

Theodor Troll\* und Klaus Schmid

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,  
D-8400 Regensburg, Federal Republic Germany  
Eingegangen am 25. März 1986

Die kathodische Reduktion von Pyridin-2,3-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (**1**) unter aprotischen Bedingungen in Gegenwart von Trimethylchlorsilan führt zu 2-Phenyl-1,3-bis[trimethylsilyloxy]-pyrrolo[3,4-*b*]pyridin (**4**), das mit elektronenarmen Olefinen über eine Cycloaddition in Chinolinderivate überführt werden kann.

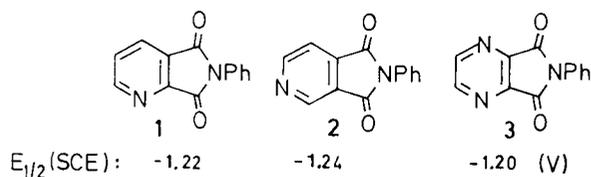
Aus Pyrazin-2,3-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (**3**) entsteht unter gleichen Bedingungen 2-Phenyl-1,3-bis[trimethylsilyloxy]-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazin (**13**), das nicht mehr ausreichend stabil ist. Darstellung von **13** in Gegenwart eines Dienophils führt jedoch zu Chinoxalinderivaten als Abfangprodukte.

Die orthochinoiden Heterocyclen **4** und **13** sind auf diesem Weg erstmals zugänglich.

*J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 1641 (1986).

Derivate des 2*H*-Pyrrolo[3,4-*c*]pyridins sind bekannt [1,2,3], das isomere 2*H*-Pyrrolo[3,4-*b*]pyridin wurde bislang noch nicht in der Literatur beschrieben. Wir fanden einen einfachen Zugang zu Isoindolen über die elektrochemische Reduktion von Phthalimiden in Gegenwart von Trimethylchlorsilan [4,5]. Wir haben nun versucht, diese Reaktion auch auf heterocyclische Dicarbonsäureimide zu übertragen.

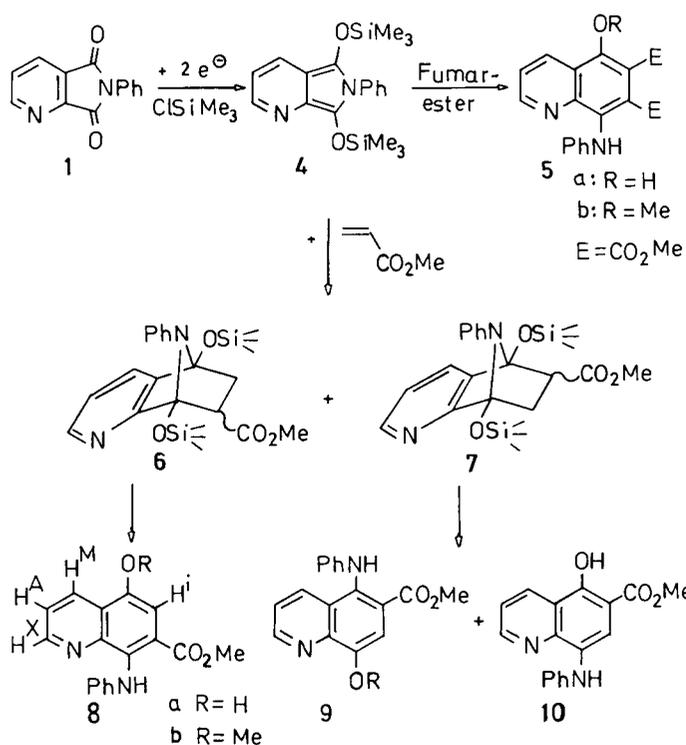
Die cyclischen Voltammogramme der Verbindungen **1-3** in Acetonitril zeigen jeweils reversible Stufen für die Bildung der Radikalanionen.



Die Reduktionsstufen der entsprechenden Anhydride sind dagegen bei langsamem Potentialdurchlauf (0.1-0.3 V/s) irreversibel, bedingt durch eine Dimerisierung der Radikalanionen am Carbonylkohlenstoffatom.

Die präparative Reduktion von **1** in Gegenwart von Trimethylchlorsilan führt nach Aufnahme von 1.9-2.0 F/mol zu einer gelben Lösung. Das 2-Phenyl-1,3-bis[trimethylsilyloxy]-pyrrolo[3,4-*b*]pyridin (**4**) ist unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Lösung stabil und kann nach Zugabe von Dienophilen weiter umgesetzt werden (Schema 1).

Mit Fumarsäuredimethylester entsteht das Chinolinderivat **5a**. Cycloaddition mit Acrylsäuremethylester führt zu den nicht isolierbaren Primäraddukten **6** und **7** (jeweils noch exo und endo möglich), die nach Öffnung der Acetalbrücke und Aromatisierung die Produkte **8-10** in 58-proz. Reinausbeute, bezogen auf **1**, liefern. Die



Isolierung der Chinolinderivate zeigt eindeutig, daß im ersten elektrochemischen Schritt das orthochinoide System **4** entstanden sein muß.

Die relativen Ausbeuten von **8a** und (**9a** + **10**) zeigen, daß die Cycloaddition nicht regioselektiv abläuft. Die Spaltung der Acetalstruktur in **6** und **7** erfolgt jedoch bevorzugt so, daß die sterisch anspruchsvollere Phenylaminogruppe in 8-Position und die kleinere Hydroxylgruppe in 5-Position (Verhältnis 72:28) steht. Ein weiteres Isomer, entstanden aus Primäraddukt **6**, und ein Isomer zu **5a** (OH- und PhNH-vertauscht) konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Chinolinderivate **5** und **8-10**

|  | <b>5a</b>  | <b>5b</b>  | <b>8a</b>                  | <b>8b</b>                  | <b>9a</b> | <b>9b</b> | <b>10</b> |
|--|------------|------------|----------------------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ )            | 3600-3200  | —          | 3500-3200                  | —                          | 3600-3200 | —         | 3600-3250 |
| OH, NH                                 | 3330       | 3320       | 3350                       | 3320                       | 3320      | 3310      | 3350      |
| C=O                                    | 1730, 1665 | 1730, 1710 | 1695                       | 1680                       | 1690      | 1675      | 1665      |
| NMR [a]                                |            |            |                            |                            |           |           |           |
| H(A), dd, $\delta$                     | 7.52       | 7.57       | 7.53                       | 7.48                       | 7.31      | 7.31      | 7.50      |
| H(M), dd, $\delta$                     | 8.75       | 8.43       | 8.58                       | 8.55                       | 8.30      | 8.32      | 8.72      |
| H(X), dd, $\delta$                     | 8.93       | 8.85       | 8.82                       | 8.81                       | 8.83      | 8.97      | 8.91      |
| H(i), s, $\delta$                      | —          | —          | bei $\text{C}_6\text{H}_5$ | bei $\text{C}_6\text{H}_5$ | 7.68      | 7.54      | 7.80      |
| J(AM)                                  | 8.4        | 8.4        | [b]                        | 8.4                        | 8.6       | 8.6       | 8.4       |
| J(AX)                                  | 4.3        | 4.3        | [b]                        | 4.2                        | 4.2       | 4.2       | 4.3       |
| J(MX)                                  | 1.8        | 1.8        | [b]                        | 1.8                        | 1.6       | 1.7       | 1.8       |
| $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , s, $\delta$ | 3.62, 3.92 | 3.31, 3.93 | 3.56                       | 3.57                       | 3.92      | 3.95      | 3.98      |
| $\text{OCH}_3$ , s, $\delta$           | —          | 4.00       | —                          | 4.01                       | —         | 4.13      | —         |
| OH, s, $\delta$                        | 11.99      | —          | 5.33                       | —                          | 8.04      | —         | 11.48     |
| NH, s, $\delta$                        | 6.72       | 8.51       | 8.60                       | 8.60                       | 8.71      | 8.78      | 7.80      |
| $\text{C}_6\text{H}_5$ , m, $\delta$   | 6.79-7.19  | 6.97-7.30  | 6.95-7.26                  | 6.89-7.26                  | 6.69-7.18 | 6.69-7.18 | 6.69-7.40 |

[a] H-NMR, 250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ (ppm) gegen TMS, J in Hz. [b] Schlechte Auflösung durch gering Löslichkeit.

Tabelle 2

Analytische Daten der Chinolin- und Chinoxalin-Derivate

| Verbindung | Schmp.<br>$^{\circ}\text{C}$ | Ausbeute<br>% | Summenformel<br>(Molmasse)                                   | Analyse |       |      | UV/vis (methanol)<br>$\lambda$ max (log $\epsilon$ ) |                                |
|------------|------------------------------|---------------|--|---------|-------|------|--|--------------------------------|
|            |                              |               |  | C       | H     | N    |  |                                |
| <b>5a</b>  | 167 (Zers)                   | 22            | $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$<br>(352.35) | Ber.    | 64.76 | 4.57 | 7.95   | 356 (3.2), 260                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 64.76 | 4.57 | 7.97   | (4.1)                          |
| <b>5b</b>  | 159-160                      | 87            | $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$<br>(366.37) | Ber.    | 65.56 | 4.95 | 7.64   | 388 (3.7), 267                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 65.48 | 4.89 | 7.54   | (4.3)                          |
| <b>8a</b>  | 169 (Zers)                   | 29            | $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$<br>(294.31) | Ber.    | 69.37 | 4.79 | 9.51   | 408 (3.7), 364                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 69.30 | 4.69 | 9.45   | (3.6), 272 (4.4),<br>244 (4.4) |
| <b>8b</b>  | 151-152                      | 64            | $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$<br>(308.34) | Ber.    | 70.11 | 5.23 | 9.08   | 408 (3.7), 368                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 70.01 | 5.15 | 9.03   | (3.5), 271 (4.5),<br>244 (4.4) |
| <b>9a</b>  | 159-160                      | 17            | $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$<br>(294.31) | Ber.    | 69.37 | 4.79 | 9.51   | 392 (3.5), 348                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 69.40 | 4.84 | 9.27   | (3.4), 260 (4.2),<br>244 (4.4) |
| <b>9b</b>  | 191-193                      | 29            | $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$<br>(308.34) | Ber.    | 70.11 | 5.23 | 9.08   | 398 (3.6), 360                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 69.35 | 5.29 | 8.94   | (3.5), 369 (4.2),<br>245 (4.5) |
| <b>10</b>  | 134 (Zers)                   | 13            | $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$<br>(294.31) | Ber.    | 69.37 | 4.79 | 9.51   | 418 (3.3), 372                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 69.33 | 4.80 | 9.63   | (3.6), 274 (4.4),<br>240 (4.3) |
| <b>14</b>  | 142-143                      | 17            | $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$<br>(295.30) | Ber.    | 65.07 | 4.43 | 14.23  | 480 (3.4), 388                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 64.03 | 4.83 | 14.11  | (3.4), 284 (4.5),<br>252 (4.3) |
| <b>15</b>  | 179-180                      | 21            | $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$<br>(295.30) | Ber.    | 65.07 | 4.43 | 14.23  | 460 (3.4), 376                 |
|            |                              |               |  | Gef.    | 63.93 | 4.42 | 13.81  | (3.3), 284 (4.4),<br>252 (4.2) |

Die spektroskopischen Daten der Chinolinderivate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das AMX-Teilspektrum der jeweils drei aromatischen Protonen des Pyridinteils läßt sich nach I. Ordnung (250 MHz) auswerten und die Zuordnung durch Spektrensimitation und Vergleichsdaten aus der Literatur [6,7] bestätigen.

Ortho-ständige Ester- und Hydroxygruppen führen im IR-Spektrum zu einer in Lösung konzentrationsunabhängigen, intramolekularen OH-Assoziationsbande (um  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) und zu einer langwellig verschobenen Carbonylschwingung bei  $1665\text{ cm}^{-1}$ . Die OH-Protonen erscheinen in diesem Fall im NMR-Spektrum entsprechend bei sehr

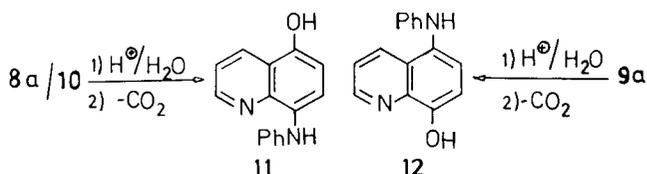
tiefem Feld (11-12 ppm, **5a** und **10**).

Verbindung **5a** und **8a** können in die Methylderivate **5b** und **8b** überführt werden. Während **9b** noch gefaßt werden konnte (20% Ausbeute), verläuft die Methylierung von **10** auch unter verschiedenen Bedingungen völlig unselektiv. Die IR-Spektren der methylierten Verbindungen **5b**, **8b** und **9b** zeigen die erwarteten Veränderungen. Die Hydroxylbanden fehlen und bei **5b** verschiebt sich eine Carbonylbande nach höheren Wellenzahlen (1710 cm<sup>-1</sup>).

Die Überführung in die Methylderivate führt nur bei **5b** und **8b** zu deutlichen Änderungen der chemischen Verschiebungen im Teilspektrum der Pyridinprotonen (insbesondere H(M)). Dies ist auch nur dann zu erwarten, wenn dieser Substituent in 5-Position steht.

Über die spektroskopischen Daten konnte die Anordnung der Substituenten am carbocyclischen Ring somit weitgehend sicher abgeleitet werden. Die Art der Verknüpfung mit dem Pyridinteil konnte schließlich mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effekts [8] gesichert werden.

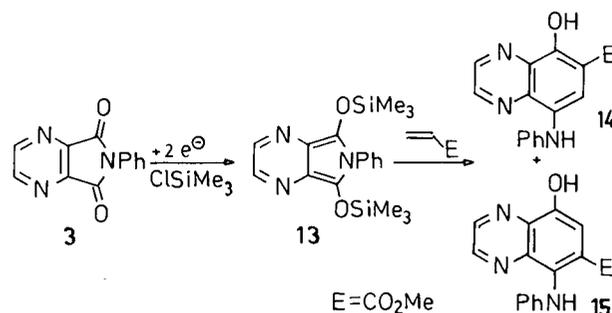
Einstrahlen beim Methoxysignal von **5b** (4.0 ppm) führt zu einer Steigerung der Intensität des Signals von H(M) bei 8.43 ppm. Das analoge Experiment mit **8b** zeigt eine Intensitätszunahme bei H(M) und H(i). Bei **10** belegen positive NOE-Spektren schließlich die räumliche Nähe von H(M) und Hydroxylproton. Bei **5b** konnten über die NOE-Spektren auch noch die beiden Signale für die Estergruppen zugeordnet werden. Einstrahlen von 3.31 ppm führt zu einer Steigerung der Intensität von Protonen der Phenylaminogruppe. Somit muß diese Estergruppe in 7-Position stehen. Esterhydrolyse und anschließende Decarboxylierung führt schließlich ausgehend von **8a** und **10** zu 5-Hydroxy-8-phenylamino-chinolin (**11**), während **9a** das isomere 8-Hydroxy-5-phenylamino-chinolin (**12**) ergibt (Schema 2). Die Konstitution der isolierten Chinolin-derivate konnte somit eindeutig gesichert werden.



Die elektrochemische Reduktion von Pyridin-3,4-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (**2**) führt auch in Gegenwart eines Dienophils nicht zu Folgeprodukten eines entsprechenden Pyrrolo[3,4-*c*]pyridins. Für ein Pyrrolo[3,4-*d*]pyridazin konnte gezeigt werden, daß Elektrophile am *N*-Atom des Pyridazinteils angreifen [9]. Ausgehend von 2,5,6-Tri-methyl-pyridin-3,4-dicarbonsäureimid konnten wir jedoch ebenfalls keine definierten Produkte fassen. Die abschirmende Wirkung der Methylgruppen reicht offensichtlich

noch nicht aus, um Nebenreaktionen zu unterdrücken.

2-Phenyl-1,3-bis[trimethylsilyloxy]-pyrrolo[3,4-*b*]pyridazin (**13**) kann schließlich wieder abgefangen werden, wenn der elektrochemische Schritt bereits in Gegenwart von Acrylester durchgeführt wird (Schema 3). Die Cycloaddition kann in diesem Fall mit den Nebenreaktionen konkurrieren, die ohne Dienophil ablaufen. Die Chinoxalinderivate **14** und **15** (zusammen 38% Ausbeute) beweisen das Auftreten der Zwischenstufe **13**.



#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die nachstehend und in den Tabellen aufgeführten Daten wurden folgendermaßen erhalten: Schmelzpunkte: BÜCHI SMP-20 (unkorrigiert); Elementaranalyse: HERAEUS CHN-Rapid; IR-Spektren: BECKMAN Accu Lab; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: BRUKER WH 90 PFT (Tetramethylsilan als innerer Standard); UV/vis-Spektren: BECKMAN Acta M VI; Cyclische Voltammetrie: WENKING VSG 72 mit Potentiostat PCA 72 H und Schreiber Metrawatt Servogor XY 733; Präparative Elektrolyse: WENKING ST 72 mit Integrator SSI 70.

Acetonitril (AN) wurde von konz. Schwefelsäure (1 ml/l AN) abdestilliert, anschließend über eine Säule mit Aluminiumoxid (Super I, WOELM) geschickt und zuletzt in einer Umlaufapparatur über Calciumhydrid unter Stickstoffatmosphäre erhitzt und jeweils frisch abdestilliert.

Trimethylchlorosilan wurde über Magnesiumspänen erhitzt und über eine Vigreuxkolonne abdestilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Elektrolysen.

Eine geteilte, zylindrische Zelle (Quecksilberkathode, ca. 25 cm<sup>2</sup>; Platinanode; Glasfritte als Diaphragma) wird mit AN (ca. 60 ml Katholytvolumen) und Leitsalz (Tetraethylammoniumchlorid, 0.2-0.3 m) gefüllt. Nach Zugabe von 7.0 ml (55.2 mmol) Trimethylchlorosilan und Edukt **1**, **2** oder **3** (5-10 mmol) wird bei 0° reduziert, bis eine Stromdichte von unter 10% des Anfangswerts erreicht wird. Nach Zugabe des Dienophils läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, gießt den Katholyt auf Wasser, schüttelt mehrmals mit Methylchlorid aus und trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat. Nach Abziehen flüchtiger Anteile erhält man das Rohprodukt, das wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben weiter aufgearbeitet wird.

5-Hydroxy-8-phenylamino-chinolin-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**5a**).

Das aus 1.1 g (4.9 mmol) **1** und 0.7 g (4.9 mmol) Fumarsäuredimethylester erhaltene Rohprodukt (siehe allgemeine Vorschrift) wird mit 30 ml Methanol versetzt. Die in der Kfite ausgefallenen Kristalle (0.46 g) können durch Chromatographie (Säule, Kieselgel, Methylchlorid) von restlichem Fumarester befreit werden. Reinprodukt: 0.38 g (22%); Daten siehe Tabellen 1 und 2.

5-Methoxy-8-phenylamino-chinolin-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**).

Verbindung **5a** (0.1 g, 0.28 mmol), 0.5 ml (0.5 mmol) Dimethylsulfat und 100 mg Kaliumcarbonat werden in 20 ml Aceton 0.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zugabe von Wasser, absaugen (0.1 g) und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Petrolether ergeben 0.09 g (87%) reines **5b** (Daten siehe Tabellen 1 und 2).

5-Hydroxy-8-phenylamino-chinolin-7-carbonsäuremethylester (**8a**),  
8-Hydroxy-5-phenylamino-chinolin-6-carbonsäuremethylester (**9a**),  
5-Hydroxy-8-phenylamino-chinolin-6-carbonsäuremethylester (**10**).

Das aus 1.1 g (4.9 mmol) **1** und 5.0 ml (55.5 mmol) Acrylsäuremethylester erhaltene Rohprodukt (siehe allgemeine Vorschrift) wird in 20 ml Chloroform gelöst. In der Kälte kristallisieren 360 mg reines **8a** aus. Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel mit Methylenchlorid führen zu 0.18 g **10**, 0.24 g **9a** und 0.06 g **8a** in der Reihenfolge der Elution (Daten siehe Tabellen 1 und 2).

5-Hydroxy-8-phenylaminochinolin (**11**).

Verbindung **8a** (0.3 g, 1.0 mmol) oder **10** werden in 30 ml 2*N* Salzsäure 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat ausgefallene Säure (0.2 g) wird abgesaugt, getrocknet und im Kugelrohr bei 0.01 Torr auf 170° erhitzt. Das destillierte Rohprodukt wird aus Wasser/Methanol unter Zugabe von etwas Natriumsulfit umkristallisiert. Ausbeute: 0.06 g (16%), Schmp. 141° (Zers); IR (Kaliumbromid): 3600-2400 (OH), 3440 (NH), 1600, 1590 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): 250 MHz δ 6.79-6.86 (m, 1H), 6.90 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.21-7.27 (m, 4H), 7.43 (d, 1H, J = 8.3 Hz), 7.54 (dd, 1H, J = 8.4 und 4.2 Hz), 8.11 (s, 1H), 8.52 (dd, 1H, J = 8.4 und 1.7 Hz), 8.86 (dd, 1H, J = 4.2 und 1.7 Hz), 9.90 (s, 1H).

8-Hydroxy-5-phenylamino-chinolin (**12**).

Verbindung **9a** (0.3 g, 1.0 mmol) werden in 30 ml 2*N* Salzsäure 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat erhaltene Säure (0.22 g) wird abgesaugt, getrocknet und im Kugelrohr bei 0.01 Torr auf 200° erhitzt. Das destillierte Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser unter Zugabe von etwas Natriumsulfit umkristallisiert. Ausbeute: 0.06 (36%), Schmp. 147-149.5°; IR (Kaliumbromid): 3500-3200 (OH), 3370 (NH), 1590, 1585; <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): 250 MHz δ 6.65-6.71 (m, 1H), 6.75-6.78 (m, 2H), 7.09-7.16 (m, 3H), 7.34 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.53 (dd, 1H, J = 8.5 und 4.1 Hz), 7.93 (s, 1H), 8.39 (dd, 1H, J = 8.5 und 1.5 Hz), 8.87 (dd, 1H, J = 4.1 und 1.5 Hz), 9.63 (s, 1H).

5-Hydroxy-8-phenylamino-chinoxalin-6-carbonsäuremethylester (**14**),  
8-Hydroxy-5-phenylamino-chinoxalin-6-carbonsäuremethylester (**15**).

Das aus 1.1 g (4.9 mmol) **3** und 1.0 ml (11.1 mmol) Acrylsäuremethylester erhaltene Rohprodukt (siehe allgemeine Vorschrift) wird in 30 ml Chloroform gelöst. In der Kälte kristallisieren 0.31 g (21%) **15** in Form hellroter Kristalle aus. Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus 50 ml Methanol führen zu 0.24 g (17%) **14** als dunkelrote Kristalle.

Verbindung **14**.

Diese Verbindung hat IR (Kaliumbromid): 3650-3250 (OH), 3380 (NH), 1680 (CO) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): 250 MHz δ 4.01 (s, 3H, 7.01-7.07 (m, 1H, 7.29-7.41 (m, 4H), 7.56 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 8.84 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 8.96 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 11.46 (s, 1H).

Verbindung **15**.

Diese Verbindung hat IR (Kaliumbromid): 3350 (OH), 3310 (NH), 1690 (CO) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): 250 MHz δ 3.77 (s, 3H), 6.85-6.96 (m, 3H), 7.15-7.22 (m, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.75 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 8.78 (d, 1H, J = 1.8 Hz).

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. Th. Bergemeister danken wir für die Aufnahme der NOE-Spektren.

#### REFERENZEN UND NOTEN

- [1] R. Kreher und G. Vogt, *Angew. Chem.*, **82**, 958 (1970); *Int. Ed. Engl.*, **9**, 995.
- [2] R. Kreher und J. Pfister, *Chem. Z.*, **108**, 275 (1985).
- [3] J. Duflos und G. Queguinier, *J. Org. Chem.*, **46**, 1195 (1981).
- [4] T. Troll und G. W. Ollmann, *Electrochim. Acta*, **29**, 469 (1984).
- [5] T. Troll und G. W. Ollmann, *Tetrahedron Letters*, 3497 (1981).
- [6] P. J. Black und M. L. Heffernan, *Aust. J. Chem.*, **17**, 558 (1964).
- [7] R. Allahyari, A. Strother, J. M. Fraser und A. J. Verbiscar, *J. Med. Chem.*, **27**, 407 (1984).
- [8] W. von Philipsborn, *Angew. Chem.*, **83**, 470 (1971), *Int. Ed. Engl.*, **10**, 472.
- [9] T. H. de la Figuera Gomez, J. S. Arques, R. A. Jones, H. W. Dawes und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 899 (1985).

English Summary.

A 2*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyridine and a 2*H*-pyrrolo[3,4-*b*]pyrazine can be prepared by the electrochemical reduction of *N*-phenylpyridine- and -pyrazinedicarboxylic imide in the presence of trimethylchlorosilane. These *ortho*-quinoid heterocyclic compounds **4** and **13** react with dienophiles leading to substituted quinolines and quinoxalines.