

## Notiz über neue tiefviolette Bipyrrölyliden-Verbindungen

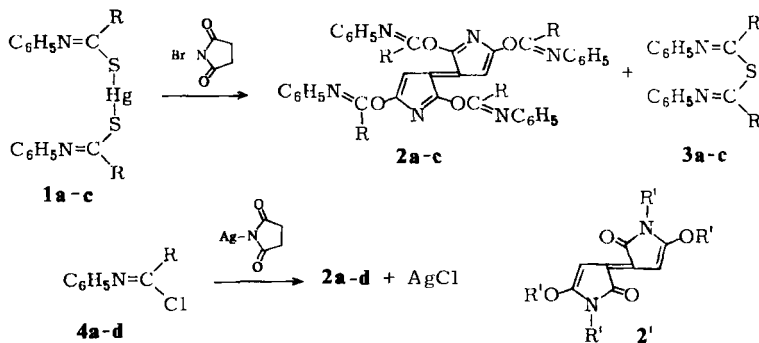
Walter Ried\*, Wulf Merkel und Hubert Bopp

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad,  
D-6000 Frankfurt a. M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 20. August 1975

Die symmetrischen Isothioharnstoff-Quecksilbersalze **1a–c** reagieren mit überschüssigem *N*-Bromsuccinimid in 5proz. Ausbeute zu den substituierten Bipyrrölyliden-derivaten **2a–c**. Als Hauptprodukt entsteht bei der Reaktion das symmetrische Sulfid **3a–c**<sup>1)</sup>, in geringen Mengen werden bei der Aufarbeitung Succinimid, elementarer Schwefel und quecksilberhaltiger Rückstand gewonnen.

Die gleichen Verbindungen **2a–d** erhält man in ca. 5proz. Ausbeute durch Umsetzung von *N*-arylstituierten Chlorformamiden mit Silbersuccinimid in absol. 1,2-Dimethoxyäthan. Die auf beiden Wegen gewonnenen Verbindungen weisen identische IR-Spektren auf.



**a:** R = Morpholino    **b:** R = Piperidino    **c:** R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    **d:** R = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Die Strukturaufklärung der Verbindungen **2a–d** gelang mit Hilfe der Massenspektren. Als Basispeak tritt der jeweilige Formamidinrest auf. Der Peak für das Grundgerüst des Bipyrrölylidens erscheint bei allen Verbindungen gleichermaßen bei  $m/e = 194$ . Ein strukturisomeres Grundkörper **2'** konnte durch gezielte Reduktionsversuche ausgeschlossen werden.

Wir danken den Farbwerken *Höchst AG* für die Aufnahme von Massenspektren. H. Bopp dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Gitterspektrograph, Modell 337, von Perkin-Elmer (KBr-Preßlinge). — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian HA 100 Gerät. — Elektronenspektren (qualitativ): Beckman DB-Spektrometer. — Massenspektren: AEI-MS 9 Gerät mit 8 kV (Ionenquelle). — Schmelzpunkte: Kupferblock (unkorrigiert).

<sup>1)</sup> W. Ried, W. Merkel und R. Oxenius, Chem. Ber. 103, 32 (1970).

Tab. 1. Dargestellte Bipyrryloiden-Verbindungen 2a - d

Verb.	-3,3'-bipyrryloiden	Schmp. °C	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
<b>2a</b>	2,2',5,5'-Tetrakis(1-morpholino- <i>N</i> -phenylformimidoyloxy)-	315 (Zers.)	tiefrot mikrokrist. (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>52</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub> (947.1)	Ber. 66.1 5.7 14.8 Gef. 65.5 5.6 14.7
<b>b</b>	2,2',5,5'-Tetrakis( <i>N</i> -phenyl-1-piperidinoformimidoyloxy)-	308 (Zers.)	violett mikrokrist. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>56</sub> H <sub>62</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (939.2)	Ber. 71.6 6.6 14.9 Gef. 70.9 6.6 15.0
<b>c</b>	2,2',5,5'-Tetrakis(1-dimethylamino- <i>N</i> -phenylformimidoyloxy)-	290 (Zers.)	violett mikrokrist. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (778.9)	Ber. 64.7 6.1 17.2 <sup>a)</sup> Gef. 64.2 5.9 16.7
<b>d</b>	2,2',5,5'-Tetrakis(1-diäthylamino- <i>N</i> -phenylformimidoyloxy)-	278 (Zers.)	violett mikrokrist. (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (891.1)	Ber. 70.2 6.9 15.7 Gef. 70.4 6.9 16.0

<sup>a)</sup> 2c enthält 2 mol Kristallwasser.

Tab. 2. Spektroskopische Daten von 2a - d

Verb.	$\lambda_{\max}$ (nm) (qualitat. in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	IR (cm <sup>-1</sup> ) (KBr)	<sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ in ppm) (CDCl <sub>3</sub> , int. Standard TMS)	Massenspektren (m/e) (70 eV)
<b>2a</b>	555, 590	3145 (CH), 1685, 1630 (C=N)	<sup>a)</sup>	360 °C: 946 (M <sup>+</sup> , 2%), 189 (100)
<b>b</b>	557, 588	3140 (CH), 1665, 1610 (C=N)	6.2 - 7.2 (m) arom., 1.7 (s) (CH <sub>2</sub> ), 3.25, 3.7 (s, m) (CH <sub>2</sub> ), 5.9 (s) olefin.	370 °C: 938 (M <sup>+</sup> , 3%), 187 (100)
<b>c</b>	555, 585	3145 (CH), 1680, 1620 (C=N)	<sup>a)</sup>	360 °C: (814, M <sup>+</sup> ), 778 (2%), 147 (100)
<b>d</b>	555, 588	3145 (CH), 1680, 1610 (C=N)	6.2 - 7.18 (m) arom., 0.88, 1.24 (m) (CH <sub>3</sub> ), 3.22, 3.56 (m) (CH <sub>2</sub> ), 5.8 (s) olefin.	335 °C: 890 (M <sup>+</sup> , 3%), 175 (100)

<sup>a)</sup> In CDCl<sub>3</sub> und DMSO nicht ausreichend löslich.

Darstellung von **1a** – c siehe l.c.<sup>1)</sup>.

*Darstellung des Bipyrryloxylderivates 2a: I. Methode.* 0.01 mol **1a** wird in absol. Benzol mit 0.015 mol *N*-Bromsuccinimid versetzt und ca. 2 h auf 80°C erhitzt. Die gelbe Suspension geht hierbei in eine tiefblauviolette Lösung über. Die Lösung wird vom harzigen Rückstand abgetrennt, im Rotationsverdampfer i. Vak. eingedampft und mit etwas CHCl<sub>3</sub> wieder aufgenommen. Nach Zugabe von Cyclohexan fällt aus dieser Lösung Succinimid aus. Die quantitative Abtrennung der violetten Verbindung **2a** von den übrigen Reaktionsprodukten gelingt durch Säulenchromatographie (Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm, Laufmittel Essigester/Benzol 4:1). Nach Eindampfen der rotvioletten Fraktion im Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit wenig Benzol aufgenommen und dann mit *n*-Hexan versetzt. **2a** kristallisiert hierbei als mikrokristallines Pulver aus. Ausb. 3–5%.

Die Darstellung der Verbindungen **2b, c** gelingt auf analogem Wege, Daten s. Tabelle.

Darstellung der Chlorformamide **4a, b**<sup>2)</sup>, **4c, d**<sup>3,4)</sup>.

Darstellung von Silbersuccinimid erfolgt nach Vorschrift von *Landsberg*<sup>5)</sup>.

*Darstellung von 2a: II. Methode.* 0.005 mol (1.1 g) **4a** löst man in 50 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden darin 0.8 g Silbersuccinimid suspendiert. Nach ca. 2 h bei 25°C hat die Lösung eine tiefviolette Farbe angenommen. Man läßt die Lösung noch einige h bei Raumtemp. stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit CHCl<sub>3</sub> digeriert, danach wird vom ungelöst gebliebenen AgCl abfiltriert. Das violette Filtrat wird im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, die zurückbleibende dunkle Masse mit ca. 150 ml Methanol versetzt und unter leichtem Erwärmen digeriert. Die Suspension wird i. Wasserstrahlvak. abgenutscht, wobei die während der Reaktion entstandenen Nebenprodukte in Methanol gelöst sind und **2a** als nicht löslicher Rückstand verbleibt. Ausb. ca. 5% (0.236 g).

Die Verbindungen **2b–d** werden auf die gleiche Art gewonnen, es ergeben sich jedoch bei der Aufarbeitung Änderungen. Diese Verbindungen sind z. T. in Methanol löslich, so daß eine Reindarstellung nur über die säulenchromatographische Trennung (Kieselgel Woelm 0.063–0.2 mm, Essigester/Benzol 4:1) erfolgen kann.

Um die Entstehung von Nebenprodukten durch Lichtreaktion der Silbersalze auszuschließen, wurden alle Reaktionsansätze durch Umwickeln mit Al-Folie vor direkter Lichteinstrahlung geschützt.

<sup>2)</sup> W. Ried und W. Merkel, Chem. Ber. 105, 1532 (1972).

<sup>3)</sup> G. Bock, Chem. Ber. 100, 2870 (1967).

<sup>4)</sup> R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. 106, 2093 (1973).

<sup>5)</sup> M. Landsberg, Liebigs Ann. Chem. 215, 207 (1882).