

Eugen Müller und Georgios Zountsas

Diin-Reaktion, XV¹⁾

11H-Isoindolo[2.1-a]benzimidazole, 10H-Furo-, 10H-Thieno- und 10H-Selenopheno[3'.4' : 3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazole sowie ein 2-Oxo-10H-cyclopenta[3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 20. März 1972)

Als neue Diinkomponente stellten wir das 2-Phenyläthynyl-1-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzimidazol (**1**) her, in dem eine Acetylengruppe an einem sp^3 -, die andere an einem sp^2 -C-Atom haftet. Man erhält mit Tris(triphenylphosphin)-rhodiumchlorid leicht einen Komplex (**3**), dessen Umsetzung mit Acetylenen, Chalkogenen sowie Kohlenmonoxid zu den in der Überschrift genannten, zumeist noch unbekanntem Heterocyclen **4–8** führt.

Diyne Reaction, XV¹⁾

11H-Isoindolo[2.1-a]benzimidazoles, 10H-Furo-, 10H-Thieno-, and 10H-Selenopheno[3'.4' : 3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazoles as well as a 2-Oxo-10H-Cyclopenta[3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol

In continuation of our work on the diyne reaction, the new diyne component 2-phenylethynyl-1-(3-phenyl-2-propynyl)benzimidazole (**1**), which carries the acetylene groups on a sp^3 as well as on a sp^2 -C-atom was prepared. **1** forms easily a complex **3** with tris(triphenylphosphine)rhodium chloride. The reaction of this complex with acetylenes, chalcogenes and carbon monoxide leads to the formation of the title compounds **4–8**, some of which are reported for the first time.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Diin-Reaktion stellten wir als eine weitere Variante eine Diin-Komponente aus *o*-Phenylendiamin und Phenylpropargylaldehyd analog der *Thiele*-Reaktion²⁾, das 2-Phenyläthynyl-1-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzimidazol (**1**) her.

Für die Struktur **1** sprechen die Ergebnisse der ¹H-NMR- und IR-Spektren sowie die massenspektroskopische Untersuchung. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Zwei-Protonen-Singulett (CH₂-Gruppe) bei $\tau = 4.67$ und ein aromatisches Multiplett (14 Protonen) zwischen $\tau = 2.05$ und 2.8. Im IR-Spektrum erscheint die C≡C-Streckschwingung bei 2240/cm (4.47 μ). Das massenspektrometrisch bestimmte Mol.-Gewicht 332 entspricht der Formel **1**. Auch die Analysen stehen mit der angenommenen Konstitution in Einklang.

¹⁾ XIV. Mitteil.: Eug. Müller und W. Winter, Chem. Ber. 105, 2523 (1972), vorstehend.

²⁾ J. Thiele und K. G. Falk, Liebigs Ann. Chem. 347, 112 (1906).

Während unsere bisherigen Modells substanzen der Diin-Reaktion³⁻⁵⁾ die beiden Acetylgruppen entweder direkt am aromatischen Kern, z. B. 1.8-Bis-phenyl-äthynyl-naphthalin bzw. *o,o'*-Bis-phenyläthynyl-biphenyl oder über je eine Carbonylgruppe in *o*-Bis-phenylpropioloyl-benzol am aromatischen Kern in *o*-Stellung enthalten, liegt in **1** mit einem sp³- und einem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom als Träger der Dreifachbindung eine neue Kombination der Stellungsmöglichkeiten der beiden Dreifachbindungen zueinander vor.

Dreiding-Modellbetrachtungen zeigen, daß die beiden Dreifachbindungen in **1** eine ähnliche Lage zueinander wie im 1.8-Bis-phenyläthynyl-naphthalin⁶⁾ einnehmen und somit zur Reaktion mit einem Übergangsmetall geeignet sein könnten.

In der Tat erhält man beim Erhitzen von **1** mit Tris(triphenylphosphin)-rhodiumchlorid in siedendem Xylol unter N₂ nach 30. Min. einen braungrünen Rhodiumkomplex **3**. Im IR-Spektrum ist keine freie oder π -gebundene Dreifachbindung mehr zu erkennen. Dafür tritt eine mittelstarke Bande bei 1510/cm auf, wie wir sie von Rhoda- und Irida-cyclopentadienkomplexen her kennen^{3,5,7)}.

Die Komplexbildung mit dem Übergangsmetall erfolgt praktisch quantitativ, so daß es nicht notwendig ist, den Rh-Komplex für weitere Umsetzungen in Substanz zu isolieren. Für die angenommene Konstitution von **3** sprechen neben den schon erwähnten spektroskopischen Ergebnissen auch die analytischen Daten sowie der Wert der kryoskopischen Mol.-Gewichtsbestimmung und schließlich auch die nachfolgend geschilderten Umsetzungen, die in völliger Analogie zu unseren Befunden an einem *o*-Diketo-diin-System ablaufen⁵⁾.

Erhitzen der Xylol-Lösung von **3** mit Acetylderivaten (unter N₂, 3 Std.) führt zu den Verbindungen **4a**⁸⁾ bzw. **4b**.

Zur Sicherung der Konstitution von **4a,b** wurden Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren aufgenommen sowie die übliche Analytik durchgeführt. Die Ergebnisse (vgl. Versuchsteil) bestätigen die Konstitution der beiden 11*H*-Isoindolo[2.1-*a*]benzimidazole.

Zur weiteren Sicherung der Konstitution von **4a** wurde die Verbindung vorsichtig mit Kaliumpermanganat nach Thiele²⁾ zu **2** oxydiert. Massenspektrum, ¹H-NMR-, IR-Spektrum sowie C,H,N-Analysen stehen ebenfalls mit der Struktur der entstandenen Ketoverbindung **2** in Übereinstimmung.

Acetylene ergeben also mit dem Rh-Komplex **3** Derivate des 11*H*-Isoindolo[2.1-*a*]benzimidazols.

3) E. Müller, M. Sauerbier, R. Thomas, E. Langer und D. Streichfuß, Tetrahedron Letters [London] 1971, 521.

4) E. Müller, R. Thomas und G. Zountsas, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

5) E. Müller und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 754, 64 (1971), dort weitere Literatur.

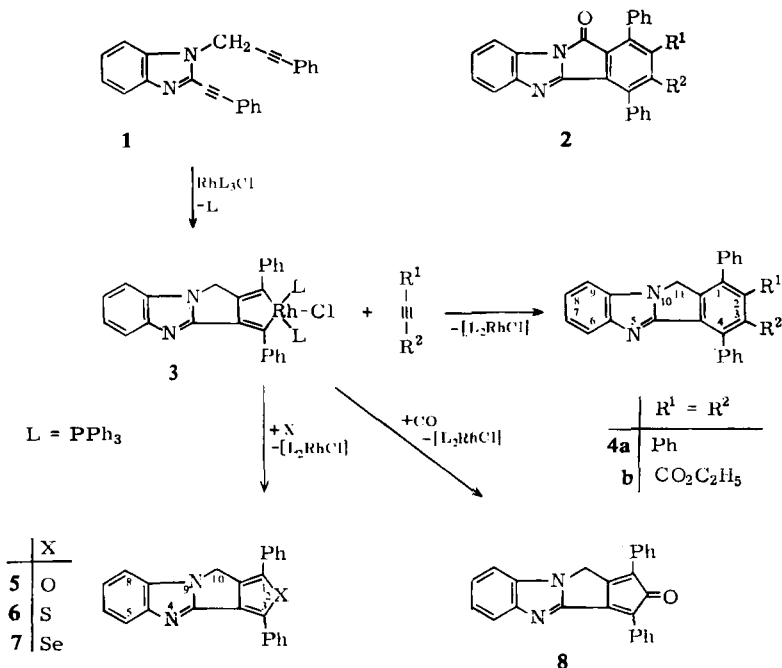
6) A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. 104, 3272 (1971).

7) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little und M. F. Sullivan, Inorg. Chem. 7, 1298 (1968).

8) Die unsubstituierte Verbindung wurde erstmals von Thiele²⁾ 1896 durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Phthaldialdehyd erhalten und identifiziert, später wurden einige Derivate von Perlmutter⁹⁾ 1967 aufgrund der Arbeiten von Ried¹⁰⁾ erneut untersucht und die Thielesche Formulierung in allen Fällen bestätigt.

9) H. Perlmutter und P. S. Knapp, J. org. Chemistry 32, 2350 (1967).

10) W. Ried und E. Torinus, Chem. Ber. 92, 2902 (1959).



Die Umsetzung des Rh-Komplexes 3 mit den Chalkogenen (X = O, S, Se) führt in guten Ausbeuten zu den bislang unbekanntenen Systemen 5–7 mit drei aneinander-kondensierten verschiedenen heteroatomhaltigen Fünfringen. Die Struktur der Verbindungen 5–7 läßt sich durch die Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren (vgl. Versuchsteil) beweisen. Auch die Elementaranalysen stehen mit der gegebenen Formulierung in Einklang.

Leitet man Kohlenmonoxid in die Xylol-Lösung von 3 ein (80°, 4 Stdn.), so erhält man nach Aufarbeitung eine in schwarzen Kristallen kristallisierende Verbindung, der wir eine Cyclonstruktur 8 zuschreiben. 8 zeigt im IR-Spektrum die charakteristische C=O-Bande bei 1720/cm, im ¹H-NMR-Spektrum das aromatische Multipllett zwischen $\tau = 2.1$ und 2.8 (14 Protonen) und ein Singulett bei $\tau = 4.83$ (2 Protonen). Das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht sowie die Elementaranalyse stehen mit der Zusammensetzung von 8 in Übereinstimmung.

Die Arbeiten werden 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 uns gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch mit dem AEI-Gerät MS 9 bestimmt. Die IR-Spektren (in KBr) sind mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 221, die NMR-Spektren (CDCl_3) mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommen worden. Zur Säulenchromatographie diente Al_2O_3 (Woelm; Aktivität III, neutral), als Eluiermittel Benzol oder Chloroform. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1. *2-Phenyläthynyl-1-[3-phenyl-propin-(2)-yl]-benzimidazol (1)*: 6 g (0.0554 Mol) *o*-Phenylendiamin und 14.5 g (0.112 Mol) Phenylpropargylaldehyd werden in 250 ccm Toluol mit 2 ccm 96proz. Ameisensäure am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis die Abscheidung von Wasser beendet ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer) wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Farblose Nadeln aus Benzol/Petroläther (50–70°) vom Schmp. 152–153°; Ausb. 15 g (81%). — MS: *m/e* 332 (M^+).

$^1\text{H-NMR}$: τ 2.05–2.8 (m 14H), 4.67 (s 2H). — IR: $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ 2240/cm (4.47 μ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (332.3) Ber. C 86.70 H 4.82 N 8.43 Gef. C 86.65 H 4.72 N 8.22

2. *Umsetzung von Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid mit 1, Bildung von Rh-Chloro-Rh-Rh-bis-triphenylphosphin-{1.3-diphenyl-10 H-rhodolo[3'.4':3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol} (3)*: 500 mg (1.5 mMol) **1** werden mit 1.6 g (1.73 mMol) Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid in 100 ccm absol. Xylol unter Stickstoff 30 Min. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlen wird der *Rh-Komplex* mit Petroläther (50–70°) ausgefällt. Man saugt ab, wäscht mit Petroläther (50–70°) und trocknet i. Vak. Braungüne Kristalle vom Schmp. 155–160° (Zers.); Ausb. fast quantitativ.

$\text{RhC}_{60}\text{H}_{46}\text{ClN}_2\text{P}_2$ (995.4) Ber. C 72.30 H 4.67 Cl 3.46 N 2.81

Gef. C 72.91 H 4.63 Cl 3.70 N 2.76

Mol.-Gew. 960 (kryoskop. in Benzol)

3. *Reaktionen des Rh-Komplexes 3 mit Acetylenen Chalkogenen und Kohlenmonoxid*: Der unter 2. beschriebene Ansatz wird für die Umsetzungen a–f) verwendet. Dabei wird der *Rh-Komplex* nicht isoliert, sondern nach seiner Bildung in xylolischer Lösung unter Stickstoff weiter mit den entsprechenden Reagenzien wie folgt umgesetzt:

a) *1.2.3.4-Tetraphenyl-11 H-isoindolo[2.1-a]benzimidazol (4a)*: Mit 1.5 g (8.43 mMol) Tolan wird **3** Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer) wird der Rückstand an einer Al_2O_3 -Säule mit Benzol als Eluiermittel chromatographiert. Als erste Fraktion wird Triphenylphosphin und überschüss. Tolan, als zweite die Verbindung **4a** isoliert. Aus Benzol/Petroläther (50–70°) farblose Kristalle vom Schmp. 300–301°; Ausb. 650 mg (85.5%). — MS: *m/e* 510 (M^+). — $^1\text{H-NMR}$: 2.18–3.25 (m 24H), 5.08 (s 2H).

$\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (510.7) Ber. C 89.30 H 5.13 N 5.48 Gef. C 89.13 H 5.42 N 5.25

b) *1.4-Diphenyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-11 H-isoindolo[2.1-a]benzimidazol (4b)*: Mit 1.28 mg (7.5 mMol) Acetylendicarbonsäure-diäthylester wird wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Als Eluiermittel dient Chloroform. Aus Benzol/Petroläther (50–70°) farblose Kristalle vom Schmp. 218–220°; Ausb. 416 mg (54.3%). — MS: *m/e* 502 (M^+). — $^1\text{H-NMR}$: τ 8.91–9.2 (t 6H), 5.8–6.16 (q 4H), 5.17 (s 2H), 2.2–3.0 (m 14H). — IR: νCO 1740/cm (5.75 μ).

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (502.5) Ber. C 76.60 H 5.23 N 5.57 Gef. C 76.77 H 5.39 N 5.79

c) *1.3-Diphenyl-10 H-furo[3'.4':3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol (5)*: Durch die wie unter 3. dargestellte Xylol-Lösung des *Rh-Komplexes 3* wird bei 130° 4 Stdn. ein kräftiger Sauerstoff-

strom geleitet, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an einer Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Aus Benzol/Petroläther (50–70°) farblose Kristalle vom Schmp. 280–281°, Ausb. 200 mg (37.5%). — MS: *m/e* 348 (M^+). — 1H -NMR: τ 4.91 (s 2H), 2.15–2.8 (m 14H).

$C_{24}H_{16}N_2O$ (348.4) Ber. C 82.60 H 4.60 N 8.27 Gef. C 82.23 H 4.34 N 8.19

d) 1.3-Diphenyl-10H-thieno[3'.4':3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol (6): Mit 500 mg Schwefel wird, wie unter 3. beschrieben, umgesetzt und wie vorstehend aufgearbeitet. Aus Benzol/Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 264–265°; Ausb. 350 mg (64%). — MS: *m/e* 364 (M^+). — 1H -NMR: τ 4.91 (s 2H), 2.15–2.8 (m 14H).

$C_{24}H_{16}N_2S$ (364.5) Ber. C 79.00 H 4.42 N 7.68 S 8.79
Gef. C 79.05 H 4.44 N 7.65 S 8.53

e) 1.3-Diphenyl-10H-selenopheno[3'.4':3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol (7): Zu der wie unter 3. dargestellten Xylol-Lösung des *Rh-Komplexes* 3 werden unter Stickstoff 1.6 g rotes, frisch hergestelltes Selen gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stdn. auf 80–120° erhitzt und anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet. Aus Benzol schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 256°; Ausb. 400 mg (65%). — MS: *m/e* 412 (M^+). — 1H -NMR: τ 4.91 (s 2H), 2.15–2.8 (m 14H).

$C_{24}H_{16}N_2Se$ (411.4) Ber. C 70.30 H 3.91 N 6.83 Se 19.23
Gef. C 70.56 H 3.77 N 7.19 Se 19.02

f) 2-Oxo-1.3-diphenyl-10H-cyclopenta[3.4]pyrrolo[1.2-a]benzimidazol (8): Durch die Xylol-Lösung des *Rh-Komplexes* 3 wird bei 80° 4 Stdn. ein Kohlenmonoxid-Strom geleitet und anschließend, wie unter e) beschrieben, aufgearbeitet. Aus Petroläther (50–70°)/Benzol schwarze Kristalle vom Schmp. 167°; Ausb. 200 mg (37%). — MS: *m/e* 360 (M^+). — 1H -NMR: τ 4.83 (s 2H), 2.10–2.8 (m 14H). — IR: ν_{CO} 1720/cm (5.82 μ).

$C_{25}H_{16}N_2O$ (360.5) Ber. C 82.30 H 4.46 N 7.76 Gef. C 81.90 H 4.38 N 7.56

4. 11-Oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-11H-isoindolo[2.1-a]benzimidazol (2): 250 mg (0.488 mmol) 5 werden in essigsaurer Suspension mit 3proz. Kaliumpermanganat-Lösung nach Thiele²⁾ oxydiert und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 341–342°; Ausb. 130 mg (46%). — MS: *m/e* 524 (M^+). — 1H -NMR: τ 2.60–3.20 (m). — IR: ν_{CO} 1760/cm (5.65 μ).

$C_{38}H_{24}N_2O$ (524.6) Ber. C 87.00 H 4.62 N 5.34 Gef. C 86.22 H 4.35 N 5.20

[97/72]