

Beiträge zur Chemie der 8b,8c-Diazapyracylene

Wilhelm Flitsch*, Horst Lerner und Herbert Zimmermann

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

Eingegangen am 3. November 1976

1,1'-Bipyrrole **7** werden aus 1-Succinimidopyrrol (**6**) und stabilisierten Phosphoranen dargestellt. Die anschließende Vilsmeier-Reaktion erfolgt am substituierten Pyrrolring des Diesters **7b** zu **13** bzw. am unsubstituierten Ring des Nitrils **7a** unter Bildung der Aldehyde **14a** und **b**. Intramolekulare Kondensation von **14a** ergibt das 8a,8b-Diaza-*as*-indacen **15**, aus dem unter den Bedingungen der Vilsmeier-Reaktion die 8b,8c-Diazapyracylene **2b** und **c** entstehen. Ein Vergleich der Eigenschaften der Derivate **2b** und **c** mit denen der Stammverbindung **2a** führt zu dem Schluß, daß 8b,8c-Diazapyracylene aus abgeschlossenen Teilsystemen bestehen, die nur geringe Wechselwirkungen aufeinander ausüben (Formel **B**). Gleichzeitig ist ein Einfluß des 12π -Elektronenperimeters nachweisbar.

Contributions to the Chemistry of 8b,8c-Diazapyracylene

1,1'-Bipyrroles **7** are prepared from 1-succinimidopyrrole (**6**) and stabilized phosphoranes. The Vilsmeier reaction occurs at the substituted pyrrole ring of the diester **7b** to give **13** and at the unsubstituted ring of the dinitrile **7a** to yield the aldehydes **14a** and **b**. Intramolecular condensation of **14a** affords the 8a,8b-diaza-*as*-indacene **15** which is transformed into the 8b,8c-diazapyracylenes **2b** and **c** under the conditions of the Vilsmeier reaction. By comparison of the properties of **2b** and **c** with those of the parent compound **2a** it is found that 8b,8c-diazapyracylenes contain independently closed π -systems (formula **B**). There is some evidence for the influence of the 12π -electron perimeter.

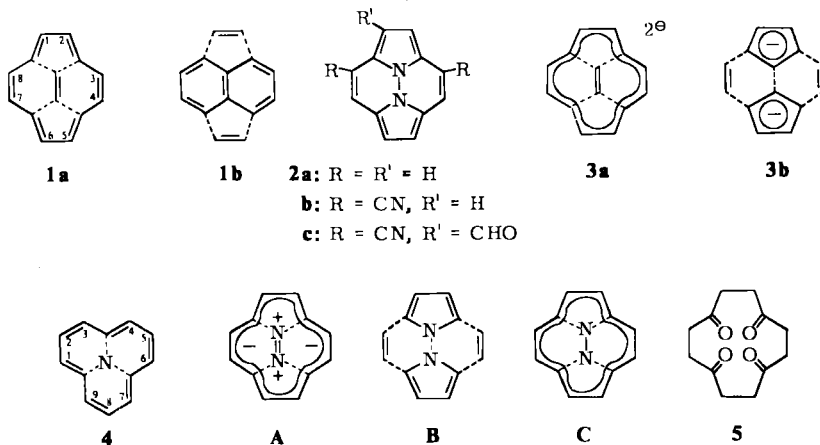
In vielen polycyclischen Systemen kann man formal innere π -Elektronen von solchen trennen, die der Peripherie des Moleküls entstammen. Die Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen den so unterschiedenen Teilen eines Moleküls gering sei und nur die äußeren π -Elektronen die betrachteten Eigenschaften der Verbindung bestimmen, führt zur Perimeter-Modifikation der Hückel-Regel, die zuerst von Platt vorgeschlagen wurde¹⁾.

Diese reizvolle Möglichkeit einer einfachen und effektvollen Erweiterung der Hückel-Regel ist, vor allem wenn sie unbegründet erfolgt²⁾, umstritten. Doch haben die dem Modell zugrundeliegenden Prämissen zu nützlichen Untersuchungen und interessanten Diskussionen geführt.

¹⁾ J. R. Platt, J. Chem. Phys. **22**, 1448 (1954); W. Baker und J. W. F. McOmie in Nonbenzenoid Aromatic Compounds (Ed. D. Ginsburg), S. 411, Interscience, N. Y. 1959; M. E. Volpin, Russ. Chem. Rev. **29**, 129 (1960).

²⁾ Eine Anwendung des Perimetermodells ist bei kondensierten Kohlenwasserstoffen statthaft, wenn alle Brückenbindungen Atome gleicher Parität verknüpfen und damit formale Einfachbindungen sind: M. S. J. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, S. 222, McGraw-Hill, N. Y. 1969.

Das sei am Beispiel des Pyracylens (Cyclopent[*fg*]acenaphthylens) (**1**)³⁾ veranschaulicht, für welches sowohl die dem Perimetermodell entsprechende Struktur eines überbrückten [12]Annulens **1a**⁴⁾ als auch die eines doppelt überbrückten Naphthalins **1b**^{5,6)} vorgeschlagen wurde. Für das den hier beschriebenen Diazapyracylen **2** isoelektronische Pyracylen-Dianion werden sinnentsprechend die durch die Formeln **3a**⁷⁾ und **3b**⁶⁾ dargestellten Alternativen diskutiert.



Die Chemie der Pyracylene³⁾ zeigt deutlich die Schwierigkeiten, die einer experimentellen Ermittlung der Wechselwirkung zwischen inneren und äußeren π -Elektronen kondensierter Verbindungen im Wege stehen⁸⁾. Von den Eigenschaften der heteroanalogen 8b,8c-Diazapyracylene **2** hingegen sollte man eindeutige Auskünfte erwarten können, da sich die inneren freien Elektronenpaare der Stickstoffatome *sui generis* von den äußeren π -Elektronen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome unterscheiden⁹⁾.

Die Bindungsverhältnisse im 8b,8c-Diazapyracylen (**2a**) können sowohl durch die Formel **A** als auch durch **B** approximiert werden¹²⁾. Die kürzlich vorgeschlagene Struktur **C**¹³⁾ kann nicht sinnvoll zum Pyracylen-Dianion **3** korreliert werden, da dessen negative Ladungen weder nach HMO-Rechnungen noch nach den Eigenschaften an den inneren π -Zentren lokalisiert sind^{5,6,7)}.

³⁾ Zusammenfassung: B. M. Trost in Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry, Vol. I, S. 243, J. Wiley & Sons, Inc., N. Y. 1973.

⁴⁾ B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart und D. Britelli, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 737 (1971).

⁵⁾ D. H. Lo und M. A. Whitehead, *Chem. Commun.* **1968**, 771.

⁶⁾ H. Yamaguchi und T. Nakajima, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **44**, 682 (1971); T. Nakajima, *Pure Appl. Chem.* **28**, 219 (1971).

⁷⁾ B. M. Trost, D. Buhner und M. Bright, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2787.

⁸⁾ Man vergleiche hierzu C. A. Coulson und R. B. Mallion, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 592 (1976).

⁹⁾ Diese allen Cyclazinen zukommende Struktureigentümlichkeit ist für die Untersuchung der Bindungsverhältnisse kondensierter π -Systeme von beträchtlicher Bedeutung: W. Flitsch und U. Krämer, *Adv. Heterocycl. Chem.*, Vol. 22, in Vorbereitung. Es sei hier besonders auf das Cycl[3.3.3]azin **4**¹⁰⁾ hingewiesen, dessen überwiegend durch den Perimeter bestimmte Eigenschaften überzeugend mit der Störungstheorie beschrieben werden können¹¹⁾.

¹⁰⁾ D. Farquhar, T. T. Gough und D. Leaver, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. 1 **1976**, 341.

¹¹⁾ M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1754.

¹²⁾ W. Flitsch und H. Lerner, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1677.

Die Stammverbindung **2a** konnte aus dem Tetraketone **5** durch Behandlung mit Hydrazin und anschließende Dehydrierung erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse beweist die Existenz der NN-Bindung¹³⁾. Das NMR-Spektrum von **2a** zeigt im Unterschied zu dem des Cycl[3.3.3]azins **4** einen nur geringen „paramagnetischen Ringstrom“. Dieses wurde dem unterschiedlichen Verhältnis von *cis*- und *trans*-ständigen Doppelbindungen in beiden Verbindungen zugeschrieben¹³⁾.

Eine Korrelation von **2a** zum isokonjugierten Pyracylen-Dianion **3a/3b** läßt jedoch eine Beeinflussung der Eigenschaften des Diazapyracylens durch den 12 π -Elektronenperimeter weniger wahrscheinlich sein, als das beim Cycl[3.3.3]azin **4**^{10,11)} der Fall ist. Die geringe Abschirmung der Protonen könnte dann zwei Ursachen haben:

1. Folgt man der Formel A, so befänden sich im Perimeter zwei negative Ladungen, deren abschirmende Wirkung durch den diamagnetischen Ringstrom der 14 peripheren π -Elektronen verhindert würde. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß der für die Ladungstrennung erforderliche Energiebetrag durch die Wechselwirkungsenergie der π -Elektronen aufgebracht wird¹²⁾.

2. In der Struktur **B** sind vier abgeschlossene Teilsysteme durch lokalisierte Einfachbindungen miteinander verknüpft. Einem diamagnetischen Ringstrom der Pyrrolringe könnte sich ein vom 12 π -Perimeter verursachter „paramagnetischer“ Ringstrom überlagern, wie das ähnlich beim Pyracylen diskutiert wurde^{6, 8)}.

Wir haben versucht, mit Hilfe substituierter 8b,8c-Diazapyracylene eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten herbeizuführen. Da antiaromatische π -Systeme erfahrungsgemäß ungewöhnlich starken Substituenteneinflüssen unterliegen^{9,14)}, erwarteten wir gleichzeitig Auskünfte über den Einfluß des 12 π -Perimeters auf die Eigenschaften der Verbindung **2**.

Synthesen

Eine Darstellung substituierter 8b,8c-Diazapyracylene auf dem schon früher beschriebenen Wege¹³⁾ haben wir nicht versucht, da bei der Synthese der erforderlichen substituierten Tetraketone **5** beträchtliche Schwierigkeiten zu erwarten waren.

Ausgehend vom 1-Aminopyrrol¹⁵⁾ erhielten wir mit Bernsteinsäureanhydrid 1-Succinimidopyrrol (**6**), welches mit stabilisierten Phosphoranen in der schon beschriebenen Weise¹⁶⁾ zu den 1,1'-Bipyrollen **7** umgesetzt werden konnte.

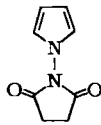
2,5-Bis(cyanmethyl)-1,1'-bipyrrrol (**7a**) konnte in Ether mit Salzsäure zum Hydrochlorid des 5-Amino-1-(cyanmethyl)-8a,8b-diaza-*as*-indacens (**9a**) cyclisiert werden. Aus dem Salz entsteht mit Natriumhydrogencarbonat die sehr oxidationsempfindliche freie Base **9b**, welche mit Acetanhydrid zum stabilen *N*-Acetylderivat **9c** reagiert. Eine erneute säurekatalysierte Cyclisierung von **9a** und **9c** gelang ebensowenig wie eine Vilsmeier-Reaktion an **9c**.

¹³⁾ W. W. Paudler und E. A. Stephan, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4468 (1970); B. L. Atwood, D. C. Hrmeir, C. Wong und W. W. Paudler, ebenda **96**, 6132 (1974).

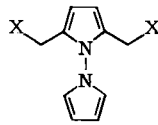
¹⁴⁾ Das zeigt besonders anschaulich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Racemisierung zu H/D-Austausch bei Cyclopropenen: R. Breslow, Pure Appl. Chem. **28**, 111 (1971).

¹⁵⁾ W. Flitsch, U. Krämer und H. Zimmermann, Chem. Ber. **102**, 3268 (1969).

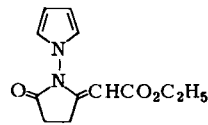
¹⁶⁾ W. Flitsch und S. Schindler, Synthesis **1975**, 685. Bei der Umsetzung von **6** mit (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran entsteht nebenher **8**. Mit (Cyanmethylen)triphenylphosphoran konnte kein Monoolefinierungsprodukt erhalten werden.



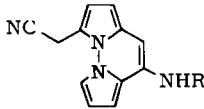
6



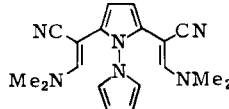
7a: X = CN
 b: X = CO₂C₂H₅



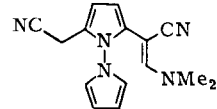
8



9a: R = H₂⁺Cl⁻
 b: R = H
 c: R = COCH₃

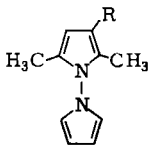


10

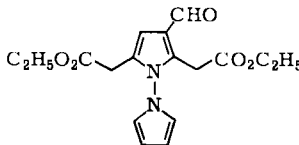


11

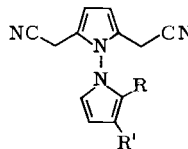
Mit Bis(dimethylamino)methoxymethan¹⁷⁾ reagiert 7a zu den Olefinen 10 und 11¹⁸⁾. Versuche zur Cyclisierung von 10 und 11, die wir photochemisch, säurekatalysiert und thermisch durchführten, führten nicht zum Ziel. Wir haben daraufhin die Vilsmeier-Reaktion substituierter 1,1'-Bipyrrole untersucht mit dem Ziel, an den Verbindungen 7 eine Formylierung in den α -Stellungen des unsubstituierten Pyrrolringes zu erreichen. Bei einer Abschätzung der Erfolgsaussichten der Reaktion sind sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse zu erwägen.



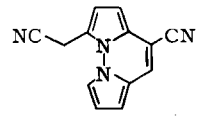
12a: R = H
 b: R = CHO



13



14a: R = CHO, R' = H
 b: R = H, R' = CHO



15

In 2,5-Dimethyl-1,1'-bipyrrol (12a) erhöhen die Methylgruppen die Nucleophilie in den benachbarten β -Stellungen und hindern gleichzeitig den α -Angriff am unsubstituierten Pyrrolring. Die Vilsmeier-Reaktion zum Aldehyd 12b überrascht daher nicht. Die Ester- bzw. Nitril-Gruppen der Bipyrrole 7 hingegen wirken dem induktiven Einfluß der Methylengruppen entgegen. Wie ein Vergleich der in Tab. 1 aufgeführten Aciditätskonstanten zeigt, ist zu erwarten, daß Estergruppen die Wirkung der Methylgruppen in etwa kompensieren, während die stärker elektronenziehende Nitrilgruppe¹⁹⁾ den Einfluß der Methylgruppe überspielt.

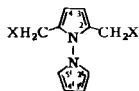
¹⁷⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, Chem. Ber. 97, 3397 (1964).

¹⁸⁾ Eine analoge Reaktion des Esters 7b gelang nicht.

¹⁹⁾ Als Maßzahlen sind hier die σ_1 -Werte der Taft-Gleichung geeignet: L. P. Hammett, Physikalische Organische Chemie, S. 374, Verlag Chemie, Weinheim 1973; C. D. Johnson, The Hammett Equation, Kap. 3.2, Cambridge Univers. Press, New York 1973.

Tab. 1. Aciditätskonstanten (pK_{Ac}) von Carbonsäuren RCO_2H ²⁰⁾

| R | H | CH ₃ | CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ | CH ₂ CN |
|-----------|------|-----------------|---|--------------------|
| pK_{Ac} | 3.75 | 4.73 | 3.35 | 2.45 |

Tab. 2. NMR-Spektren substituierter 1,1'-Bipyrrole; δ -Werte (ppm), in CDCl₃

| | X | Subst. | 3-H | 4-H | 2'-H | 3'-H | 4'-H | 5'-H - CH ₂ - |
|---------------------------|---|--------|--------|------|--------|--------|------|--------------------------|
| 7a | CN | — | 6.24 | 6.24 | 6.80 | 6.30 | 6.30 | 6.80 |
| 7b | CO ₂ C ₂ H ₅ | — | 5.94 | 5.94 | 6.67 | 6.06 | 6.06 | 6.67 |
| 12a ¹⁵⁾ | H | — | 5.65 | 5.65 | 6.60 | 6.16 | 6.16 | 6.60 |
| 12b | H | 3-CHO | [9.80] | 6.26 | 6.70 | 6.26 | 6.26 | 6.70 |
| 13 | CO ₂ C ₂ H ₅ | 3-CHO | [9.86] | 6.57 | 6.75 | 6.24 | 6.24 | 6.75 |
| 14a | CN | 2'-CHO | 6.30 | 6.30 | [9.56] | 7.30 | 6.50 | 7.30 |
| 14b | CN | 3'-CHO | 6.31 | 6.31 | 7.50 | [9.86] | 6.86 | 6.86 |

$J_{3',4'} = 4.0, J_{4',5'} = 3.0, J_{3',5'} = 1.6$ Hz
 $J_{2',4'} = 1.6, J_{2',5'} = 1.6$ Hz

Tab. 3. NMR-Spektren der 8b,8c-Diazapyracylene **2** und einiger Vergleichssubstanzen (δ -Werte in ppm)

| | R | R' | 1(2)-H | 3(4)-H | 5(6)-H | 7(8)-H | Solvens | |
|--|--------------------------|----|--------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|-------------------------|
| | 2a ¹³⁾ | H | H | 5.13 | 5.22 | 5.13 | 5.22 | CDCl ₃ |
| | 2b | CN | H | 5.33 | 6.18 ^{a)} | 5.52 | 6.18 ^{b)} | [D ₆]DMSO |
| | 2c | CN | CHO | 6.97 ^{c)} | 5.85 ^{a)} | 5.92 | 6.67 ^{b)} | [D ₆]DMSO |
| | 16 ¹³⁾ | — | — | 6.32 | 3.28 | 6.32 | 6.82 | CDCl ₃ |
| | 15 | — | — | 6.50 6.65 | 7.58 ^{a)} | 6.58 | 6.74 | [D ₆]Aceton |

$J = 4.5$ Hz

^{a)} 4-H. — ^{b)} 7-H. — ^{c)} 2-H, CHO = 9.65 ppm.

Entscheidend für den Ablauf der Vilsmeier-Formylierung am Esterderivat **7b** zum Aldehyd **13** ist daher eine sterische Hinderung des α -Angriffs; der verstärkte elektronische Einfluß der Cyanmethylengruppen des Nitrils **7a** hingegen ist Ursache für die Bildung

²⁰⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 53. Ausgabe, D-120, C. R. C.-Press, Cleveland, Ohio 1972/73. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. VI, S. 1131, Erg. III, Bd. III, S. 2109, 5. Aufl., Springer, Berlin 1936.

zweier Aldehyde, die die Formylgruppen im unsubstituierten Ring tragen. Die Strukturen **14a** und **b** folgen ebenso wie die der Aldehyde **12b** und **13** eindeutig aus den NMR-Spektren, die in Tab. 2 angegeben sind²¹⁾.

Aus **14a** kann 4-Cyan-1-(cyanmethyl)-8a,8b-diaza-*as*-indacen (**15**) mit Pyridin/Piperidin in 80proz. Ausbeute gewonnen werden. Mit dem Vilsmeier-Reagenz entsteht aus **15** ein Gemisch von Salzen, aus dem bei der Aufarbeitung mit NaHCO₃-Lösung die intensiv gefärbten Diazapyracylene **2b** und **c** gebildet werden. Nebenher entstehen formylierte Produkte, die wir nicht weiter untersuchten. Die Spektren der Verbindungen **2** und **15** sind in Tab. 3 mit denen der Vergleichssubstanz **16** zusammengefaßt.

Folgerungen

Da die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Cycl[3.3.3]azine **4** in überschaubarer Weise den Einfluß der 12 π -Elektronenperipherie widerspiegeln^{10, 11)}, sollte ein Vergleich mit den perimeteranalogen 8b,8c-Diazapyracylenen **2** Auskunft über die Bedeutung des Perimetermodells (Struktur **C**) für die Beschreibung der Verbindungen geben können.

Zunächst fällt auf, daß der Einfluß des „paramagnetischen Ringstroms“ auf die Protonen der Cycl[3.3.3]azine **4** wesentlich ausgeprägter ist²²⁾ als bei den 8b,8c-Diazapyracylenen **2**²³⁾. Bemerkenswert ist ferner, daß die paratropen Effekte in Pyracylenen **1**³⁾ und Diazapyracylenen **2** von gleicher Größe sind, obwohl **1** zu **2** nicht isokonjugiert ist. Ursache hierfür könnte der zumindest formal beiden Systemen gemeinsame 12 π -Elektronenperimeter sein.

Neben der Paratropie ist eine starke Beeinflussung der Lage der Protonenresonanzsignale der Cycl[3.3.3]azine **4** durch elektronenziehende Substituenten bemerkenswert. Die durch zwei (1- und 3-ständige) Estergruppen verursachte Änderung beträgt 2.5 bis 3.2 ppm^{10, 24)}.

Der Einfluß der Nitrilgruppen auf die Protonensignale der 8b,8c-Diazapyracylene **2** ist verglichen hiermit gering. Er beträgt für das benachbarte Proton etwa 1 ppm (Tab. 3) und entspricht damit dem Substituenteneinfluß einer Nitrilgruppe in einem Olefin²⁵⁾. Die Beeinflussung entfernter Protonen ist deutlich geringer (0.2–0.4 ppm).

Die Eigenschaften der 8b,8c-Diazapyracylene **2** sind am besten mit Strukturmodell **B** vereinbar. Der in summa geringe Ringstromeinfluß sowie die weitgehend auf die Teilsysteme beschränkten Substituenteneinflüsse lassen sich damit ebenso wie die Stabilität der Verbindungen **2** zwanglos interpretieren. Nebenher ist ein nach den oben erwähnten theoretischen Erwartungen geringer paratroper Einfluß des 12 π -Elektronenperimeters nachweisbar, der auch in der Ähnlichkeit der UV-Spektren der Cycl[4.3.2]azine²²⁾ und Diazapyracylene **2** seinen Ausdruck findet¹²⁾. Von Verbindungen der Struktur **A** und auch **C** sollte man hingegen ausgeprägte Substituenteneinflüsse erwarten. Von besonderer

²¹⁾ Ausführlich diskutiert in H. Lerner, Dissertation, Univ. Münster 1976.

²²⁾ Ringstromeinflüsse in Cycl[4.3.2]azinen sind denen in Cycl[3.3.3]azinen vergleichbar: W. Flitsch, A. Gurke und B. Mütter, Chem. Ber. **108**, 2969 (1975).

²³⁾ Die Verschiebungen der Ringprotonen von **4** sind die höchsten, die für olefinische Protonen beobachtet wurden: $\delta_{1,3} = 2.07$ ppm; $\delta_{2,5} = 3.65$ ppm¹⁰⁾.

²⁴⁾ Protonen, die Anisotropieeinflüssen der Estergruppen unterliegen, wurden nicht berücksichtigt.

²⁵⁾ $S(\delta)$ -Werte der CN-Gruppe in der Shoolerey-Gleichung tragen für benachbarte *cis*-ständige Protonen in Olefinen 0.78 ppm; für substituierte Benzole: $\sigma = 0.18$, $m = 0.11$, $p = 0.3$ ppm: H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 104, 105, Thieme, Stuttgart 1973.

Bedeutung ist hier das NMR-Spektrum des Aldehyds **2c**, welches zeigt, daß der Substituenteneinfluß der Aldehydgruppe nicht einmal zur Differenzierung der Signale der Protonen 5- und 6-H ausreicht, obwohl nach störungstheoretischen Überlegungen elektronenziehende Substituenten in diesen Positionen eine besonders starke chemische Verschiebung verursachen sollten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Messungen: HA 100 (Varian). – Massenspektren: SM 1 (Varian). – Chromatographie an Kieselgel 60 (Merck); Korngröße des feinen Kieselgels unter 0.063 mm. Das Rohprodukt wurde zur Chromatographie im Fließmittelgemisch gelöst.

1-(1-Pyrrolyl)-2,5-pyrrolidindion (6): 0.50 g 1-Aminopyrrol¹⁵⁾ und 0.60 g Bernsteinsäureanhydrid werden solange im Mörser zerrieben, bis ein trockenes Pulver entstanden ist. Dieses wird in 3 ml Acetanhydrid bis zur völligen Lösung auf dem Dampfbad erhitzt. Es wird i. Vak. eingedampft; der Rückstand erstarrt beim Anreiben. Aus Isopropylalkohol Ausb. 0.50 g (50%), Schmp. 95 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.85 (s, 4H), 5.33 (dd, 2H), 6.63 ppm (dd, 2H).

C₈H₈N₂O₂ (164.2) Ber. C 58.53 H 4.91 N 17.07 Gef. C 58.70 H 4.96 N 16.89

1,1'-Bipyrrol-2,5-diacetonitril (7a): 1.65 g **6** und 6.60 g (Cyanmethyl)triphenylphosphoran werden im geschlossenen Rohr unter Stickstoff 2 h auf 150 °C erhitzt. Anschließend wird zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxids fünfmal mit 20 ml Ether digeriert, die etherische Lösung über Aktivkohle gereinigt und i. Vak. eingedampft. Aus Isopropylalkohol Ausb. 1.20 g (57%), Schmp. 121 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.37 (s, 4H), 6.24 (s, 2H), 6.30 (dd, 2H), 6.80 ppm (dd, 2H).

C₁₂H₁₀N₄ (210.2) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65 Gef. C 68.74 H 4.67 N 27.04

Wittig-Olefinierung von 6: 3.28 g **6** werden mit 17.40 g (Ethoxycarbonylmethyl)triphenylphosphoran in einer Ampulle unter Stickstoff 3 h auf 150 °C erhitzt. Anschließend wird in 30 ml Benzol/Essigester (2:1) aufgenommen, vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid filtriert und an feinem Kieselgel chromatographiert.

Fraktion 1: 1,1'-Bipyrrol-2,5-diessigsäure-diethylester (7b): Ausb. 1.51 g (25%), Sdp. 150–155 °C/2 Torr. R_F = 0.89 in Benzol/Essigester (2:1). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (t, 6H), 3.21 (s, 4H), 4.00 (q, 4H), 5.94 (s, 2H), 6.06 (dd, 2H), 6.67 ppm (dd, 2H).

C₁₆H₂₀N₂O₄ (304.3) Ber. C 63.14 H 6.62 N 9.21 Gef. C 62.84 H 6.51 N 9.08

Fraktion 2: [5-Oxo-1-(1-pyrrolyl)-2-pyrrolidinyliden]essigsäure-ethylester (8): Ausb. 0.69 g (15%), Schmp. (aus Essigester/Petrolether) 107 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (t, 3H), 2.75 (m, 2H), 3.35 (m, 2H), 4.13 (q, 2H), 4.94 (s, 1H), 6.30 (dd, 2H), 6.33 ppm (dd, 2H).

C₁₂H₁₄N₂O₃ (234.25) Ber. C 61.52 H 6.01 N 11.96 Gef. C 61.28 H 5.97 N 11.74

5-Amino-8a,8b-diaza-as-indacen-1-acetonitril-hydrochlorid (9a): 0.36 g **7a** werden in 5 ml absol. Ether suspendiert. Anschließend wird bei 0 °C 30 min HCl-Gas eingeleitet. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol/Ether umkristallisiert. Ausb. 0.34 g (44%), Schmp. 230 °C (Zers.).

[C₁₂H₁₁N₄]Cl (246.7) Ber. C 58.43 H 4.49 N 22.71 Gef. C 58.10 H 4.80 N 21.96

Wird **9a** in Wasser mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der an der Luft sofort in ein schwarzes teerartiges Produkt übergeht.

5-(Acetylamino)-8a,8b-diaza-as-indacen-1-carbonitril (9c): Die Suspension von 0.60 g **9a** in 10 ml Acetanhydrid wird bei 60°C mit 0.3 ml Pyridin versetzt. Man erhitzt 5 min auf dem Dampfbad, filtriert und kristallisiert den Rückstand aus Aceton/Wasser. Ausb. 0.40 g (65%), Schmp. 241°C (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_4O$ (252.3) Ber. C 66.65 H 4.79 N 22.21 Gef. C 66.85 H 4.75 N 22.18

Aus Umsetzungen von **9c** mit HCl in Ether bzw. in konz. Schwefelsäure wurde die Ausgangs-
verbindung in hohen Ausbeuten zurückerhalten.

Umsetzung von 7a mit Bis(dimethylamino)methoxymethan: 4.2 g **7a** werden mit 7.8 g Bis(dimethylamino)methoxymethan¹⁷⁾ in einer Ampulle unter Stickstoff 2 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Ampulle geöffnet (Vorsicht: Überdruck!). Es wird in 40 ml Benzol/Essigester (1:1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert.

Fraktion 1: α -(Dimethylaminomethylen)-1,1'-bipyrrrol-2,5-diacetonitril (11): Ausb. 0.96 g (18%), Schmp. (aus Isopropylalkohol) 95°C. R_F in Essigester/Benzol (1:1) = 0.82. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.73 (s, 1 H), 2.98 (s, 5 H), 3.37 (s, 2 H), 5.59–6.20 (m, 3 H), 6.26 (dd, 2 H), 6.76 ppm (dd, 2 H). — Massenspektrum: m/e = 265 (M⁺, 100%), 199 (20), 197 (16), 182 (13), 159 (31), 157 (59).

$C_{15}H_{15}N_5$ (265.3) Ber. C 67.90 H 5.70 N 26.40 Gef. C 68.35 H 5.77 N 26.12

Fraktion 2: α,α' -Bis(dimethylaminomethylen)-1,1'-bipyrrrol-2,5-diacetonitril (10): Ausb. 2.69 g (40.5%), Schmp. (aus Isopropylalkohol) 183°C, R_F = 0.65. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.72 (s, 2 H), 2.98 (s, 10 H), 6.00 (m, 4 H), 6.21 (dd, 2 H), 6.76 ppm (dd, 2 H). — Massenspektrum: m/e = 320 (M⁺, 88%), 254 (100), 211 (16), 134 (41), 119 (30).

$C_{18}H_{20}N_6$ (320.4) Ber. C 67.47 H 6.29 N 26.23 Gef. C 67.43 H 6.22 N 26.17

2,5-Dimethyl-1,1'-bipyrrrol-3-carbaldehyd (12b): Man bereitet zunächst in der üblichen Weise ein Vilsmeier-Reagenz aus 0.62 g Phosphorylchlorid und 0.35 g Dimethylformamid in 5 ml Methylenchlorid. Anschließend versetzt man unter Rühren und Eiskühlung mit einer Lösung von 0.70 g **12a**¹⁵⁾ in 3 ml Methylenchlorid, erwärmt 15 min auf dem Dampfbad, läßt abkühlen und gießt portionsweise unter Rühren in eine Suspension von Natriumcarbonat in Eiswasser. Die wäßrige Phase wird mit Chloroform ausgeschüttelt; die organischen Phasen werden eingedampft. Der Rückstand wird in Benzol/Ether (3:2) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Ausb. 0.55 g (67%), Schmp. (aus Essigester/Benzin) 147–150°C. — ¹H-NMR: δ = 2.02 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 6.26 (m, 3 H), 6.70 (t, 2 H), 9.8 ppm (s, 1 H).

$C_{11}H_{12}N_2O$ (188.2) Ber. C 70.18 H 6.43 N 14.88 Gef. C 69.93 H 6.46 N 14.75

3-Formyl-1,1'-bipyrrrol-2,5-diessigsäure-diethylester (13): 7.6 g **7b** werden in Dimethylformamid in der schon beschriebenen Weise mit dem Vilsmeier-Reagenz umgesetzt. Zersetzt wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Anschließend wird viermal mit 20 ml Essigester ausgeschüttelt, getrocknet und in Essigester an Kieselgel chromatographiert. Ausb. 3.7 g (41%), Schmp. 49°C (nach Trocknen auf dem Tonteller). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (t, 6 H), 3.33 (s, 2 H), 3.66 (s, 2 H), 4.10 (q, 4 H), 6.24 (t, 2 H), 6.57 (s, 1 H), 6.75 (t, 2 H), 9.86 ppm (s, 1 H).

$C_{17}H_{20}N_2O_5$ (360.4) Ber. C 56.66 H 5.59 N 15.55 Gef. C 56.55 H 5.48 N 15.32

Vilsmeier-Reaktion von 7a: 6.3 g **7a** werden wie bei Verbindung **13** mit dem Vilsmeier-Reagenz umgesetzt und 2 h auf 110–120°C erhitzt. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet, in Essigester aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Man chromatographiert in Benzol/Essigester (1:1) an feinem Kieselgel und erhält die folgenden Fraktionen.

Fraktion 1: Ausgangsprodukt (10%), R_F = 0.87 in Essigester/Benzol (1:1).

Fraktion 2: 2'-Formyl-1,1'-bipyrrrol-2,5-diacetonitril (14a): Ausb. 0.82 g (11%), Schmp. (aus Isopropylalkohol) 98°C, R_F = 0.52. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.32 (s, 2 H), 3.39 (s, 2 H), 6.30 (s,

2H), 6.50 (dd, 1H), 7.30 (m, 2H), 9.56 ppm (s, 1H). — Massenspektrum: $m/e = 238$ (M^+ , 100%), 198 (6), 144 (95), 117 (33), 95 (58), 94 (94), 93 (40), 78 (21), 67 (63).

$C_{13}H_{10}N_4O$ (238.3) Ber. C 65.53 H 4.23 N 23.52 Gef. C 65.28 H 4.15 N 23.19

Fraktion 3: 3'-Formyl-1,1'-bipyrrol-2,5-diacetonitril (14b): Ausb. 1.1 g (15%), Schmp. (aus Isopropylalkohol) 113°C, $R_F = 0.48$. — 1H -NMR ($[CDCl_3]$): $\delta = 3.34$ (s, 4H), 6.31 (s, 2H), 6.86 (dd, 2H), 7.50 (dd, 1H), 9.86 ppm (s, 1H).

$C_{13}H_{10}N_4O$ (238.2) Ber. C 65.53 H 4.23 N 23.52 Gef. C 65.02 H 4.31 N 23.17

4-Cyan-8a,8b-diaza-as-indacen-1-acetonitril (15): 0.75 g **14a** werden in 20 ml Pyridin mit 1 ml Piperidin bis zur leichten Braunfärbung auf dem Dampfbad erwärmt. Anschließend wird zur Trockene eingedampft, in Benzol/Essigester (1:1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Ausb. 0.55 g (80%), Schmp. (aus Aceton) 205°C. — 1H -NMR ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 4.83$ (s, 2H), 6.50 (d, 1H, $J = 4.5$ Hz), 6.65 (d, 1H, $J = 4.5$ Hz), 6.65 (2dd, 2H), 7.58 (s, 1H), 8.25 ppm (dd, 1H). — Massenspektrum: $m/e = 221$ ($M^+ + 1$, 100%), 220 (M^+ , 82), 194 (46), 193 (52), 180 (74), 153 (16), 88 (10), 76 (13).

$C_{13}H_8N_4$ (220.2) Ber. C 70.89 H 3.66 N 25.44 Gef. C 70.85 H 3.66 N 25.03

Vilsmeier-Reaktion von 15: Man bereitet in der üblichen Weise das Vilsmeier-Reagenz aus 1.2 g $POCl_3$ und 0.6 g Dimethylformamid. Anschließend tropft man eine Lösung von 0.5 g **15** in 3 ml Dimethylformamid unter Rühren und Eiskühlung zu. Nun wird im Ölbad auf 80°C erhitzt. Nach wenigen min erkennt man eine intensive Rotfärbung. Man läßt bis zur leichten Braunfärbung (etwa 20 min) rühren (Magnetrührer) und gießt anschließend auf eine Suspension von 20 g Natriumcarbonat in 100 ml Eiswasser. Die Lösung färbt sich sofort intensiv blaugrün. Es scheidet sich ein Feststoff ab. Man erhitzt 5 min auf dem Dampfbad, filtriert und schüttelt die Restlösung viermal mit je 30 ml Essigester aus. Organische Phase und Feststoff werden vereint, zur Trockene eingedampft und mit Essigester an Kieselgel chromatographiert.

Fraktion 1: 8b,8c-Diazacyclopent[fg]acenaphthylen-3,8-dicarbonitril (8b,8c-Diazapyracylen-3,8-dicarbonitril) (2b): Ausb. 23 mg (4.6%), grünschwarze Blättchen oder Nadeln, Schmp. (aus Essigester) 297°C (Zers.). — 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 5.33$ (s, 2H), 5.52 (s, 2H), 6.18 ppm (s, 2H). — Massenspektrum: $m/e = 230$ (M^+ , 100%), 204 (11), 203 (10), 202 (13), 177 (9), 149 (7), 115 (12).

$C_{14}H_6N_4$ (230.2) Ber. C 73.03 H 2.63 N 24.34 Gef. C 72.68 H 2.60 N 24.28

Fraktion 2: 1-Formyl-8b,8c-diazacyclopent[fg]acenaphthylen-3,8-dicarbonitril (1-Formyl-8b,8c-diazapyracylen-3,8-dicarbonitril) (2c): Ausb. 42 mg (14%), grünschwarze, feine Nadeln, Schmp. (aus Essigester/Ethanol) 301°C (Zers.). — 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 5.85$ (s, 1H), 5.92 (s, 2H), 6.67 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 9.65 ppm (s, 1H). — Massenspektrum: $m/e = 258$ (M^+ , 100%), 257 (20), 230 (46), 229 (45), 204 (12), 203 (21), 202 (26), 178 (12), 177 (13), 100 (13), 99 (12), 95 (14), 94 (15).

$C_{15}H_6N_4O$ (258.2) Ber. C 69.76 H 2.34 N 21.70 Gef. C 69.43 H 2.54 N 21.61

[468/76]