e) 11.0 mMol *Triäthylamin* in 5 ccm Benzol rührte man in 75 Min. in die auf –25° gekühlte Lösung von 10.0 mMol *Imidoylechlorid* **27** in 150 mMol *Phenylpropionsäure-ester* ein, rührte noch 1 Stde. bei –25° und 5 Stdn. bei Raumtemp.; nach 24 Stdn. wurden 1.17 g (85%) *Triäthylammoniumchlorid* abgesaugt und 803 mg (19%) **22** mit Schmp. 185–186.5° erhalten. In einem weiteren Versuch setzte man 10.0 mMol **27** in 20 ccm absol. Toluol bei –30° 11.0 mMol *Triäthylamin* in 5 ccm Benzol zu; nach 1 Stde. bei –30° rührte man 30 ccm *Dipolarophil* ein, worauf die Abscheidung des *Triäthylammoniumchlorids* (1.27 g, 92%) einsetzte. Die Aufarbeitung ergab 1.41 g (34%) **22**.

2.4-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (**23**): 2.60 g (6.3 mMol) **22** erwärmte man 15 Stdn. mit 90 ccm *Eisessig* und 30 ccm konz. *Salzsäure* auf dem Dampfbad. Beim Abkühlen kristallisierten rote Nadeln, deren Menge sich bei Wasserzusatz erhöhte: 1.77 g (82%) **23**, Schmp. 217–218° (Äthanol).

IR (KBr): NH 3360; sehr starke Benzolbande 1592; NO₂ 1330 und 1495; C₆H₅-Wagging 756, 698, 688, 764; C₆H₄-Wagging 857, 851/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 420 nm (log ε 4.27), 295 (4.36), 230 (4.38), λ_{min} 337 nm (log ε 3.33), 255 (4.11).

C₂₂H₁₆N₂O₂ (340.4) Ber. C 77.63 H 4.74 N 8.23 Gef. C 77.87 H 4.85 N 8.28

Synthese des 2.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters (25)

a) 18.3 g (77 mMol) [4-Nitro-benzoyl]-essigsäure-äthylester und 1.75 g (76 mg-Atom) Natrium rührte man 8 Stdn. in 100 ccm siedendem Benzol, wobei sich das Natriumsalz ausschied, das mit Äther gewaschen und getrocknet wurde: 17.6 g (88%). Zu 10 g (38.6 mMol) davon in 210 ccm absol. Dioxan ließ man in 7 Stdn. unter Rühren 10.5 g (38.2 mMol) α-Brom-desoxybenzoin²⁹⁾ in 40 ccm Dioxan einfließen. Nach 15 Stdn. saugte man vom NaBr ab, dampfte i. Vak. ein und kristallisierte das braune Öl aus Methanol unter Kohlezusatz: 5.6 g (34%) 1.2-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-butandion-(1.4)-carbonsäure-(3)-äthylester (24), blaßgrüne Blättchen, Schmp. 127–128° (Äthanol).

IR (KBr): C=O (Ester) 1725, C=O (Keton) 1695 und 1690, NO₂ 1345 und 1525/cm.

C₂₅H₂₁NO₆ (431.4) Ber. C 69.59 H 4.91 N 3.25 O 22.25

Gef. C 69.86 H 5.14 N 3.48 O 22.44

b) 2.72 g (6.3 mMol) 24 und 4.4 g (57 mMol) Ammoniumacetat kochte man in 30 ccm Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß und goß in 20 ccm Wasser: 2.60 g (100%) gelbes Rohprodukt mit Schmp. 73–80°. Mehrfaches Umlösen aus Benzol und 17stdg. Trocknen bei 75°/0.001 Torr ergab das rote, bei 90–92° schmelzende Analysenpräparat von 25. Aus Benzol, Äthanol oder Cyclohexan kam 25 mit Kristallsolvens.

IR (KBr): NH 3260, C=O 1672, starke Aromatenbande 1600, NO₂ 1320 und 1510; C₆H₅-Wagging 695, 755, 765; C₆H₄-Wagging 857/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 389 nm (log ε 4.19), λ_{min} 325 (3.38), Inflexionen bei 261 (4.27) und 223 (4.37).

C₂₅H₂₀N₂O₄ (412.4) Ber. C 72.80 H 4.89 N 6.79

Gef. C 72.96 H 4.87 N 6.67 Mol.-Gew. 433 (osmometr. in CHCl₃)

2.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol (26): Die Entfernung der Estergruppe erfolgte mit Eisessig/konz. Salzsäure, wie für 22 → 23 beschrieben. Aus 2.60 g 25 erhielt man 1.53 g (71%) 26 in roten, bei 261–262° schmelzenden Kristallen (Äthanol/Benzol).

IR (KBr): NH 3400, Aromatenbande 1595 sehr stark, NO₂ 1336 und 1500; C₆H₅-Wagging 696, 760, 751, 767; C₆H₄-Wagging 849/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 416 nm (log ε 4.40), 299 (4.02), 248 (4.33); λ_{min} 341 (3.57).

C₂₂H₁₆N₂O₂ (340.4) Ber. C 77.63 H 4.74 N 8.23 Gef. C 77.96 H 4.75 N 7.99

Norbornen

1-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-4.7-methano-3H-isoindol (29 und 30): 2.74 g (10.0 mMol) 1 und 5.65 g (60 mMol) Norbornen löste man in 8 ccm Benzol und versetzte mit 11 mMol Triäthylamin; nach 24 Stdn. saugte man von 1.36 g (99%) Triäthylammoniumchlorid ab. Flüchtiges wurde bis 70° (Bad)/0.001 Torr entfernt. Mit einer Probe des hellbraunen Rückstandes (3.32 g) bestimmte man NMR-analytisch gegen 4-Dimethylamino-benzaldehyd als zugewogenen Standard die Adduktausb. zu 74% und 29:30 = 60:40; dazu wurden die Flächen der 3-H-Signale im 5fach gedehnten Spektrum mit der des Aldehyd-H (τ 0.27) verglichen.

²⁹⁾ E. Knoevenagel, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1355 (1888).

2.70 g des Rohprodukts trennte man durch Dickschichtchromatographie an Kieselgel (Merck HF₂₅₄₊₃₆₆); Entwicklung 3 mal mit Cyclohexan/Äther (10 : 1); 3 mal desgl. (10 : 2); Elution mit Äther; 9 Zonen mit UV-Fluoreszenz erkennbar. Zone 6 enthielt 1.04 g (38%) des *trans*-Isomeren **29**; aus Äther farblose Rhomben mit Schmp. 149–149.5°.

IR (KBr): C=N 1615, NO₂ 1345 und 1513; C₆H₅-Wagging 694, 766, 754; C₆H₄-Wagging 846, 834, 828/cm.

NMR (CDCl₃): Abbild. 1. Die Kopplungskonstanten wurden gedehnten und verstärkten Spektren entnommen. In CF₃CO₂H findet man 3-H τ 4.62, 7a-H 5.75; die Signale von 3a-H, 4-H und 7-H fallen zusammen.

UV (Dioxan): λ (Sattel) 267 nm (log ε 4.23), λ_{max} 245 (4.32).

C₂₁H₂₀N₂O₂ (332.4) Ber. C 75.88 H 6.07 N 8.43

Gef. C 75.65 H 6.20 N 8.33 Mol.-Gew. 336 (osmometr. in Benzol)

Aus der Zone 7 isolierte man 680 mg (25%) farbloses *cis*-Isomeres **30**, Schmp. 142–143° (Methanol).

IR (KBr): C=N 1618, Aromatenbande 1600, NO₂ 1346 und 1515; C₆H₅-Wagging 690, 744; C₆H₄-Wagging 852/cm.

NMR (CDCl₃): Abbild. 1. Vom Doppeldublett des 3a-H liegt ein Ast unter dem breiten s des 7-H. In CF₃CO₂H ist das dd bei τ 6.74 frei; hier findet man 3-H d 3.85, 7a-H 5.72 und 7-H 7.15.

UV (Dioxan): λ (Sattel) 276 nm (log ε 4.19), λ_{max} 247 (4.27).

C₂₁H₂₀N₂O₂ (332.4) Ber. C 75.88 H 6.07 N 8.43

Gef. C 75.78 H 6.00 N 8.33 Mol.-Gew. 333 (osmometr. in Benzol)

b) Bei einem weiteren Cycloadditionsversuch mit halben Mengen wurden nach 261 Stdn. 0.99 g Niederschlag abgesaugt, aus dem mit Wasser 0.67 g (97%) Triäthylammoniumchlorid herausgelöst wurden. Der Rückstand (0.32 g, 19%) bestand aus dem schwerlöslichen Isomeren, in welchem möglicherweise eine dimorphe Form des Δ¹-Pyrrolins **30** vorliegt. Die wie oben vorgenommene quantitat. NMR-Analyse des löslichen Rohaddukts erbrachte 42% **29** und 12% **30**. Die im Versuch a) 30% betragende Ausb. an **30** ist somit zugunsten der schwerlöslichen Form mit Zers.-P. 182–183.5° (Rotfärbung) abgesunken. Da letztere sich nicht umkristallisieren ließ, analysierte man nach Auskochen mit Essigester und Trocknen bei 20°/10 Torr. Leider erlaubte die geringe Löslichkeit die Aufnahme des NMR-Spektrums und des IR-Lösungsspektrums nicht.

IR (KBr): C=N 1619, Aromatenbande 1600, NO₂ 1347 und 1517; C₆H₅-Wagging 693, 751, 705; C₆H₄-Wagging 865, 828/cm. Die Unterschiede in den Waggingbanden sind mit einer Dimorphie-Beziehung mit **30** vereinbar.

UV (Dioxan): λ_{max} 253 nm (log ε 4.25).

C₂₁H₂₀N₂O₂ (332.4) Ber. C 75.88 H 6.07 N 8.43 Gef. C 75.51 H 5.82 N 8.34

Angesichts der Unterschiede in der UV-Absorption — die Maxima sind breit und wenig strukturiert — muß die Frage der Dimorphie der Verbindung mit Zers.-P. 182–183.5° mit dem bei 142–143° schmelzenden **30** noch offen bleiben. Die genetische Beziehung ist klar. Bewahrte man 10 mg reines **30**, in 3 Tropfen Benzol gelöst, 6 Tage verschlossen auf, hatten sich 6 mg der schwerlöslichen Form in farblosen Spießchen mit Zers.-P. 182–183° abgeschieden.

c) 685 mg (2.50 mMol) *Imidoylechlorid* **27** und 1.42 g (15 mMol) *Norbornen* in 2 ccm Benzol versetzte man mit 2.75 mMol *Triäthylamin* und filtrierte nach 24 Stdn. bei Raumtemp. 96% Triäthylammoniumchlorid ab. Die quantitat. NMR-Analyse des Rohprodukts wies auf 36%

29 und 23% **30**, einem Verhältnis 61 : 39 entsprechend. Die Isolierung der *Δ*¹-Pyrroline **29** und **30** nach Dickschichtchromatographie sicherte die Identität mit den aus dem Imidoylchlorid **1** erhaltenen Addukten.

1-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-4.7-methano-4.5.6.7-tetrahydro-isoindol (31)

a) 150 mg (0.45 mMol) **30** (Schmp. 142–143°) und 140 mg (0.58 mMol) *Chloranil* kochte man 8 Stdn. in 5 ccm Xylol. Nach Erkalten verdünnte man mit Äther und schüttelte mit *n*-NaOH und Wasser aus, bis die Auszüge nicht mehr violett waren. Der Rückstand der organ. Phase kam aus Cyclohexan in violettroten Nadeln: 125 mg (84%) mit Schmp. 189 bis 190°. Die dimorphe Form mit Zers.-P. 182–183.5° ergab unter den gleichen Bedingungen 70% **31**.

IR (KBr): NH 3360, Aromatenbande 1594, NO₂ 1324 und 1491 (?); C₆H₅-Wagging 756, 685; C₆H₄-Wagging 849/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 430 nm (log ε 4.43), 302 (4.19), 231 (4.15).

C₂₁H₁₈N₂O₂ (330.4) Ber. C 76.34 H 5.49 N 8.48 O 9.69

Gef. C 76.94 H 5.68 N 8.62 O 9.81

Mol.-Gew. 338 (osmometr. in Benzol)

b) Nach gleicher Behandlung des *trans*-Isomeren **29** wurde dieses größtenteils zurückgewonnen. Man kochte daher 332 mg (1.0 mMol) **29** mit 320 mg (1.35 mMol) *Chloranil* 8 Stdn. in *p*-Cymol und erhielt 170 mg (52%) **31** mit Schmp. 187–188.5°.

Einige weitere Dipolarophile

2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrrol-dicarbonensäure-(3.4)-dimethylester (32)

a) Die Lösung von 10.0 g (36.5 mMol) **1** und 5.0 ccm (41 mMol) *Acetylendicarbonensäure-dimethylester* in 40 ccm Benzol versetzte man unter Kühlung mit 40 mMol *Triäthylamin*, wobei sogleich Hydrochlorid-Ausscheidung einsetzte. Nach Abziehen des Flüchtigen i. Vak. rieb man den Rückstand mit Methanol an: 6.84 g (49%) gelbe Nadeln mit Schmp. 201–202°.

IR (KBr): NH 3230, C=O 1698 und 1721; NO₂ 1342 und 1517/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 364 nm (log ε 4.10), 255 (4.20).

C₂₀H₁₆N₂O₆ (380.3) Ber. C 63.15 H 4.24 N 7.37 Gef. C 62.95 H 4.06 N 7.44

b) Der im 70°-Bad gerührten Lösung von 12 ccm (87 mMol) *Triäthylamin* und 8.0 g (56 mMol) *Fumarsäure-dimethylester* in 60 ccm Benzol tropfte man in 1 Stde. 10.0 g (36.5 mMol) **1** in 20 ccm Benzol zu; quantitativ. Abscheidung des *Triäthylammoniumchlorids*. Das Solvens wurde i. Vak. abdestilliert, der überschüss. Fumarester durch Hochvak.-Sublimation entfernt. Der ölige Rückstand wurde nach vergeblichen Kristallisationsversuchen aus Benzol an einer Aluminiumoxid-Säule chromatographiert. Auf eine nicht kristallisierende erste Zone (2.5 g) folgte eine solche, aus der 2.96 g (21%) **32** in gelben Nadeln gewonnen wurden, Schmp. 201–202° (Methanol). Mischprobe und IR-Vergleich bewiesen die Identität mit dem oben erhaltenen Produkt.

1-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-4.9-dioxo-4.9-dihydro-naphtho[2.3-c]pyrrol (34): 2.74 g (10 mMol) **1** in 20 ccm Benzol tropfte man in 3 Stdn. der Lösung von 5.0 g (32 mMol) *Naphthochinon-(1.4)* und 11 mMol *Triäthylamin* in 60 ccm Benzol zu. Aus der dunklen Lösung schied sich 1.32 g eines roten Niederschlags ab, aus dem Wasser 0.87 g (63%) *Triäthylammoniumchlorid* löste. 0.45 g (11%) **34** kamen aus Glykol-monomethyläther in roten Kristallen vom Schmp. 331–334°.

IR (KBr): NH 3280, C=O 1658, NO₂ 1340 und 1522/cm.

C₂₄H₁₄N₂O₄ (394.4) Ber. C 73.09 H 3.58 N 7.10 Gef. C 72.62 H 3.59 N 6.94

7-Phenyl-9-[4-nitro-phenyl]-9,9a-dihydro-6bH-acenaphtho[1.2-c]pyrrol (35): a) 2.74 g (10 mMol) **1**, 5.0 g (33 mMol) *Acenaphthylen* und 12 mMol *Triäthylamin* wurden in 60 ccm Benzol umgesetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. saugte man ab und wusch das Triäthylammoniumchlorid mit Wasser aus, wobei 1.13 g (29%) farbloses **35** mit Zers.-P. 223–225° zurückblieben. Die benzolische Lösung wurde eingedampft und vom *Acenaphthylen*-Überschuß durch Hochvak.-Sublimation befreit; aus dem rotbraunen Rückstand wurden keine Kristalle erhalten. **35**, Zers.-P. 227–228° (Dioxan).

IR (KBr): C=N 1618, NO₂ 1345 und 1518; arom. CH-Wagging 774, 698, 789, 849, 755/cm.

UV (Dioxan): Abbild. 2; λ_{\max} 278 nm (log ϵ 4.31), 228 (4.82). Die zum Spektralvergleich benötigten Aldimine wurden nach Lit.³⁰⁾ dargestellt.

C₂₆H₁₈N₂O₂ (390.4) Ber. C 79.98 H 4.65 N 7.17 Gef. C 79.75 H 4.82 N 7.27

b) In die auf –20° gekühlte Lösung von 2.75 g (10 mMol) **27** und 10.2 g (67 mMol) *Acenaphthylen* in 30 ccm Toluol rührte man in 45 Min. 11 mMol *Triäthylamin* in 5 ccm Toluol ein. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. hatten sich 2.97 g abgeschieden, davon 1.21 g (88%) Triäthylammoniumchlorid; 1.76 g hellbraunes **35** zeigten Zers.-P. 207–208°. Aus dem Mutterlaugen-Rückstand gewann man mit Dioxan weitere 0.13 g **35**, zusammen 48%. Die aus Dioxan umgelösten farblosen Nadeln waren in Mischprobe und IR-Spektrum mit dem nach a) erhaltenen Präparat identisch; Zers.-P. 225–226°.

7-Phenyl-9-[4-nitro-phenyl]-8H-acenaphtho[1.2-c]pyrrol (36): 1.0 mMol **35** und 1.3 mMol *Chloranil* kochte man in 15 ccm Xylol 14 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich ein schwarzes Produkt abschied. Nach Erkalten filtrierte man den Niederschlag, nahm ihn in Chloroform auf und schüttelte 3 mal mit 2*n* NaOH und mit Wasser aus. Aus der eingeeengten organ. Phase gewann man 370 mg (95%) schwarzrote, metallisch glänzende Kristalle, deren Xylollösung intensiv grün fluoreszierte. Schmp. 263–264° (Xylol), Sublimation bei 190–200°/0.001 Torr.

IR (KBr): NH 3370, starke Aromatenbanden 1495 und 1590; NO₂ 1325 und 1512/cm.

C₂₆H₁₆N₂O₂ (388.4) Ber. C 80.40 H 4.15 N 7.21 Gef. C 80.75 H 4.38 N 7.38

³⁰⁾ C. K. Ingold und H. A. Pigott, J. chem. Soc. [London] **121**, 2381 (1922).