

Hydrazinüberbrückte [14]Annulene: Eine einfache Synthese des 4,9-Bis(diacetyl-amino)-3,8-dicyan-10b,10c-diazadicyclo-penta[ef,kl]heptalens¹⁾

Wilhelm Flitsch* und Hermann Peeters

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

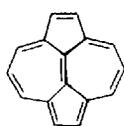
Eingegangen am 12. Februar 1973

N,N-Bisuccinimid (**5**) reagiert mit (Cyanmethyl)- bzw. (Äthoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran zu den 2,2',5,5'-tetrasubstituierten 1,1'-Bipyrrolen **7a**, **b**. Kondensation von **7a** zum Enaminitril **8** und anschließende dehydrierende Acetylierung führt zum substituierten diatropen 10b,10c-Diazadicyclo-pentaheptalen **9**.

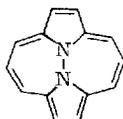
Hydrazine-bridged [14]Annulenes: A Simple Synthesis of 4,9-Bis(diacetyl-amino)-3,8-dicyano-10b,10c-diazadicyclo-penta[ef,kl]heptalene¹⁾

N,N-Bisuccinimid (**5**) reacts with (cyanomethylene)- or (äthoxycarbonylmethylene)triphenylphosphorane to give the 2,2',5,5'-tetrasubstituted 1,1'-bipyrrols **7a**, **b**. Condensation of **7a** to **8** and subsequent dehydrogenating acetylation yields the diatropic title compound **9**.

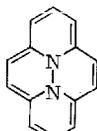
Überbrückte [14]Annulene wurden in den letzten Jahren öfter untersucht, wobei sich zeigte, daß sie — ebenso wie [14]Annulene bei tiefen Temperaturen — einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen²⁾. Theoretisch stellt sich bei einigen dieser Verbindungen die Frage nach der Delokalisierung zentraler π -Elektronen oder freier Elektronenpaare in den Perimeter, die wie bei den Cyclazinen^{2,3)} bisher nicht immer eindeutig beantwortet werden kann⁴⁾.



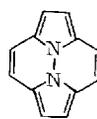
1



2



3



4

Uns schien ein Vergleich des bekannten Dicyclo-pentaheptalens **1** mit dem um zwei Elektronen vermehrten 10b,10c-Diazadicyclo-pentaheptalen **2** lohnend, da eine starke

¹⁾ Teil der Diplomarbeit H. Peeters, Univ. Münster 1971.

²⁾ Zusammenfassung: R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. **16**, 103 (1970/71).

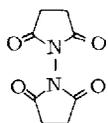
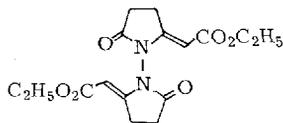
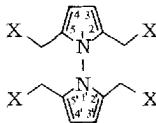
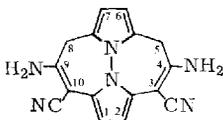
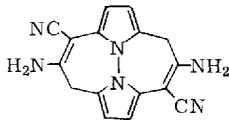
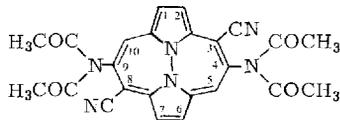
³⁾ F. Gerson, Pure Appl. Chem. **28**, 148 (1971).

⁴⁾ A. G. Anderson Jr., A. A. MacDonald und A. F. Montana, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2933 (1968); C. Jutz und E. Schwieger, Angew. Chem. **83**, 886 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 808 (1971).

Wechselwirkung der zentralen Elektronen mit dem Perimeter sich durch deutliche Unterschiede in den Eigenschaften der Verbindungen zu erkennen geben sollte. Mit Hilfe des im folgenden beschriebenen substituierten 10b,10c-Diazadicyclopentaheptalens **9** ist dieser Vergleich nur in begrenztem Umfang möglich, so daß wir uns weiterhin um eine Synthese der unsubstituierten Verbindung **2** bemühen.

Hydrazinüberbrückte Annulene sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Die Synthese des 10b,10c-Diazapyrens (**3**) wurde mehrfach vergeblich versucht⁵⁾. Von Paudler⁶⁾ wurde kürzlich eine Verbindung beschrieben, die möglicherweise 8b,8c-Diazacyclopent[fg]acenaphthylen (**4**) („8b,8c-Diaza-pyracyclen“⁶⁾) ist.

Ausgangsprodukt unserer Synthese ist das *N,N'*-Bisuccinimid⁷⁾ (**5**), welches wir, wie vorher andere Succinimide⁸⁾, mit (Cyanmethylen)triphenylphosphoran und (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran zu 2,2',5,5'-tetrasubstituierten 1,1'-Bipyrrolen **7** umsetzten.

**5****6****7a:** X = CN**b:** X = CO₂C₂H₅**8a****8b****9**

Die Ausbeuten sind in beiden Fällen größer als 50%. Abgesehen vom Bisolefinierungsprodukt **6** entstehen keine Verbindungen niederen Olefinierungsgrades. Das ist verständlich, da beim Übergang von den Intermediärprodukten mit exocyclischen Doppelbindungen zum Bipyrrol **7** starke sterische Wechselwirkungen aufgehoben werden.

Eine Erhöhung der Temperatur von 140 auf 180°C führt bei der Umsetzung von **5** mit (Cyanmethylen)triphenylphosphoran zu einer starken Verminderung der Ausbeute an **7a**. Gleichzeitig entsteht das Enaminnitril **8a**. Die Stellung der Nitrilgruppen folgt hier eindeutig aus dem NMR-Spektrum (Tabelle).

Die *Thorpe-Ziegler*-Kondensation von **7a** erfolgte mit Natrium in siedendem Xylol. Eine Trennung der Cyclisierungsprodukte gelang bisher nicht. Aus dem Rohprodukt

⁵⁾ Z. B. V. Boekelheide und J. A. Lawson, Chem. Commun. **1970**, 1558.

⁶⁾ W. W. Paudler, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4468 (1970).

⁷⁾ E. Hedaya, R. L. Hinman und S. Theodoropoulos, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3052 (1963).

⁸⁾ W. Flitsch und B. Mütter, Chem. Ber. **104**, 2847 (1971).

konnte mit Palladium/Kohle in siedendem Acetanhydrid in 10proz. Ausbeute das 10b,10c-Diazadicyclopentaheptalen **9** erhalten werden. Das beweist, daß bei der Kondensation von **7a** **8a** entsteht. Die Bildung von **8b** ist jedoch nicht auszuschließen, da bei der acylierenden Dehydrierung neben **9** noch andere Produkte entstehen, die wegen ihrer ungünstigen Löslichkeitseigenschaften bisher nicht rein erhalten wurden.

NMR-Spektren: τ -Werte, J in Hz

Verbind.	Lösungsmittel	1-,2-,6-,7-H 7: 3-,3'-,4-,4'-H	CH ₂	CH ₃	IR (cm ⁻¹) (KBr)	
7a	DMSO-D ₆	3.61	6.22	—	—	
7b	CDCl ₃	3.80	6.80	—	—	
8a	DMSO-D ₆	1-,2-H: 4.02; 6-,7-H: 4.15	—	5-,8-H: 6.68	—	ν CN 2165
9	DMSO-D ₆ *)	Alle Ringprotonen zwischen 0.8 und 1.1	—	—	7.60	ν CN 2217
	CD ₃ COCD ₃ *)	Alle Ringprotonen zwischen 0.8 und 1.2	—	—	7.60	
	CF ₃ CO ₂ H	1-,6-H: 1.18; 2-,7-H: 0.75 $J_{1,2} = J_{6,7} = 5.05$	—	5-,10-H: 1.30	7.40	

*) **9** ist nur wenig löslich. Die Signale für die Ringprotonen wurden daher nicht getrennt beobachtet.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **7** und **9** sind mit ihrer Struktur in Übereinstimmung. Das tetrasubstituierte 10b,10c-Diazadicyclopentaheptalen löst sich lediglich gut in Trifluoressigsäure. Ein Vergleich mit den nur sehr verdünnten Lösungen in Aceton-D₆ und DMSO-D₆ zeigt, daß in Trifluoressigsäure keine Protonierung am Resonanzsystem stattfindet.

Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von **9** werden durch einen starken diamagnetischen Ringstrom beeinflusst. Dieser bewirkt, wie ein Vergleich der Protonen 3-, 3'-, 4-, 4'-H bzw. 1-, 6-H und 2-, 7-H in den Verbindungen **7a**, **8a** und **9** zeigt, eine Verschiebung der τ -Werte um ca. 2.4–3.0 ppm nach kleinerem Feld. Der Einfluß der Substituenten auf das Resonanzsystem und damit auf das NMR-Spektrum von **9** ist quantitativ nicht erfaßbar.

Von Interesse sind in diesem Zusammenhang die CN-Valenzschwingungsbanden der Verbindungen **8** und **9**. Wegen der push-pull-Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und der benachbarten Aminogruppe in **8a** erscheint die Bande bei relativ kleinen Wellenzahlen. Im völlig konjugierten **9** liegt sie bei um 52 cm⁻¹ höheren Wellenzahlen. Das kann durch die verminderte Elektronendonatorwirkung des Imidstickstoffs verursacht sein, jedoch ist auch eine stärkere Einbeziehung der die Funktionsgruppen verbindenden Doppelbindung in das Perimetersystem denkbar.

Ein erster Vergleich der Eigenschaften von **9** mit denen des Dicyclopentaheptalens **1** ergibt also für beide Systeme entsprechend dem Perimetermodell^{2,4)} einen diamagnetischen Ringstrom. Über das Ausmaß der Substituentenwirkung der Diacetylamino-, der Nitril- und der zentralen Hydrazin-Gruppe sind Aussagen erst mit Hilfe der Stammverbindung **2** möglich.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* haben wir für eine Chemikalienspende zu danken, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

2,2',5,5'-Tetrakis(cyanmethyl)-1,1'-bipyrrrol (**7a**): 1.96 g **5**⁷⁾ und 14 g (Cyanmethylen)triphenylphosphoran⁸⁾ wurden unter Stickstoff in einer geschlossenen Ampulle 12 h auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Essigester aufgenommen, von ungelöstem Triphenylphosphinoxid abgetrennt und mit Essigester/Benzol (2:1) an Kieselgel chromatographiert (R_F 0.58). Ausb. 1.73 g (60%), Schmp. 141–142°C aus Äthanol.

IR (KBr): 3100 (w), 2910/2895 (m), 2165 (m), 1395 cm^{-1} (s). — NMR (DMSO- D_6): δ τ 3.61 (4); δ 6.22 (8).

$C_{16}H_{12}N_6$ (288.3) Ber. C 66.65 H 4.19 N 29.15
Gef. C 66.12 H 4.11 N 29.02
Mol.-Masse 288 (massenspektroskop.)

7a und 4,9-Diamino-3,10-dicyan-5,8-dihydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (**8a**): 1.96 g **5**⁷⁾ und 17 g (Cyanmethylen)triphenylphosphoran⁸⁾ wurden wie oben 4 h auf 180°C erhitzt. Die chromatographische Trennung erfolgte an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel. Fraktion 1 (R_F 0.65): 550 mg (19%) **7a**, Schmp. 141–142°C aus Äthanol; Fraktion 2 (R_F 0.53): 390 mg (13%) **8**, umkristallisiert aus DMSO/Methanol, zersetzt sich ab 400°C ohne zu schmelzen.

IR (KBr): 3405 (m), 3385 (m), 3230 (m), 2890 (w), 2165 (s), 1645 (s), 1580 cm^{-1} (s). — NMR (DMSO- D_6): δ s, verbreitert τ 2.9 (4); δ 4.02 (2); δ 4.15 (2); δ 6.68 (4). Nach Schütteln mit D_2O war das Signal bei τ 2.9 (NH_2) verschwunden. — MS: M^+ m/e 288 (100%), 287 (18%), 272 (8%), 270 (6%), 260 (9%), 219 (10%), 194 (6%), 168 (5%), 144 (9%).

$C_{16}H_{12}N_6$ (288.3) Ber. C 66.65 H 4.19 Gef. C 66.92 H 4.51

2,2',5,5'-Tetrakis(äthoxycarbonylmethyl)-1,1'-bipyrrrol (**7b**) und 2,2'-Bis(äthoxycarbonylmethylen)-5,5'-dioxo-1,1'-bipyrrrolidin (**6**): 1.96 g **5**⁷⁾ und 18 g (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran wurden unter Stickstoff in einer geschlossenen Ampulle 12 h auf 145°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Essigester aufgenommen, vom Triphenylphosphinoxid wurde abfiltriert und mit Essigester als Laufmittel an Kieselgel chromatographiert. Fraktion 1 (R_F 0.69): 2.71 g (58%) **7b**, Öl.

IR (flüssig): 2940 (m), 1745 (s), 1640 cm^{-1} (m). — NMR ($CDCl_3$): δ τ 3.80 (4); δ 5.7–6.1 (8), $J = 7$ Hz; δ 6.80 (8); δ 8.65–8.9 (12), $J = 7$ Hz.

$C_{24}H_{32}N_2O_8$ (476.5) Ber. N 5.88 Gef. N 5.46 Mol.-Masse 476 (massenspektroskop.)
Fraktion 2 (R_F 0.55): 470 mg (14%) **6**, Schmp. 141°C aus Benzol/Äther.

IR (KBr): 2090 (w), 1780 (s), 1745 (s), 1690 (s), 1640 cm^{-1} (s). — NMR ($CDCl_3$): δ τ 4.84 (2); δ 5.71–6.09 (4), $J = 7$ Hz; δ 6.4–7.4 (8); δ 8.67–8.91 (6), $J = 7$ Hz.

$C_{16}H_{20}N_2O_6$ (336.3) Ber. C 57.13 H 5.99 N 8.33
Gef. C 56.90 H 6.05 N 8.00 Mol.-Masse 336 (massenspektroskop.)

Gemisch der isomeren 4,9-Diamino-dicyandihydro-10b,10c-diazadicyclopentaheptalene **8**: 2.0 g **7a** wurden in einer Suspension von 350 mg Na in 30 ml absol. Xylol gegeben. Es wurde 4 h unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt, danach unter Eiskühlung Wasser zugegeben und mit Essigsäure angesäuert. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.9 g (95%). Das IR-Spektrum stimmte fast überein mit dem des schon beschriebenen Produktes **8a**.

4,9-Bis(diacetylamino)-3,8-dicyan-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen (**9**): 900 mg **8** wurden in 20 ml Acetanhydrid mit einer Spatelspitze Palladium auf Aktivkohle 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte rote Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Essigester aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (R_F 0.60). Ausb. 160 mg (11%), zersetzt sich ab 350°C ohne zu schmelzen.

IR (KBr): 3120 (w), 2215 (m), 1720 cm^{-1} (s). — UV (CH_3CN): λ_{max} 406 nm ($\log \epsilon$ 3.18), 308 (398), 284 (3.61). — NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): d τ 0.72–0.77 (2), $J = 5.05$ Hz; d 1.15–1.20 (2), $J = 5.05$ Hz; s 1.29 (2); s 7.40 (12). — MS: M^+ m/e 454 (38.2%), 412 (30.3%), 370 (100%), 328 (31.5%), 286 (37.1%), 258 (14.6%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$ (454.5) Ber. C 63.37 H 3.85 N 18.50 Gef. C 63.67 H 3.87 N 18.20

[42/73]