

Eugen Müller und Werner Winter

Diin-Reaktion, XIV¹⁾

Mono- und bis-heterokondensierte Benzochinone: Benz-, Furo-, Thieno-, Selenopheno-isoindolchinone

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 13. März 1972)

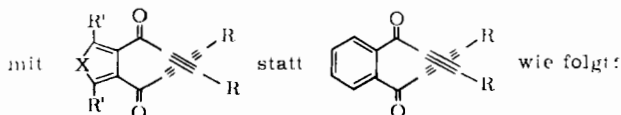
2,5-Dimethyl-1-phenyl-3,4-bis-phenylpropioloyl-pyrrol (4), dessen Synthese beschrieben wird, bildet quantitativ einen Rhodiumkomplex 5 mit Tris(triphenylphosphin)-rhodiumchlorid. 5 ergibt bei Umsetzung mit Tolan ein mono-heterokondensiertes Benzochinonderivat (6), mit Chalkogenen die entsprechenden bis-heterokondensierten Furo-(9), Thieno-(7) und Selenopheno-isoindolchinone (8).

Diyne Reaction, XIV¹⁾

Mono- and Bis-heterofused Benzoquinones: Benz-, Furo-, Thieno-, Selenopheno-isoindolequinones

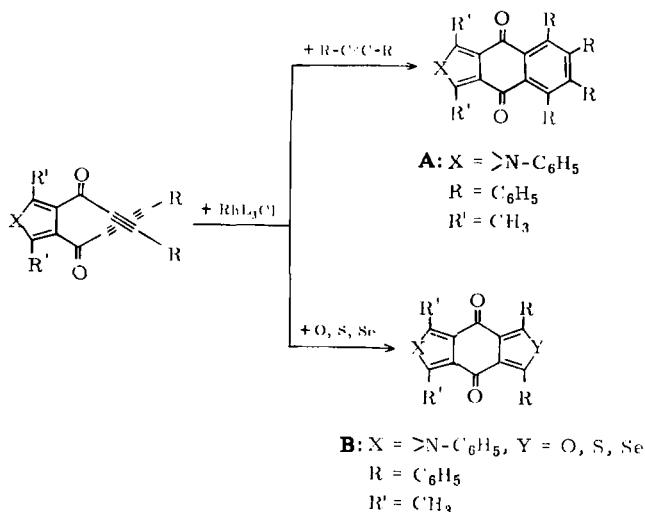
The synthesis of a new diyne 2,5-dimethyl-1-phenyl-3,4-bis(phenylpropioloyl)pyrrol (4) and its application in the diyne reaction is described. The diyne 4 gives in quantitative yield a rhodium complex (5) on treatment with tris(triphenylphosphine)rhodium chlorid. The complex 5 reacts with tolan to give a heterofused benzoquinone derivative (6) and with chalogenes to give the bis-heterofused quinone systems furo- (9), thieno- (7), and selenopheno-isoindolequinones (8).

Vor kurzem hatten wir²⁾ über die Synthese von Heteroacenchinonen berichtet. Würde man den Benzolkern der als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Diketo-diin-Verbindung durch einen Heterocyclus ersetzen, so sollte man zu Systemen gelangen, die bei der Umsetzung über ihren Rhodiumkomplex mit Acetylenen zu Mono-heterobenzochinonen des Typs A oder mit Chalkogenen zu Bis-heterobenzochinonen des Typs B führen sollten, z. B.



¹⁾ XIII. Mitteil.: Eug. Müller und Ch. Beißner, *Chemiker-Zt.* **96**, 170 (1972).

²⁾ Eug. Müller und Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 64 (1971).



Dies ist experimentell verifizierbar. Wir berichten im folgenden über die Synthese von Heterobenzochinonen, in denen der „linke“ heterocyclische Molekülteil der Diinkomponente ein Pyrrolsystem darstellt.

Diinkomponente 4

Nach Rips und Buu-Hoi³⁾ erhält man durch Vilsmeier-Synthese aus 2,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol (1) den 2,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol-dicarbaldehyd-(3,4) (2) in 13proz. Ausbeute neben 73% Monoaldehyd. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen (vgl. Versuchsteil) gelingt es, fast ausschließlich den *o*-Dialdehyd in 30proz. Ausbeute zu gewinnen. Durch Umsetzung von 2 mit Phenyläthynylmagnesiumbromid erhält man das Diol 3, dessen Oxydation mit aktivem Braunstein⁴⁾ das Diketo-diin-Derivat 4 ergibt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten gelingt die Oxydation nur in absol. Äther als Lösungsmittel.

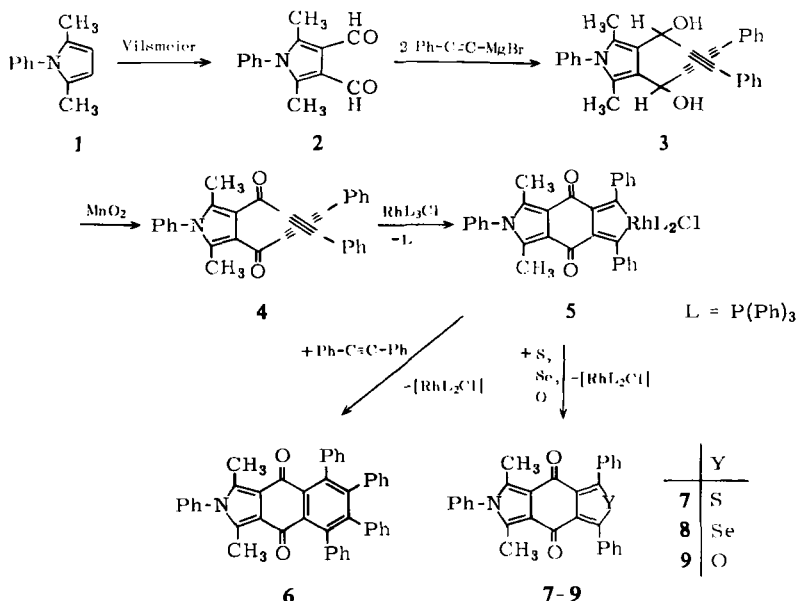
4 zeigt neben den richtigen Analysenwerten im IR-Spektrum eine starke Carbonylbande bei 1630/cm, eine ebenfalls starke Bande bei 2200/cm, die der $C\equiv C$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann, sowie eine starke Bande bei 1540/cm, die der Gerüstschwingung des Pyrrolringes zukommt.

Rhodiumkomplex von 4

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen 4 mit Tris(triphenylphosphin)-rhodium-(I)-chlorid in siedendem Xylol liefert in praktisch quantitativer Ausbeute einen kirschroten, kristallinen Rhodiumkomplex 5, das *Rh*-Chloro-*Rh*.*Rh*-bis-triphenylphosphin-{1.3-dimethyl-2.5.7-triphenyl-rhodolo[3.4-*f*]isoindol-chinon-(4.8)}.

³⁾ R. Rips und N. P. Buu-Hoi, J. org. Chemistry 24, 372 (1959).

⁴⁾ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, J. chem. Soc. [London] 1952, 1094; J. M. Goldman, J. org. Chemistry 34, 1979 (1969).



Das IR-Spektrum von **5** zeigt analog zu den früher hergestellten Rhodiumkomplexen²⁾ eine intensive C=O-Bande bei 1655/cm, eine dem substituierten Rhoda-cyclopentadien-System zuzuordnende Bande bei 1510/cm, sowie eine mittelstarke Absorption bei 1000/cm, die der Phosphor-Phenyl-Schwingung entspricht.

Außerdem tritt auch hier eine starke Bande der Pyrrol-Gerüstschwingung bei 1550/cm auf. Die C≡C-Schwingung ist nicht mehr vorhanden. Die chemische Analytik liefert die für **5** berechneten Werte.

Mono- und bis-heterokondensierte Benzochinone

Benz-isoindolchinone

Erhitzt man den Rh-Komplex **5** mit überschüssigem Diphenylacetylen in xyloli-scher Lösung 3 Stdn. unter N₂ zum Sieden, so bildet sich unter Verdrängung des Übergangsmetalls das Mono-heterochinon **6**, das 1.3-Dimethyl-2.5.6.7.8-pentaphenyl-2H-benz[*f*]isoindol-chinon-(4.9).

Zum Strukturbeweis von **6** läßt sich das IR-Spektrum heranziehen, in dem eine sehr intensive CO-Bande bei 1665/cm erscheint, die für *p*-Chinone charakteristisch ist. Eine weitere starke Bande bei 1550/cm entspricht der Pyrrol-Gerüstschwingung. Acetylenbanden sind nicht vorhanden. Darüber hinaus wird die Struktur von **6** durch das Massenspektrum sowie die chemische Analytik gestützt.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen, die zu **6** führen, reagiert der Komplex **5** auch mit Schwefel oder rotem Selen zu **7** und **8**.

Beide Verbindungen, das 1.3-Dimethyl-2.5.7-triphenyl-2H-thieno[3.4-*f*]isoindol-chinon-(4.8) (**7**) und das 1.3-Dimethyl-2.5.7-triphenyl-2H-selenopheno[3.4-*f*]isoindol-chinon-(4.8) (**8**) zeigen im IR-Spektrum übereinstimmend die Carbonylbande der

p-Chinone bei 1660/cm sowie die Pyrrol-Gerüstschwingung bei 1560/cm. Auch die Werte der massenspektroskopischen Untersuchung wie der chemischen Analytik sind im Einklang mit den Strukturen **7** und **8**.

Die Darstellung des entsprechenden 1,3-Dimethyl-2,5,7-triphenyl-2*H*-furo[3,4-*f*]-isoindol-chinons-(4,8) (**9**) gelingt nicht in bisher üblicher Weise durch Einleiten von Sauerstoff in die siedende xylolische Lösung des Komplexes **5**. Erst durch Zugabe von 30proz. Wasserstoffperoxid zu einer siedenden benzolischen Lösung von **5** erhält man das gesuchte Furanderivat **9**. Vermutlich handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Übergangsmetall-Ionen-katalysierte Singulett-Sauerstoff-Umsetzung^{2a)}.

Auch bei der Verbindung **9** zeigt das IR-Spektrum die Carbonylbande bei 1660/cm sowie die Pyrrol-Gerüstschwingung bei 1560/cm. Außerdem tritt hier eine starke Absorption bei 910/cm auf, die der Beugeschwingung des Furanrings entspricht.

Massenspektrometrie und Analysen liefern ebenfalls die berechneten Werte.

Heterocyclische Chinone mit zwei, dazu noch verschiedenen Heterosystemen der obigen Art, gibt es unseres Wissens und auch nach Befragung des Computers bisher nicht^{5,5a)}. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert, zur Bestimmung diente ein elektrisch beheizter Büchi-Schmelzpunktapparat oder ein Metallblock. — Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte massenspektrometrisch mit dem Gerät AEI MS-9. — Die Elementaranalysen wurden bei der Firma Bernhardt, Elbach, sowie am hiesigen Institut ausgeführt. — Die IR-Spektren (KBr) sind mittels Perkin-Elmer, Modell 221, aufgenommen worden. — Zur Säulenchromatographie diente Al₂O₃ (Woelm, Aktivität III, neutral) oder SiO₂ (Merck, 0,05–0,2 mm).

*2,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol*⁶⁾ (**1**): 93,1 g (1 Mol) *Anilin* und 114,1 g (1 Mol) *Acetylaceton* werden mit 300 ccm Benzol 48 Std. am Wasserabscheider gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand über eine kurze Kolonne destilliert. Ausb. 120 g (70%); Schmp. 51–52°.

*2,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol-dicarbaldehyd-(3,4)*³⁾ (**2**) (verbesserte Vorschrift): 57,1 g (0,3 Mol) *2,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol* und 66 g (0,9 Mol) *Dimethylformamid* werden in 500 ccm absol. Toluol gelöst. Unter Eiskühlung gibt man langsam 137 g (0,9 Mol) *Phos-*

4a) Vgl. dazu *I. S. Griffith*, Proc. Roy. Soc. **A 235**, 23 (1956); *G. N. Schrauzer*, Transition Metals in Homogeneous Catalysis, S. 140, Verlag M. Dekker, Inc., New York 1971.

5) Vgl. dazu den Übersichtsartikel von *I. Baxter* und *B. A. Davis*, Chem. Reviews **25**, 239 (1971).

5a) Wir danken Herrn Dr. *Möhring*, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Vermittlung der Computerbefragung.

6) *L. Knorr*, Liebigs Ann. Chem. **236**, 305 (1886).

phoroxychlorid zu. Dabei darf die Temperatur 20° nicht übersteigen. Nun wird 1 Stde. bei 20° und anschließend 5 Stdn. bei 80° gerührt. Man kühlt ab, hydrolysiert mit 400 g Eis und neutralisiert mit Natronlauge. Es wird sechsmal ausgeäthert, zweimal mit Natriumcarbonat-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers bleibt ein kristalliner Rückstand. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Nadeln. Ausb. 23 g (30%); Schmp. 203° (Lit.³⁾: 203°).

2.5-Dimethyl-1-phenyl-3.4-bis-phenylpropioloyl-pyrrol (4): Zu 40 ccm (40 mMol) einer 1 *m* Phenyläthynylmagnesiumbromid-Lösung (THF) werden unter Rühren 2.27 g (10 mMol) **2**, gelöst in 100 ml absol. THF, unter N₂ zugetropft. Nach beendeter Zugabe kocht man noch 3 Stdn. unter Rückfluß und hydrolysiert nach Abkühlen mit 500 ccm gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die wäßrige Phase wird sechsmal ausgeäthert und die vereinigten organ. Phasen zweimal mit Wasser gewaschen. Das dabei entstandene „Diol“ wird nicht isoliert, sondern in der auf 500 ccm eingeeengten ätherischen Lösung mit aktivem Braunstein⁴⁾ (100 g) bei Raumtemperatur oxydiert. Nach ca. 6 Stdn. ist die Oxydation beendet. Danach wird abfiltriert und der zurückbleibende Braunstein zehnmal mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Leicht gelbliche Nadeln, Ausb. 3.4 g (80%, bezogen auf **2**); Schmp. 159–160°. MS: $m/e = 427 (M^{+})$.

C₃₀H₂₁NO₂ (427.3) Ber. C 84.32 H 4.92 N 3.28 Gef. C 84.06 H 4.92 N 3.65

Rh-Chloro-Rh.Rh-bis-triphenylphosphin-{1.3-dimethyl-2.5.7-triphenyl-rhodolo[3.4-*f*]isoindol-chinon-(4.8)} (5): 427 mg (1 mMol) *o*-Diketo-diin **4** werden mit 924 mg (1 mMol) *Tris*(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid in 20 ccm absol. Xylol 30 Min. unter Stickstoff am Rückflußkühler erhitzt. Dabei fällt der rote Komplex **5** schon teilweise aus. Durch Stehenlassen der Lösung im Kühlschrank erhält man **5** als kirschrote Kristalle. Ausb. 1.0 g (92%); Schmp. 295–297° (Zers.).

RhC₆₆H₅₁ClNO₂P₂ (1090.4) Ber. C 72.70 H 4.71 Cl 3.25 N 1.28
Gef. C 72.53 H 4.56 Cl 3.04 N 1.54

1.3-Dimethyl-2.5.6.7.8-pentaphenyl-2H-benz[*f*]isoindol-chinon-(4.9) (6): 545 mg (0.5 mMol) des Rhodiumkomplexes **5** werden mit 500 mg (2.5 mMol) *Diphenylacetylen* 3 Stdn. unter Stickstoff in 40 ccm siedendem absol. Xylol erhitzt. Das entstandene *Chinon* **6** wird an einer Al₂O₃-Säule (Akt. III) mit Benzol chromatographiert. Aus Äthanol gelbe Kristalle, Ausb. 180 mg (58%); Schmp. 380°. MS: $m/e = 605 (M^{+})$.

NMR (CDCl₃): 25 arom. H m, τ 2.8–3.3; 6 H s, τ 7.75.

C₄₄H₃₁NO₂ (605.7) Ber. C 87.24 H 5.15 N 2.31 Gef. C 86.95 H 5.35 N 2.32

1.3-Dimethyl-2.5.7-triphenyl-2H-thieno[3.4-*f*]isoindol-chinon-(4.8) (7): 272 mg (0.25 mMol) des Rhodiumkomplexes **5** werden mit 100 mg (3 mMol) *Schwefel* 4 Stdn. in 30 ccm siedendem Xylol unter Stickstoff erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Al₂O₃-Säule (Akt. III) mit Benzol chromatographiert, wobei nacheinander Schwefel, Triphenylphosphin, Triphenylphosphinsulfid und das *Chinon* **7** eluiert werden. Aus Äthanol gelbe Nadeln, Ausb. 63 mg (55%); Schmp. 255°. MS: $m/e = 459 (M^{+})$.

NMR (CDCl₃): 15 arom. H m, τ 2.3–2.8; 6 H s, 7.70.

C₃₀H₂₁NO₂S (459.4) Ber. C 78.43 H 4.57 N 3.05 S 6.98
Gef. C 78.32 H 4.42 N 2.93 S 6.77

1.3-Dimethyl-2.5.7-triphenyl-2H-selenopheno[3.4-*f*]isoindol-chinon-(4.8) (8): 545 mg (0.5 mMol) *Rhodiumkomplex* **5** und 400 mg (5 mg-Atom) frisch hergestelltes *rotes Selen* werden unter N₂ 4 Stdn. in 50 ccm siedendem Xylol erhitzt. Durch Säulenchromatographie an SiO₂ eluiert man mit Benzol zunächst Triphenylphosphin und Triphenylphosphinselenid, anschlie-

ßend mit Benzol/Chloroform (1:1) das *Chinon* **8**. Aus Methanol fahlgelbe Nadelchen, Ausb. 100 mg (40%); Schmp. 320°. MS: $m/e = 507$ (M^+).

NMR ($CDCl_3$): 15 arom. H m, τ 2.3–2.8; 6 H s, 7.70.

$C_{30}H_{21}NO_2Se$ (506.3) Ber. C 71.16 H 4.15 N 2.76 Se 15.60

Gef. C 70.91 H 3.95 N 2.52 Se 15.93

1.3-Dimethyl-2.5.7-triphenyl-2H-furo[3.4-f]isoindol-chinon-(4.8) (**9**): Zu einer siedenden Lösung von 200 mg (0.18 mMol) *Rhodiumkomplex* **5** in 50 ccm Benzol werden innerhalb von 10 Min. 4 ccm 30proz. H_2O_2 zugetropft. Die benzolische Phase wird eingengt und über eine Al_2O_3 -Säule (Akt. III) chromatographiert (Laufmittel: Benzol/5% Essigester). Ausb. 14 mg (18%), Schmp. 256°. MS: $m/e = 443$ (M^+).

NMR ($CDCl_3$): 15 arom. H m, τ 2.3–2.7; 6 H s, 7.58.

$C_{30}H_{21}NO_3$ (443.3) Ber. C 81.27 H 4.47 N 3.16 Gef. C 80.96 H 4.95 N 3.36

[88/72]