

Zur Chemie hydrazinüberbrückter [14]Annulene¹⁾

Wilhelm Flitsch* und Wolfgang Schulten

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

Eingegangen am 20. Juni 1980

Ausgehend von [1,1'-Bipyrrol]-2,2'-dicarbaldehyd (**6b**) wird über eine Knoevenagel-Kondensation (zu **7b**) und Cyclisierung in siedendem Bortrifluorid-Ether 4,9-Diphenyl-10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,k*]heptalen-3,8-dion (**4**) erhalten. Das IR-Spektrum deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen und dem restlichen π -System (**4a**). Die Synthese des 4,5,9,10-Tetrahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,k*]heptalen-3,8-dions (**3**) gelang aus **6b** durch Kondensation zu **7e**, Reduktion mit DIBAH zu **10** und anschließende Cyclisierung und Decarboxylierung. Behandlung von **7a** und **b** mit DIBAH führte zu den instabilen Dialdehyden **8** und **9**.

Hydrazino-bridged [14]Annulenes¹⁾

Starting with [1,1'-bipyrrole]-2,2'-dicarbaldehyde (**6b**), 4,9-diphenyl-10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,k*]heptalene-3,8-dione (**4**) has been obtained by Knoevenagel-condensation (to give **7b**) and cyclization in boiling boron trifluoride-ether. A strong interaction between the carbonyl groups and the rest of the π -system is indicated by the IR spectrum (**4a**). The synthesis of 4,5,9,10-tetrahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[*ef,k*]heptalene-3,8-dione (**3**) has been achieved from **6b** by condensation to **7e**, reduction to **10** using DIBAH as well as cyclization and decarboxylation. Treatment of **7a** and **b** with DIBAH leads to the unstable dialdehydes **8** and **9**, respectively.

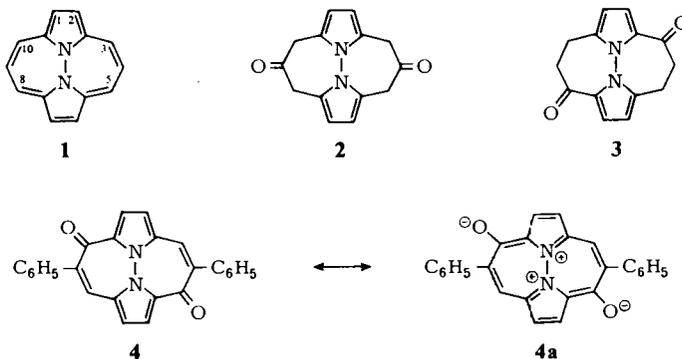
HMO-Rechnungen an 10b,10c-Diazadicyclopenta[*ef,k*]heptalen (**1**) ergeben, daß eine Lösung der inneren NN-Bindung sowie eine Erhöhung der Elektronegativität in den Positionen 3, 5, 8 und 10 zu einer Stabilisierung des π -Systems führen sollte. Über die Eigenschaften der Stammverbindung geben sie, wie auch wahrscheinlich verfeinerte Rechnungen, keine verlässlichen Aussagen, da der Energieunterschied der Frontorbitale sehr gering ist^{2b)}.

Die destabilisierende Wirkung der NN-Bindung konnten wir vor einiger Zeit experimentell nachweisen²⁾, für eine Stabilisierung des π -Systems durch elektronenanziehende Gruppen in den aktivierten Positionen finden sich deutliche Hinweise³⁾.

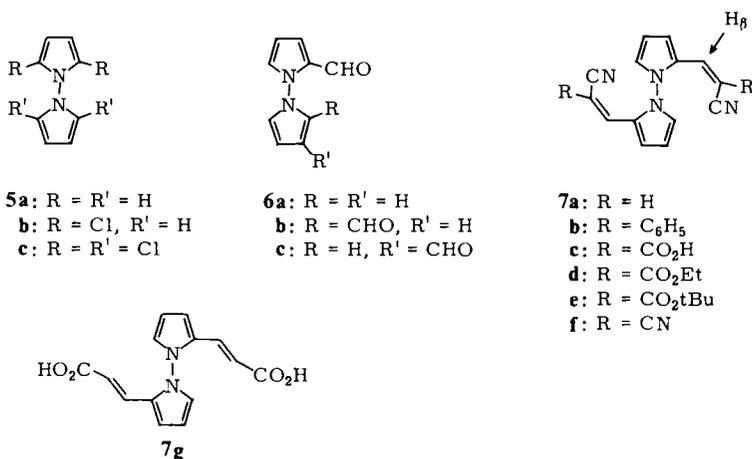
Es gilt nun, diese Hinweise durch Untersuchungen an 10b,10c-Diazadicyclopenta[*ef,k*]heptalenen zu sichern, die lediglich elektronenziehende Substituenten in den aktivierten Positionen enthalten. Ferner stellt sich die Aufgabe, die Stammverbindung **1** darzustellen, ihre Eigenschaften zu untersuchen und zum MO-Bild zu korrelieren.

Die bisher durchgeführten Synthesen verliefen über das Diketon **2**²⁾. Dabei zeigte sich, daß diese Verbindung für die nun vorgesehenen Synthesen wenig geeignet ist. Wir haben daher das Isomere **3** angestrebt, in dem die Position der Carbonylgruppen durch Stabilisierung der Pyrrolringe die nachfolgenden Reaktionen wesentlich erleichtern und gleichzeitig eine Funktionalisierung an den gewünschten Orten gestatten sollte.

Gleichzeitig mit der Synthese des Diketons **3** berichten wir hier über Darstellung und Eigenschaften der topologisch äquivalenten durchkonjugierten Verbindung **4**, die erster Repräsentant eines neuen π -Systems ist.



Ausgangspunkt für beide Synthesen ist 1,1'-Bipyrrol (**5a**)⁴⁾. Im Experimententeil findet sich eine modifizierte Vorschrift, welche zu höheren Ausbeuten führt und gleichzeitig eine einfache Abtrennung des bei der Reduktion von 2,5-Dichlor-1,1'-bipyrrol (**5b**) anfallenden Tributylzinnchlorids gestattet.



Versuche, **5a** nicht über das aufwendige 1-Aminopyrrol⁵⁾ zu erhalten, verliefen wenig erfolgreich. Eine Umsetzung von *N,N'*-Bisuccinimidyl⁶⁾ mit Brenzcatechylphosphortrichlorid⁷⁾ ergab 2,2',5,5'-Tetrachlor-1,1'-bipyrrol (**5c**) mit 7.5% Ausbeute. Die Reduktion von **5c** mit Tributylzinnhydrid führte, wie dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden konnte, zu einem Gemisch von **5a** – **c** und zwei weiteren Produkten, welche eine positive Ehrlich-Reaktion zeigten. Die Ausbeuten an **5a** waren unter den verschiedenen Bedingungen sehr gering¹⁾.

Die Formylierung von **5a** zu [1,1'-Bipyrrol]-2,2'-dicarbaldehyd (**6b**)⁴⁾ wurde ausführlicher studiert. Neben **6b** (74% gegenüber 56%⁴⁾) konnten das sehr instabile **6a** (9.9%) sowie **6c** (5.6%) erhalten werden.

Die Konstitution von **6a** und **c** folgt aus den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1). Der Einfluß der Formylgruppen auf die chemischen Verschiebungen kernständiger Protonen entspricht den Erwartungen^{8a)}. Die Zuordnung der Signale wurde in einigen Fällen

durch Ermittlung der Kopplungskonstanten bestätigt¹⁾. **6a** konnte wegen seiner Instabilität nicht analysenrein erhalten werden.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der 1,1'-Bipyrrole **5a** und **6**. δ -Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard. Angegeben sind lediglich Signale für kernständige Protonen

	2-H	3-H	4-H	5-H	2'-H	3'-H	4'-H	5'-H	Solvens
5a	6.64	6.00	6.00	6.64	6.64	6.00	6.00	6.64	CS ₂
6a	—	6.82	6.22	7.02	6.8	6.14	6.14	6.8	CS ₂
6b	—	7.1	6.37	7.1	—	7.1	6.37	7.1	CDCl ₃
6c	—	7.02	6.37	6.86	7.48	—	6.70	7.14	CDCl ₃

Der Angriff des Vilsmeier-Reagenzes an **5a** erfolgt zunächst, wie auch bei anderen Pyrrolen^{8b,9,10}, in α -Stellung. Die erste Formylgruppe lenkt die folgende Substitution in den zweiten Ring: α - und β -Angriff sind nun etwa gleichberechtigt. Unsere Versuche zeigen, zusammen mit schon früher durchgeführten¹¹⁾, daß das ungewöhnliche α/β -Verhältnis in der Hauptsache auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist.

Aus **6b** wurden die Bisvinyl-bipyrrole **7b – g** durch Kondensationsreaktionen in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten. **7a** entstand sowohl durch Wittig-Olefinierung von **6b** als auch durch thermische Decarboxylierung von **7c**. In beiden Fällen entsteht ein Isomerengemisch, aus dem (*E,E*)-**7a** rein erhalten werden kann. Die Konfiguration von (*E,E*)-**7a** folgt aus der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen. Im restlichen Isomerengemisch konnten ¹H-NMR-spektroskopisch neben *E*-konfigurierten auch *Z*-konfigurierte Doppelbindungen nachgewiesen werden.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen der Protonen H _{β} von 3-(2-Pyrrolyl)acrylsäure-Derivaten. δ -Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard



	(<i>E,E</i>)- 7a	(<i>Z</i>)- 7a *	7b	7c	7d	7e	7f	7g
X	CN	H	Ph	CO ₂ H	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ tBu	CN	CO ₂ H
Y	H	CN	CN	CN	CN	CN	CN	H
δ (ppm)	6.69(d)	6.13(d)	6.52(m)	7.07(s)	7.20(s)	7.03(s)	6.95(s)	6.88(d)
³ J(Hz)	16.8	12.0	—	—	—	—	—	16.5
	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃	[D ₆]DMSO	CDCl ₃	CDCl ₃	CD ₃ CN	[D ₆]DMSO
			Lit. ¹²⁾	Lit. ¹²⁾		Lit. ¹²⁾	Lit. ¹²⁾	
X		CO ₂ Et	H	CO ₂ Et	Ph	Ph	CO ₂ Et	
Y		H	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Et	CO ₂ Et	
δ (ppm)		7.58 (d)	6.68 (d)	7.55 (s)	6.75 (s)	6.75 (s)	6.75 (s)	
³ J(Hz)		16.0	12.5	—	—	—	—	
		CS ₂	CS ₂	CS ₂	CS ₂	CS ₂	CS ₂	

* Dem Isomerengemisch, welches nach der Abtrennung von reinem (*E,E*)-**7a** erhalten wurde, entnommen.

Für eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Konfigurationsbestimmung der Verbindungen **7b–e** steht lediglich das den Pyrrol-Ringen benachbarte olefinische Proton H_β zur Verfügung. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen früher untersuchter 3-(2-Pyrrolyl)acrylsäureester¹²⁾ (s. Tab. 2) ergibt, daß δH_β im *E*-Isomeren bei um 0.6–0.8 ppm tieferem Feld liegt als im *Z*-Isomeren. Der Einfluß von Ester- und Nitril-Gruppe auf die chemische Verschiebung von H_β ist, wie ein Vergleich von **7f** mit **7d/7e** zeigt, gleichsinnig und von gleicher Größenordnung. Daher ist δH_β selbst bezüglich der Konfiguration von **7c–e** wenig aussagekräftig. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der früher untersuchten 3-(2-Pyrrolyl)acrylsäureester¹²⁾ mit den Verbindungen **7** ist ebenfalls nicht ohne Risiko. Den Spektren der Pyrrolylacrylsäureester kann man entnehmen, daß ein Ersatz des zur Estergruppe α -ständigen Protons durch eine Phenylgruppe praktisch ohne Einfluß auf δH_β ist. Angewendet auf die Bipyrole **7a** und **b** würde das bedeuten, daß die Doppelbindungen in **7b** *Z*-konfiguriert sind. Wir werden jedoch weiter unten zeigen, daß aus chemischen Gründen für **7b** eine *E,E*-Konfiguration wahrscheinlicher ist.

Da die Verbindungen **7b–e** nur ein Signal für das Proton H_β zeigen, folgt, daß in ihnen beide Doppelbindungen gleich konfiguriert sind. Für **7c–e** ist ferner die gleiche Konfiguration wahrscheinlich, da sich die chemischen Verschiebungen für das Proton H_β nur sehr wenig unterscheiden.

Bei den von uns verwendeten Kondensationsreaktionen werden im allgemeinen die thermodynamisch stabileren Isomeren gebildet¹³⁾. Man kann daher annehmen, daß in den Isomeren **7b–e** die Nitrilgruppe als Substituent mit dem geringsten Raumbedarf *Z*-ständig zum Pyrrolring angeordnet ist.

Aus sterischen Gründen schien daher die Hoffnung auf eine intramolekulare Cyclisierung vom Houben-Hoesch-Typ¹⁴⁾ nicht unbegründet. Trotz vieler Versuche gelang diese Reaktion lediglich an der Verbindung **7b** unter sehr speziellen Bedingungen: 15 Minuten Erhitzen in siedendem Bortrifluorid-Ether und anschließende Zersetzung des Reaktionsgemisches mit sehr verdünntem Ammoniak ergab **4** in 15proz. Ausbeute. Die Cyclisierung ist als Konfigurationsbeweis für **7b** schlüssig, wenn ihr nicht eine *E/Z*-Isomerisierung durch das Solvens Bortrifluorid-Ether vorgeschaltet ist. Die leuchtendrote stabile Verbindung zeigt bei 1600 cm^{-1} eine erstaunlich niedrig liegende ν_{CO} -Bande, die auf eine intensive Wechselwirkung der Carbonylgruppen mit dem π -System – etwa im Sinne einer Beteiligung der Grenzstruktur **4a** – schließen läßt.

Ursache für das Scheitern der übrigen Cyclisierungsversuche an den Dinitrilen **7** mag neben den bekannten Schwierigkeiten bei der intramolekularen Houben-Hoesch-Cyclisierung an Pyrrolen¹⁵⁾ eine Desaktivierung der Pyrrolringe durch die vinylogenen elektronenziehenden Gruppen sein.

Wir haben daher eine Reduktion der Vinyl-Doppelbindungen der Verbindungen **7** durch DIBAH (Diisobutylaluminiumhydrid)¹⁶⁾ angestrebt. Eine Reduktion polarisierter Doppelbindungen war schon früher beobachtet worden¹⁷⁾, gleichzeitig mußte jedoch mit einer Reduktion des Nitrils zum Aldehyd gerechnet werden¹⁸⁾.

Wir haben beide Reaktionsweisen beobachtet: Die Umsetzung der Nitrile **7a** und **b** bei -12°C führte zu den Aldehyden **8** (44%) und **9** (29%). Bemerkenswerterweise entstand bei der Reduktion eines Isomerengemisches von **7a** ausschließlich das (*E,E*)-**8**, dessen Konfiguration aus den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen folgt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist **9** als Isomerengemisch aus, welches wir nicht genauer untersucht haben. **8** und **9** konnten wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhal-

Fraktion I: Tri-n-butylzinnhydrid, $R_F = 0.9$.

Fraktion II: 2,5-Dichlor-1,1'-bipyrrrol (**5b**), $R_F = 0.45$ (Ehrlich-Reaktion rot), Ausb. 0.10 g (5.0%); die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.⁴⁾ beschriebenen.

Fraktion III: 2-Chlor-1,1'-bipyrrrol, $R_F = 0.39$ (Ehrlich-Reaktion rot), Ausb. 0.57 g (34%); die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.⁴⁾ beschriebenen.

Danach wird die Säule mit Chloroform eluiert und das Eluat unter Verwendung einer wirksamen Kolonne eingengt, wobei das Chloroform vollständig verdampft. Durch Ausfrieren aus der verbleibenden Benzinlösung erhält man:

Fraktion IV: **5a**, $R_F = 0.25$ (Ehrlich-Reaktion violett), Ausb. 0.53 g (40%), Schmp. 57 °C (sublimiert); die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.⁴⁾ beschriebenen.

2,2',5,5'-Tetrachlor-1,1'-bipyrrrol (**5c**): 2.80 g (17.1 mmol) *N,N'*-Bisuccinimidyl¹¹⁾ werden mit 14.5 g (59.1 mmol) Brenzcatechylphosphortrichlorid⁷⁾ vermischt und auf 175 °C erhitzt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen versetzt man unter Eiskühlung mit Eis/Natriumcarbonatlösung und extrahiert mit Chloroform. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt an Kieselgel mit Chloroform. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wird das rötliche Rohprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 345 mg (7.5%), Schmp. 58 °C, Sdp. 120 °C/3 Torr, $R_F = 0.95$. – IR (KBr): 3120, 1540, 1450, 1320, 1190, 1020, 920, 750 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CS₂): $\delta = 6.10$ (s, 4H, Pyrrol). – MS (70 eV): $m/e = 274$ (3%), 272 (16), 270 (29), 268 (21, M⁺), 136 (67), 134 (100), 64 (54).

C₈H₄C₄N₂ (270.0) Ber. C 35.59 H 1.49 N 10.38 Gef. C 35.55 H 1.42 N 10.36

Umsetzung von **5a** nach Vilsmeier: Eine in der üblichen Weise aus 2.95 ml (2.77 g) (37.9 mmol) Dimethylformamid und 3.47 ml (5.80 g) (37.9 mmol) Phosphoroxychlorid dargestellte Lösung des Vilsmeier-Komplexes¹⁾ in 8 ml absol. Ethylenchlorid wird unter Eiskühlung zügig zu einer Lösung von 500 mg (3.78 mmol) **5a** in 7 ml absol. Ethylenchlorid getropft. Daraufhin wird 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen erwärmt man mit einem Überschuß an gesättigter Natriumacetatlösung 15 min auf dem Dampfbad. Dann wird die organische Phase abgetrennt und die wäßr. Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Trennung des Produktgemisches erfolgt an Kieselgel mit Benzin/Essigester (1 : 1).

Fraktion I: [1,1'-Bipyrrrol]-2-carbaldehyd (**6a**), Ausb. 0.060 g (9.9%) leicht zersetzliches Öl, $R_F = 0.64$ (Ehrlich-Reaktion violettrot). – IR (KBr): 3130, 2820, 1670 (CO), 1540, 1460, 1430, 1400, 1360, 1260, 1180, 1075, 1065, 1035, 1010, 770, 720 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 161$ (3%), 160 (50, M⁺), 132 (35), 104 (7), 94 (100), 67 (57).

Fraktion II: [1,1'-Bipyrrrol]-2,2'-dicarbaldehyd (**6b**), Ausb. 0.530 g (74%), Schmp. 165 °C (i. Vak. sublimiert), $R_F = 0.39$; die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.⁴⁾ beschriebenen.

Fraktion III: 1,1'-Bipyrrrol]-2,3'-dicarbaldehyd (**6c**), Ausb. 0.040 g (5.6%), Schmp. 143 °C (i. Vak. sublimiert), $R_F = 0.28$. – IR (KBr): 3160, 3140, 3100, 2840, 2820, 2760, 2720, 1675 (3'-CHO), 1650 (2-CHO), 1535, 1460, 1430, 1400, 1335, 1320, 1270, 1240, 1145, 1075, 1035, 820, 745 cm^{-1} .

C₁₀H₈N₂O₂ (188.2) Ber. C 63.82 H 4.29 N 14.89 Gef. C 63.46 H 4.22 N 14.82

2,2'-Bis(2-cyanvinyl)-1,1'-bipyrrrol (**7a**)

a) 240 mg (0.75 mmol) **7c** werden in 1 ml Chinolin mit 10 mg Kupfer(II)-sulfat auf 160 °C erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen versetzt man mit verd. Salzsäure und extrahiert mit Chloroform. Dann wird i. Vak. eingedampft und das Produktgemisch an Kieselgel mit Benzin/Essigester (2 : 1) getrennt.

Fraktion I: (*Z,Z*)-**7a**, Ausb. 65 mg (37%), Schmp. 140 °C (aus Benzin), $R_F = 0.50$ (Ehrlich-Reaktion grauviolett). – IR (KBr): 3120, 3070, 2960, 2920, 2210 (CN), 1600 (C=C olefin.), 1450, 1385, 1260, 1175, 1050, 720 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 235$ (13%), 234 (100, M^+), 206 (30), 194 (70), 155 (25), 117 (15), 90 (70).

$C_{14}H_{10}N_4$ (234.3) Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92 Gef. C 71.51 H 4.37 N 23.37

Fraktion II: Isomergemisch von **7a**, Ausb. 70 mg Öl (40%), $R_F = 0.36$ (Ehrlich-Reaktion violett). – IR (KBr): übereinstimmend mit dem von **7a** bis auf 2215/2210 (*Z*-CN und *E*-CN), 1600 (verbreiterte Bande), 950 cm^{-1} . – MS: übereinstimmend mit dem von **7a**.

b) 200 mg (1.06 mmol) **6b** werden mit 700 mg (2.32 mmol) (Cyanmethyl)triphenylphosphoran gemörsert und in einer verschlossenen Ampulle unter Stickstoff 2.5 h auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Benzin/Essigester (2:1) aufgenommen und die Hauptmenge des entstandenen Triphenylphosphanoxids abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und das Produkt an Kieselgel mit Benzin/Essigester (2:1) gereinigt. Ausb. 31 mg Öl (12.5%), $R_F = 0.36$ (Ehrlich-Reaktion violett). – IR (KBr): übereinstimmend mit dem des Isomergemisches von **7a**.

2,2'-Bis(2-cyan-2-phenylvinyl)-1,1'-bipyrrol (**7b**): Zur Suspension von 400 mg (2.13 mmol) **6b** in 10 ml Methanol gibt man bei Raumtemp. 2.6 ml 15proz. Kalilauge und 540 mg (4.62 mmol) Phenylacetonitril, rührt 4.5 h bei Raumtemp., verdünnt dann mit Wasser, saugt den gelben Niederschlag ab, wäscht zweimal mit eiskaltem Methanol nach und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 785 mg (96%), Schmp. 195 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3115, 2915 (CN), 1602 (Phenyl), 1590 (C=C olefin.), 1441, 1040, 760, 730, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.56$ (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.40–7.24 (m, 10H, Phenyl), 7.10 (dd, $J_1 = 3.0$, $J_2 = 2.0$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.56–6.42 (m, 2H, Pyrrol und 2H, olefin.). – MS (70 eV): $m/e = 387$ (42%), 386 (100, M^+), 309 (5), 270 (3), 258 (1), 232 (2), 193 (72), 192 (72), 166 (25), 150 (10), 149 (10).

$C_{26}H_{18}N_4$ (386.5) Ber. C 80.81 H 4.69 N 14.50 Gef. C 80.51 H 4.71 N 14.56

2,2'-Bis(2-carboxy-2-cyanvinyl)-1,1'-bipyrrol (**7c**): 400 mg (2.13 mmol) **6b** werden mit 425 mg (5.00 mmol) Cyanessigsäure in 6 ml Pyridin 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis/verd. Salzsäure, saugt ab und kristallisiert aus Wasser um. Ausb. 420 mg (61%), Schmp. 284 °C (aus Wasser).

IR (KBr): 3440, 3100, 2210 (CN), 1690 (Säure-CO), 1585 (C=C olefin.), 1435, 1400 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.95$ (dd, $J_1 = 2.8$, $J_2 = 1.1$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.63 (dd, $J_1 = 5.0$, $J_2 = 1.1$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.07 (s, 2H, olefin.), 6.72 (dd, $J_1 = 5.0$, $J_2 = 2.8$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.50–5.70 (m, Säure-H). – MS (70 eV): $m/e = 323$ (16%), 322 (79, M^+), 305 (4), 278 (59), 259 (54), 233 (100), 206 (37), 194 (68).

$C_{16}H_{10}N_4O_4$ (322.3) Ber. C 59.63 H 3.13 N 17.38 Gef. C 59.76 H 3.48 N 17.26

2,2'-Bis[2-cyan-2-(ethoxycarbonyl)vinyl]-1,1'-bipyrrol (**7d**): 300 mg (1.60 mmol) **6b**, 370 mg (3.27 mmol) Cyanessigsäure-ethylester und katalytische Mengen Eisessig und Ammoniumacetat werden in 6 ml Benzol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, mit eiskaltem Methanol aufgenommen und der Niederschlag abgesaugt. Man wäscht mit eiskaltem Methanol und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 330 mg (55%), Schmp. 130 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3100, 2200 (CN), 1710 (Ester-CO), 1585 (C=C olefin.), 1240 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.79$ (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.36–7.24 (m, 2H, Pyrrol), 7.20 (s, 2H, olefin.), 6.62 (dd, $J_1 = 4.2$, $J_2 = 3.0$ Hz, 2H, Pyrrol), 4.27 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, Methylen), 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, Methyl). – MS (70 eV): $m/e = 379$ (7%), 378 (29, M^+), 351 (1), 333 (12), 305 (100), 287 (3), 277 (21), 259 (87), 231 (34), 204 (14), 144 (20).

$C_{20}H_{18}N_4O_4$ (378.4) Ber. C 63.48 H 4.80 N 14.81 Gef. C 63.64 H 4.81 N 14.81

2,2'-Bis[2-(tert-butoxycarbonyl)-2-cyanvinyl]-1,1'-bipyrrrol (7e): 600 mg (3.19 mmol) **6b** werden mit 1.13 g (8.01 mmol) Cyanessigsäure-*tert*-butylester und einer katalytischen Menge Piperidin in 12 ml Benzol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit eiskaltem Methanol aufgenommen. Das gelbe kristallisierte Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (90%), Schmp. 179 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): 3100, 2955, 2905, 2200 (CN), 1705 (Ester-CO), 1585 (C=C olefin.) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.86 (dd, $J_1 = 4.4$, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.24 (dd, $J_1 = 3.0$, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.03 (s, 2H, olefin.), 6.63–6.47 (m, 2H, Pyrrol), 1.47 (s, 18H, *t*-Bu). – MS (70 eV): m/e = 435 (14%), 434 (50, M^+), 378 (6), 361 (20), 351 (15), 333 (13), 322 (100), 305 (37), 295 (62), 277 (83), 259 (41), 233 (44), 194 (17).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (434.5) Ber. C 66.34 H 6.03 N 12.89 Gef. C 66.09 H 6.09 N 12.87

2,2'-Bis(2,2-dicyanvinyl)-1,1'-bipyrrrol (7f): 350 mg (1.86 mmol) **6b** werden in 1 ml Benzol mit 260 mg (3.94 mmol) Malononitril und je einer katalytischen Menge Ammoniumacetat und Eisessig 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das kristallisierte Produkt abgesaugt und mit Methanol gewaschen. **7f** fällt analysenrein an. Aus den Mutterlaugen kann durch Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzol zusätzliches **7f** erhalten werden. Ausb. 445 mg (84%), Schmp. 225 °C (aus Benzol).

IR (KBr): 3130, 3030, 2960, 2215 (CN), 1585 (C=C olefin.), 1440, 1410, 1320, 1205, 755 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 7.67 (ddd, $J_1 = 4.9$, $J_2 = 1.5$, $J_3 = 0.8$ Hz, 2H, Pyrrol), 7.51 (dd, $J_1 = 3.0$, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.95 (m, $J = 0.8$ Hz, 2H, olefin.), 6.65 (ddd, $J_1 = 4.9$, $J_2 = 3.0$, $J_3 = 0.8$ Hz, 2H, Pyrrol). – MS (70 eV): m/e = 285 (19%), 284 (100, M^+), 258 (21), 243 (3), 231 (4), 219 (13), 181 (2), 180 (2), 142 (10).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_6$ (284.3) Ber. C 67.60 H 2.84 N 29.56 Gef. C 67.27 H 2.84 N 29.79

(E,E)-2,2'-Bis(2-carboxyvinyl)-1,1'-bipyrrrol (7g): 260 mg (2.50 mmol) Malonsäure werden unter Wasserkühlung zunächst mit 400 mg (5.06 mmol) Pyridin und dann portionsweise mit 200 mg (1.06 mmol) **6b** versetzt. Darauf wird langsam auf 80 °C und 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man die Reaktionsmischung auf verd. Salzsäure, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit viel Wasser. Umkristallisiert wird entweder aus Wasser oder aus Ethanol/Wasser. Ausb. 190 mg (66%), Schmp. 185 °C (Zers.).

IR (KBr): 3120, 2580, 1660 (Säure-CO), 1600 (C=C olefin.), 1425, 1405, 1310, 1270, 1245, 1225 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 12.10 (verbreitert, 2H, Säure-H), 7.38 (dd, $J_1 = 3.1$, $J_2 = 1.6$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.91 (dd, $J_1 = 4.4$, $J_2 = 1.6$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.88 (d, $J = 16.5$ Hz, 2H, olefin.), 6.39 (dd, $J_1 = 4.4$, $J_2 = 3.1$ Hz, 2H, Pyrrol), 5.43 (d, $J = 16.5$ Hz, 2H, olefin.). – MS (70 eV): m/e = 273 (16%), 272 (97, M^+), 227 (100), 209 (35), 181 (39), 156 (16), 137 (10), 119 (20).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (272.3) Ber. C 61.76 H 4.44 N 10.29 Gef. C 61.07 H 4.58 N 10.10

(E,E)-2,2'-Bis(2-formylvinyl)-1,1'-bipyrrrol (8): Eine Lösung von 110 mg (0.470 mmol) des Isomerenmisches von **7a** in 20 ml absol. Ether wird bei –10 °C mit 2.7 ml einer 25proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol (\cong 667 mg \cong 4.60 mmol DIBALH) versetzt. Unter Rühren erwärmt man in 1.5 h auf Raumtemp. und hydrolysiert anschließend vorsichtig mit 2 N Essigsäure. Daraufhin wird überschüssige Natriumcarbonatlösung zugegeben und die Etherphase abgetrennt. Man extrahiert die wäßr. Phase nochmals mit Chloroform und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nun wird i. Vak. eingedampft und an Kieselgel mit Chloroform/Essigester (5:1) gereinigt. Ausb. 50 mg Öl (44%), $R_F = 0.52$ (Ehrlich-Reaktion grün).

IR (KBr): 3090, 2800, 2710, 1650 (Aldehyd-CO), 1605 (C=C olefin.), 1415, 1150, 1115, 950, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 9.43$ (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, Aldehyd-H), 7.13 (dd, $J_1 = 3.0$, $J_2 = 1.4$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.83 (dd, $J_1 = 4.3$, $J_2 = 1.4$ Hz, 2H, Pyrrol), 6.83 (d, $J = 16.1$ Hz, 2H, olefin.), 6.45 (dd, $J_1 = 4.3$, $J_2 = 3.0$ Hz, 2H, Pyrrol), 5.64 (dd, $J_1 = 16.1$, $J_2 = 7.7$ Hz, 2H, olefin.). – MS (70 eV): $m/e = 241$ (4%), 240 (31, M^+), 211 (100), 183 (29), 156 (12), 119 (47), 91 (33), 65 (39).

2,2'-Bis(2-formyl-2-phenylvinyl)-1,1'-bipyrrol (9): Eine Suspension von 150 mg (0.39 mmol) **7b** in 20 ml absol. Ether wird bei -10°C unter Argon mit 3.3 ml einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol ($\cong 570$ mg $\cong 3.90$ mmol DIBAH) versetzt. Man beläßt 2.5 h bei dieser Temp. und hydrolysiert darauf vorsichtig mit 2 N Essigsäure. Anschließend wird Natriumcarbonatlösung im Überschuß eingegeben und die Etherphase abgetrennt. Man extrahiert die wäßr. Phase nochmals mit Chloroform und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nun wird i. Vak. eingedampft und das Rohprodukt an Kieselgel mit Benzin/Essigester (3:2) gereinigt. Ausb. 44 mg (29%) rötliches Öl, $R_F = 0.55$ (Ehrlich-Reaktion grün).

IR (KBr): 3100, 3050, 2910, 2840, 2700, 1670 (Aldehyd-CO), 1610 (C=C olefin.), 1590 (C=C arom.), 1435, 1420, 1200, 1080, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.3$ (m, 1.6H, Aldehyd), 9.32 (s, 0.4H, Aldehyd), 7.7–6.5 (m, 10H, Aromaten-H), 6.65 (m, 1.6H, Pyrrol), 6.33 (m, 1.6H, Pyrrol), 6.05 (m, 0.4H, Pyrrol), 6.80 (m, 0.4H, Pyrrol). – MS (70 eV): $m/e = 393$ (15%), 392 (59, M^+), 363 (56), 345 (4), 335 (9), 233 (10), 195 (100), 166 (86).

α,α' -Dicyan[1,1'-bipyrrol]-2,2'-dipropionsäure-di-tert-butylester (10): Eine Suspension von 400 mg (0.92 mmol) **7e** in absol. Ether wird bei -10°C unter Schutzgas mit 7.6 ml einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol ($\cong 1.31$ g $\cong 8.96$ mmol DIBAH) versetzt. Nach 3 h steigert man die Temp. auf 0°C . Daraufhin hydrolysiert man vorsichtig mit 2 N Essigsäure, trennt die etherische Phase ab und extrahiert die wäßr. Phase mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Reinigung an Kieselgel mit Benzin/Essigester/Chloroform (3:1:3) Ausb. 330 mg (82%) farbloses Öl, welches nach einiger Zeit kristallisiert. Schmp. 110°C (Decarboxylierungspunkt 155°C). $R_F = 0.77$ (Ehrlich-Reaktion rot).

IR (KBr): 3010, 2960, 2910, 2240 (CN), 1730 (Ester-CO), 1370, 1280, 1250, 1150 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 6.79$ – 6.71 (m, 2H, Pyrrol), 6.15–6.03 (m, 4H, Pyrrol), 3.33 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, Methylen), 2.79–2.61 (m, 4H, Methylen), 1.44 (s, 18H, tBu). – MS (70 eV): $m/e = 439$ (12%), 438 (46, M^+), 382 (10), 365 (23), 355 (13), 326 (29), 309 (79), 299 (39), 281 (22), 254 (21), 242 (100), 215 (27), 194 (29).

4,9-Diphenyl-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,k]heptalen-3,8-dion (4): 100 mg (0.26 mmol) **7b** werden unter Argon in 1.5 ml Bortrifluorid/Ether-Komplex 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig unter Eiskühlung mit Eiswasser und Chloroform versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßr. Phase wird mit Chloroform extrahiert, bis die Chloroformlösung nicht mehr tiefrot ist. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzin/Essigester/Chloroform (3:1:3) gereinigt. Neben **7b** (50 mg, $R_F = 0.79$) wurden 15 mg **4** (15%, bezogen auf eingesetztes **7b**) erhalten. $R_F = 0.63$ (Ehrlich-Reaktion rotbraun), Schmp. 240°C (aus Chloroform).

IR (KBr): 3090, 1600 (CO, Phenyl, C=C olefin.) cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 226.6 (4.143), 309.7 (4.312), 450.0 nm (3.495). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.52$ – 7.34 (m, 10H, Phenyl), 7.21 (s, 2H, olefin.), 7.09 (d, $J = 4.68$ Hz, 2H, Pyrrol). – MS (70 eV): $m/e = 389$ (17%), 388 (70, M^+), 360 (65), 332 (83), 262 (52), 152 (83), 135 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (388.4) Ber. N 7.21 Gef. N 7.11

4,5,9,10-Tetrahydro-10b,10c-diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen-3,8-dion (3): In eine Lösung von 75 mg (0.17 mmol) 10 in 20 ml absol. Ether wird während 1 h trockener Chlorwasserstoff geleitet. Darauf läßt man 2 h verschlossen stehen, dampft den Ether i. Vak. ab und versetzt den kristallisierten Rückstand mit Chloroform und verd. Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion der wäßr. Phase. Man läßt 1 h rühren und trennt die organische Phase ab. Dieser Vorgang wird nach Zusatz von Chloroform zur wäßr. Phase wiederholt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösung wird i. Vak. eingedampft und das Produkt an Kieselgel mit Benzin/Essigester (1:1) vorgereinigt. Das Rohprodukt wird i. Vak. sublimiert. Ausb. 9.0 mg (22%), Schmp. 208 °C (sublimiert), $R_F = 0.27$.

IR (KBr): 3100, 3080, 2960, 2910, 2830, 1635 (CO), 1465, 1045, 780 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.01$ (d, $J = 4.41$ Hz, 2 H, Pyrrol), 6.14 (d, $J = 4.41$ Hz, 2 H, Pyrrol), 3.09 (m, 4 H, Methylen), 2.89 (m, 4 H, Methylen). – MS (70 eV): $m/e = 241$ (16%), 240 (100, M^+), 211 (48), 183 (16), 169 (15), 149 (32). Hochoauflösung: Ber. 240.09108, Gef. 240.08987.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (240.1) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.98 H 5.25 N 11.15

- 1) Teil der Dissertation *W. Schulten*, Univ. Münster 1979.
- 2) 2a) *W. Flitsch* und *H. Peeters*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1461. – 2b) *Chem. Ber.* **110**, 273 (1977).
- 3) *W. Flitsch* und *H. Peeters*, *Chem. Ber.* **106**, 1731 (1973).
- 4) *W. Flitsch* und *W. Schulten*, *Synthesis* **1977**, 414.
- 5) *W. Flitsch*, *U. Krämer* und *H. Zimmermann*, *Chem. Ber.* **102**, 3268 (1969).
- 6) *E. Hedaya*, *R. L. Hinman* und *S. Theodoropoulos*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3052 (1963).
- 7) Darstellung und Reaktionen: *H. Gross* und *J. Gloede*, *Chem. Ber.* **96**, 1387 (1963); *K. Schank*, *B. Eistert* und *J. Felzmann*, ebenda **99**, 1414 (1966); siehe auch Lit.⁴⁾
- 8) *A. Gossauer*, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974; 8a) S. 88. – 8b) S. 292.
- 9) *R. A. J. Jones* und *G. P. Bern*, *The Chemistry of Pyrroles*, S. 152, Academic Press, New York 1977.
- 10) Zum Einfluß der *N*-Substitution auf die Acylierung von Pyrrolen siehe *D. J. Chadwick*, *G. D. Meakins* und *C. A. Rhodes*, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 42; (M) **1980**, 878, und dort zitierte Literatur.
- 11) *W. Flitsch*, *H. Lerner* und *H. Zimmermann*, *Chem. Ber.* **110**, 2765 (1977).
- 12) *W. Flitsch* und *U. Neumann*, *Chem. Ber.* **104**, 2170 (1971).
- 13) Siehe z. B. die Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyanessigester: *G. Jones* in *Org. React.* **15**, 220 (1967), und von 2-Pyrrolcarbaldehyden mit Phenylacetonitril: *W. Herz* und *J. Brasch*, *J. Org. Chem.* **23**, 711 (1958).
- 14) Eine Übersicht über die Houben-Hoesch-Synthese gibt *P. H. Gore* in *C. A. Olah*, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. III/1, S. 92, Intersciences Publishers, New York 1964.
- 15) Die Synthese des Pyrrolizin-1-ons auf diesem Wege wurde mehrfach beschrieben: *G. R. Clemo* und *G. R. Ramage*, *J. Chem. Soc.* **1931**, 49; *V. Carelli*, *M. Gardellini* und *F. Moriacci*, *Ann. Chem. (Rom)* **53**, 309 (1963); *J. Meinwald* und *Y. C. Meinwald*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1305 (1960); *J. M. Petersen*, *J. Brasch* und *P. Drenckko*, *J. Org. Chem.* **27**, 1652 (1962). Sie gelingt reproduzierbar nur in mäßigen Ausbeuten: *J. Koszinowski*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1976.
- 16) Übersicht: *E. Winterfeld*, *Synthesis* **1975**, 617.
- 17) *H. Rischke*, *J. D. Wilcock* und *E. Winterfeld*, *Chem. Ber.* **106**, 3106 (1973); *W. Flitsch* und *S. Kahner-Gröne*, unveröffentlichte Versuche.
- 18) *Y. Badar*, *A. V. Chopra*, *H. W. Dias*, *M. B. Hursthouse*, *A. R. Khokar*, *M. Ito*, *T. P. Toubé* und *B. G. L. Weedon*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1372.
- 19) Versuche zur Darstellung von 3 durch katalytische Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen und anschließende intramolekulare Cyclisierung mit Polyphosphorsäure verliefen unbefriedigend¹⁾.

[194/80]