

## Synthese und Thermolyse von $\alpha$ -Azidoacrylestern

(Enazide, 4. Mitt.)

Von

**H. Hemetsberger\*** und **D. Knittel**

Aus dem Institut für Organische Chemie  
und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 26. Februar 1971; endgültige Fassung: 30. April 1971)

### *Synthesis and Thermolysis of $\alpha$ -Azidoacrylates (Ene-azides, IV)*

By condensation of various aromatic and heterocyclic aldehydes with ethyl azidoacetate or  $\omega$ -azidoacetophenones substituted vinyl azides were prepared, which yield condensed pyrroles on thermolysis. The mechanism is discussed.

Durch Kondensation verschiedener aromatischer bzw. heterocyclischer Aldehyde mit Azidoessigester oder  $\omega$ -Azidoacetophenon wurden substituierte Vinylazide hergestellt, deren Thermolyse zu kondensierten Pyrrolen führte. Der Mechanismus wird diskutiert.

Die Thermolyse von  $\alpha$ -Azidozimtestern führte unter Cyclisierung zu den 2-Carbäthoxyindolen<sup>1</sup>, während bei der thermischen Zersetzung von  $\alpha$ -Azidochalkonen unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts  $\alpha$ -Acylphenylacetonitrile<sup>2</sup> entstanden. In beiden Fällen wurde das intermediäre Auftreten eines Vinylnitrens angenommen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung und Thermolyse einer Reihe von  $\alpha$ -Enazidocarbonylverbindungen, einerseits, um die Anwendungsmöglichkeit dieses Syntheseverfahrens zur Darstellung verschiedener heterocyclischer Verbindungen zu zeigen, andererseits, um weitere Informationen über den möglichen Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Die Synthese der  $\alpha$ -Enazidocarbonylverbindungen erfolgte durch Kondensation von aromatischen bzw. heterocyclischen Aldehyden mit Azidoessigsäureäthylester oder substituierten  $\omega$ -Azidoacetophenonen, wobei im ersten Fall Natriumäthylat, im zweiten Piperidinacetat zugesetzt wurde. In der Tab. sind die dargestellten  $\alpha$ -Enazidocarbonyl-

\* Neue Anschrift: Ruhruniversität, Abt. für Chemie, Gebäude NC, Postfach 2148, D-463 Bochum-Querenburg, Deutschland.

verbindungen mit Schmelzpunkt, Ausbeute und Elementaranalyse angeführt.

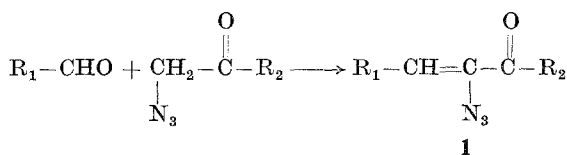
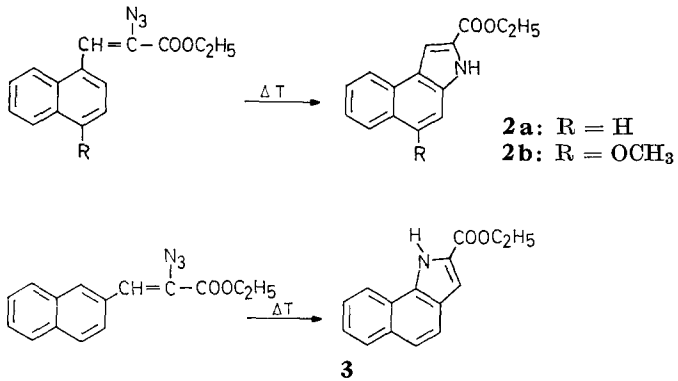


Tabelle 1

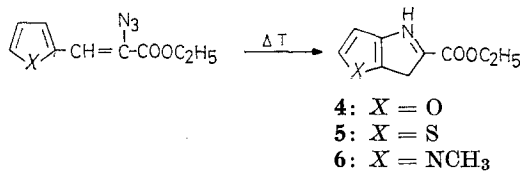
Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausb., %d.Th.	Schmp.	Summen- formel	Analysen, N
<b>1a</b>	1-Naphthyl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	73.5	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 15.70 gef. 15.54
<b>1b</b>	1-(4-Methoxy- naphthyl)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56	93.5 Zers.	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 14.15 gef. 14.44
<b>1c</b>	1-(2-Methoxy- naphthyl)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68	57	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 14.15 gef. 14.03
<b>1d</b>	9-Anthryl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	119 Zers.	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 13.25 gef. 13.05
<b>1e</b>	2-Naphthyl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	83 Zers.	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 15.70 gef. 15.81
<b>1f</b>	2-Furyl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	34.5	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	ber. 20.28 gef. 20.39
<b>1g</b>	2-Thienyl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48	42.5	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	ber. 18.82 gef. 18.92
<b>1h</b>	2-(1-Methyl- pyrrolyl)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12	99 Zers.	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	ber. 25.44 gef. 25.71
<b>1i</b>	3-Thienyl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	65	32	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	ber. 18.82 gef. 18.98
<b>1j</b>	2-(3-Methyl- thienyl)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52	68 Zers.	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	ber. 17.71 gef. 17.38
<b>1k</b>	2-Pyridyl	p-Tolyl	71	109 Zers.	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	ber. 21.20 gef. 21.37
<b>1l</b>	2-Pyridyl	p-Chlor- phenyl	67	116.5 Zers.	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>4</sub> O	ber. 19.74 gef. 19.69

Die Thermolysen wurden in siedendem p-Xylol durchgeführt. Bei der thermischen Zersetzung der Azidoacrylester **1a** und **1b** erfolgte ausschließlich Einschub in die Position 2 des Naphthalinringes. Dabei wurde aus **1a** das bekannte 2-Carbäthoxy-3*H*-benz[e]indol<sup>3</sup> (**2a**) mit einer Ausbeute von 94%, aus **1b** das 2-Carbäthoxy-5-methoxy-3*H*-benz[e]indol (**2b**, 98%) gebildet. Ein Angriff in der Position 8 des

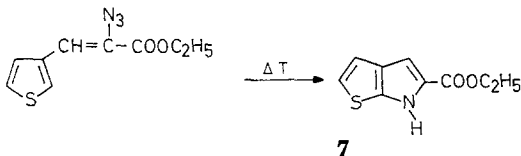
Naphthalins trat nicht ein. Ein Einschub in der peri-Stellung konnte auch dann nicht erreicht werden, wenn die Position 2 substituiert war, wie bei **1 c** und **1 d**. In diesen Fällen traten nur undefinierte Harze auf. Bei der thermischen Zersetzung von **1 e** entstand unter Einschub in Stellung 1 das beschriebene 2-Carbäthoxy-1*H*-benzo[*g*]indol (**3**)<sup>4</sup> mit einer Ausbeute von 98%. Ein Angriff an der freien Position 3 konnte nicht beobachtet werden.



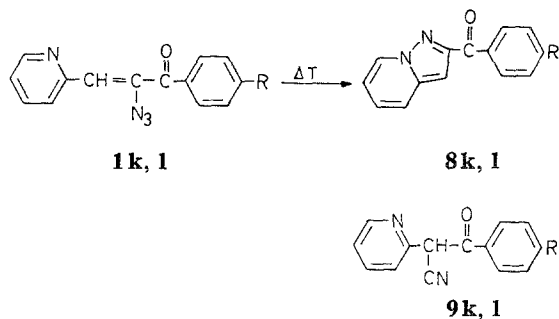
Bei der Thermolyse von **1 f** entstand das 4*H*-5-Carbäthoxyfuro[3,2-*b*]pyrrol (**4**) in 90%, von **1 g** das bekannte 5-Carbäthoxy-4*H*-thieno[3,2-*b*]pyrrol<sup>5</sup> (**5**) in 97% und von **1 h** das 2-Carbäthoxy-4-methyl-pyrrolo[3,2-*b*]pyrrol (**6**) in 85%. Bei der thermischen Zersetzung von **1 i**, bei dem die Stellung 3 substituiert war, trat Verharzung ein.



Die Thermolyse von **1 i** gab neben geringen Mengen an Polymeren als einziges definiertes Produkt das 5-Carbäthoxy-6*H*-thieno[2,3-*b*]pyrrol (**7**) in einer Ausbeute von 75%.



Die Thermolyse von **1 k** führte zu einem Gemisch von 2-Aroyl-1.7a-diazainden (**8 k**) in 65% und Aroyl-2-pyridylacetonitril (**9 k**) in 17% Ausbeute neben zwei nicht identifizierten Produkten in geringer Menge. Die Thermolyse von **1 l** verlief analog der von **1 k** und gab die Produkte **8 l** und **9 l**. Eine NMR-Untersuchung der hier erhaltenen Diazaindene zeigt eine weitgehende Übereinstimmung in der Lage der Resonanzsignale sowie Kopplungskonstanten mit dem von *Sasaki* u. a.<sup>6</sup> hergestellten 3-Cyan-1.7a-diazainden. **8 k** ließ sich mit Dimethylsulfat am Stickstoff methylieren und in Stellung 3 bromieren. Die Bildung solcher Ketonitrile war schon bei der Thermolyse der  $\alpha$ -Azidochalkone beobachtet worden<sup>2</sup>. Die infrarotspektroskopische Untersuchung von **9 k** und **9 l** ergab, daß diese, vergleichbar dem  $\alpha$ -Pyridoin<sup>7</sup>, als chelatisierte Enole vorliegen.



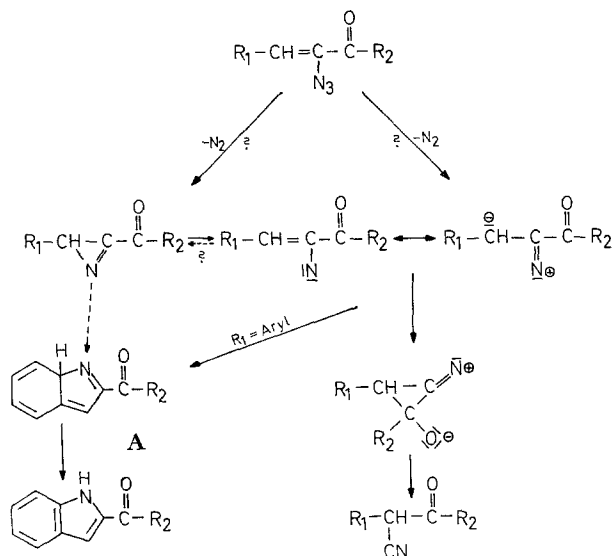
### Diskussion der Ergebnisse

Wie frühere Arbeiten zeigten, bildeten sich bei der Thermolyse von  $\alpha$ -Azidozimtestern bei 100° hauptsächlich Azirine, während bei 140° Indolcarbonsäureester entstanden. Diese Azirine ließen sich bei 140° in Indolcarbonsäureester überführen<sup>1</sup>. Die Stabilität der Azirine hängt weitgehend vom Substituenten  $R_1$  ab. Bei 140° geben Enazidocarbonylverbindungen mit  $R_1 = \text{Aryl}$  und  $R_2 = \text{Aryl}$ <sup>2</sup> Ketonitrile, während solche mit  $R_1 = \text{Dichlorphenyl}$ <sup>2</sup> oder Alkyl<sup>8</sup> und  $R_2 = \text{Aryl}$  nur Azirine bilden. Diese Ergebnisse machen zusammen mit den Resultaten dieser Arbeit folgendes Reaktionsschema wahrscheinlich.

*Smolinsky* stellte verschiedene Wege für den Azidzerfall zur Diskussion<sup>9</sup>. Aus den experimentellen Ergebnissen kann jedoch nicht entschieden werden, ob sich das Azirin direkt aus dem Azid oder über das Vinylnitren gebildet hat.

Die direkte Bildung der Ketonitrile aus dem Azirin in einer synchronen Reaktion erscheint unwahrscheinlich, da im Übergangszustand eine sehr große Spannung auftreten würde. Es ist vielmehr anzunehmen,

daß sich das Ketonitril aus dem En-nitren gebildet hat. Damit wird aber auch die Bildung der Zwischenstufe A aus dem En-nitren wahrscheinlich.



Eine synchrone Bildung von A durch eine Umlagerung des Azirins ähnlich einer Vinylcyclopropan—Cyclopenten-Umlagerung wäre auch noch in Betracht zu ziehen<sup>10</sup>. Die hohe Aktivierungsenergie dieser Umlagerung von 50 kcal ließ jedoch Zweifel an einem synchronen Ablauf aufkommen<sup>11</sup>. *Mazzocchi* konnte zeigen, daß die Produkte der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung nicht den *Woodward—Hoffmann*-Regeln entsprechen<sup>12</sup>. Man kann daher annehmen, daß die Bildung der Zwischenstufe A aus dem Azirin in einem zweistufigen Prozeß erfolgte.

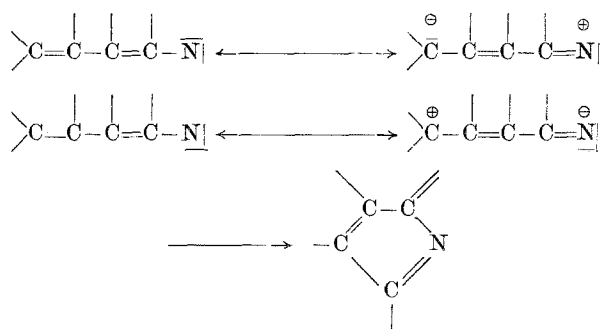
Die Vinylnitrene stellen ein 1,3-dipolares System ohne Oktett-Stabilisierung dar<sup>13</sup>. Die Öffnung des Azirins zum Vinylnitren könnte daher als 1,3-dipolare Ringöffnung, die Rückreaktion als 1,3-dipolare Cyclisierung aufgefaßt werden.

Die Bildung der Indolkörper aus dem En-nitren könnte auf zwei Wegen erfolgen. 1. Der Nitrenstickstoff greift an den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten unter Bildung von A an. 2. Der Nitrenstickstoff schiebt sich direkt in die CH-sigma-Bindung unter Umgehung von A ein.

Die hier erhaltenen Ergebnisse sprechen für den Weg 1. So trat bei der Thermolyse in keinem Fall eine Cyclisierung zu einem sechsgliedrigen Ring ein, selbst dann nicht, wenn die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes durch Substitution, wie in **1 c**, **d** und **1 i**, nicht möglich war. Die Bildung von sechsgliedrigen Ringen ist gegenüber fünfgliedrigen weniger begünstigt, doch wurde eine Reihe derartiger Cyclisierungen bei Thermolysen

bzw. Photolysen von Aziden bekannt<sup>14</sup>. Bei den Thermolysen von **1 e, f, g, h** und **i** entstand unter Cyclisierung nur ein Produkt, obwohl ein zweites Isomeres erwartet werden konnte. Der Angriff des Nitrenstickstoffs erfolgte stets in der Richtung, daß eine Zwischenstufe niedrigster Energie durchlaufen wurde. Beim Einschubmechanismus kann ein derartiger Unterschied der Reaktivität der CH-Bindungen nicht erwartet werden, da das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem weitgehend intakt bleibt.

Die Bildung der Zwischenstufe A aus dem Vinylnitren kann als 1.5-dipolare Cyclisierung aufgefaßt werden.



Das Konzept der 1.5-dipolaren Cyclisierungen wurde von *Reimlinger* für oktettstabilisierte 1.5-Dipole definiert<sup>15</sup>. Der oben beschriebene 1.5-Dipol besitzt keine Oktett-Stabilisierung. Es besteht gegenüber den oktettstabilisierten 1.5-Dipolen nur insofern ein Unterschied, als ein solcher nur als kurzlebige Zwischenstufe auftreten kann. Welches der beiden Resonanzhybride, von denen das eine  $4\pi$ -, das andere  $6\pi$ -Elektronen besitzt, energetisch günstiger ist, wird von der Substitution abhängen. Die 1.5-dipolare Cyclisierung sollte den *Woodward—Hoffmann*-Regeln gehorchen<sup>16</sup>.

Die Bildung der Indole aus der Zwischenstufe A sollte durch eine sigmatrope 1.5-Verschiebung des Wasserstoffs erfolgen.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die NMR-Analysen wurden mit einem Jeol C 60 H Kernresonanzspektrometer, die IR-Analysen auf einem Beckman IR 5 A-Spektralphotometer durchgeführt. Zu der NMR-Analyse wurden die Substanzen in  $\text{CDCl}_3$  gelöst; *TMS* wurde als innerer Standard verwendet. Die Lage der Resonanzsignale wird in  $\delta$  (ppm) angegeben. Die NMR-Analysen werden in folgender Form wiedergegeben:

$\delta$  Multiplizität (Anzahl der Protonen, Zuordnung, Kopplungskonstante).

Weiters werden die Abkürzungen *S* = Singlett, *D* = Dublett, *T* = Triplet und *M* = Multiplett verwendet.

*Darstellung der  $\alpha$ -Azidoacrylester (1a—1i)*

Zu einer Lösung von 0.08 Grammatomen Na in 55—60 ml 99.95proz. Äthanol wurden bei 5—10° unter kräftigem Rühren ein Gemisch von 0.08 Mol Azidoessigsäureäthylester und 0.02 Mol Aldehyd — bei **1 d** war der Zusatz von 20 ml absol. Benzol nötig — im Laufe von 25—30 Min. zugesetzt. Bis zum Abklingen der Stickstoffentwicklung (30—60 Min.) wurde bei der gleichen Temp. gerührt. Die Hälfte des Lösungsmittels wurde bei max. 30° rasch im Vak. abdestilliert und die tiefbraune Lösung mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 500 ml Eiswasser versetzt. Anschließend wurde 3—4mal mit Äther extrahiert, filtriert, mit HOH neutral gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand in Benzin/Benzol (2 : 1) gelöst und durch eine 2 cm hohe Schicht von Kieselgel (Merck, 0.05—0.20 mm) filtriert.

Da das Rohprodukt von **1 d** noch 9-Anthrylaldehyd enthielt, wurde dieses in Benzol/Äthanol mit Semicarbazidreagens 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach dieser Zeit war kein Aldehyd mehr nachweisbar. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches wurde in Benzol aufgenommen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die oben beschriebene Filtration durch Kieselgel wurde wiederholt.

Nach Einengen der Filtrate im Vak. wurden gelbe Öle bzw. Kristalle erhalten. Die in der Tab. angegebenen Ausb. beziehen sich auf die so erhaltenen Produkte.

Analysenreine Präparate wurden unter Verlust von 5—10% durch Umkristallisieren erhalten. **1 a**, **e**, **f**, **g**, **h**, **i** und **j** wurden aus  $P\ddot{A}$ , **1 b**, **c** und **d** aus  $P\ddot{A}$ /Äther bzw. Benzol/ $P\ddot{A}$  2—3mal umkristallisiert. Bei **1 c** war zusätzlich eine Reinigung durch Säulenchromatographie (1 g Substanz/30 g Kieselgel, Merck, 0.05—0.20 mm) notwendig.

NMR: Die Spektren zeigen das Triplett und Quartett der  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe im typischen Bereich. Olefinproton: 6.78—7.05 bei **1 e—i**, 7.60 bei **1 b** und 7.47 bei **1 c**. Bei **1 a** und **1 d** konnte die Lage der Resonanzsignale nicht bestimmt werden.

**1 b**: 3.88 *S* (3,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.8—8.3 *M* (6, Arom.).

**1 c**: 4.98 *S* (3,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 7.1—8.0 *M* (6, Arom.).

**1 e**: 7.3—8.3 *M* (7, Arom.).

**1 f**: 7.06 *dubl. D* (1, H-3); 6.44 *dubl. D* (1, H-4); 7.42 *dubl. D* (1, H-5);  $J_{3,4} = 3.4$  Hz,  $J_{3,5} = 0.7$  Hz,  $J_{4,5} = 1.5$  Hz.

**1 g**: 7.26 *dubl. D* (1, H-3); 6.98 *dubl. D* (1, H-4); 7.42 *dubl. D* (1, H-5);  $J_{4,5} = 5.1$  Hz,  $J_{3,4} = 3.7$  Hz;  $J_{3,5}$  konnte nicht bestimmt werden.

**1 h**: 7.16 *dubl. D* (1, H-3); 6.26 *dubl. D* (1, H-4); 6.75 *dubl. D* (1, H-5);  $J_{3,5} = 1.5$  Hz,  $J_{3,4} = 3.8$  Hz,  $J_{4,5} = 2.6$  Hz.

**1 i**: 7.81 *dubl. D* (1, H-2); 7.23 *dubl. D* (1, H-4); 7.42 *dubl. D* (1, H-5);  $J_{4,5} = 5.2$  Hz,  $J_{2,5} = 3.0$  Hz,  $J_{2,4} = 1.2$  Hz.

**1 j**: 6.80 *D* (1, H-4); 7.31 *D* (1, H-5);  $J_{4,5} = 5.2$  Hz.

IR: Alle Verbindungen zeigten in  $\text{CCl}_4$  die  $\text{N}_3$ -Absorption bei 2130  $\text{cm}^{-1}$  und bei etwa 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande der Äthoxycarbonylgruppe liegt bei 1725  $\text{cm}^{-1}$ .

*Darstellung der 1-Aryl-2-azido-3-(2-pyridyl)propenone (1k und 1l)*

Die in der Tab. angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes  $\omega$ -Azidoacetophenon.

Zu einer Mischung von 50 ml absol. Methanol, 40 ml absol. Cyclohexan, 0.20 Mol Piperidinacetat und 0.05 Mol Pyridin-2-aldehyd werden 0.04 Mol  $\omega$ -Azidoacetophenon gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20—40 Stdn. lichtgeschützt bei Raumtemp. stehengelassen, bis kein Azidoacetophenon mehr nachweisbar war. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mit kaltem Äthanol gewaschen, in Benzin/Benzol (1 : 1) gelöst und durch eine 2 cm hohe Schicht von Kieselgel (Merck, 0.05 bis 0.20 mm) filtriert. Das Lösungsmittelgemisch wurde abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

**1 k**: NMR: 2.43 *S* (3, CH<sub>3</sub>); 6.66 *S* (1, Olef.); 8.62 *dubl. D* (1, Pyridin-H-6, *J* = 6 und etwa 1 Hz); 8.30 *D* (1, Pyridin-H-3, *J* = 8 Hz); 7.0—7.9 *M* (2, Pyridin, H-4 und H-5); 7.30 und 7.73 *A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>* (4, Arom., *J* = 8 Hz).

IR: 2120 (N<sub>3</sub>), 1645 (C=O), 1610, 1368 (N<sub>3</sub>), 1257 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>).

**1 l**: NMR: 6.33 *S* (1, Olef.); 8.72 *D* (1, Pyridin-H-6); 8.2—8.5 *M* (2, Pyridin); 7.15 *M* (1, Pyridin); 7.36 und 7.62 *A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>* (4, Arom.).

IR: 2130 (N<sub>3</sub>), 1650 (C=O), 1590, 1368, 1257 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>).

#### Thermolyse der Azide **1 a—i**

1 g Azid wurde in 100 ml absol. p-Xylol gelöst, die Lösung unter Rühren rasch zum Sieden gebracht und 10 Min. auf dieser Temp. gehalten. Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der kristalline Rückstand nach Zugabe von 5 ml Pentan abgesaugt.

#### 2-Carbäthoxy-3H-benz[e]indol (**2 a**) aus **1 a**

Umkristallisiert aus Benzol; Schmp. 165° (Lit. 161—162°<sup>17</sup>, 164—165°).

#### 2-Carbäthoxy-5-methoxy-3H-benz[e]indol (**2 b**) aus **1 b**

Umkristallisiert aus Benzol; Schmp. 195°

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 71.09, H 5.59. Gef. C 71.35, H 5.91.

#### 2-Carbäthoxy-1H-benz[g]indol (**3**) aus **1 c**

Umkristallisiert aus Äthanol; Schmp. 169° (Lit. 160°<sup>4</sup>).

#### 5-Carbäthoxy-4H-furo[3,2-b]pyrrol (**4**) aus **1 f**

Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, durch eine 1 cm hohe Schicht von Kieselgel filtriert und aus Benzin umkristallisiert; Schmp. 121.5°.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 60.33, H 5.06, N 7.82.  
Gef. C 60.64, H 5.34, N 7.76.

NMR: 6.79 *dubl. D* (1, H-3, *J* = 0.7 und 0.7 Hz); 7.49 *D* (1, H-5, *J* = 2.3 Hz); 6.42 *dubl. D* (1, H-6, *J* = 2.3 und 0.7 Hz).

IR: 3440 und 3310 (NH), 1698 (C=O) cm<sup>-1</sup> (CCl<sub>4</sub>).

#### 5-Carbäthoxy-4H-thieno[3,2-b]pyrrol (**5**) aus **1 g**

Umkristallisiert aus Benzin; Schmp. 131° (Lit. 129—130.5° aus Cyclohexan, 132—133° aus Methylcyclohexan<sup>5</sup>).



NMR: Die von *Gale, Scott* und *Snyder* angegebenen Kopplungskonstanten und Lagen der Resonanzsignale stimmen mit den hier gefundenen vollständig überein<sup>5</sup>.

*2-Carbäthoxy-4-methyl-pyrrolo[3,2-b]pyrrol (6) aus 1 h*

Das Rohprodukt wurde in Benzol/Benzin (3 : 1) gelöst und durch eine 2 cm hohe Schicht Kieselgel filtriert und anschließend im Vak. sublimiert; Schmp. 106°.

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 62.49, H 6.29, N 14.58.  
Gef. C 62.39, H 6.49, N 14.34.

NMR: 3.59 *S* (3, CH<sub>3</sub>-N); 5.93 *D* (1, H-3,  $J_{NH,3} = 3$  Hz); 6.78 *M* (2, H-5 und H-6); 9.0 breites Signal (1, NH).

*5-Carbäthoxy-6H-thieno[2,3-b]pyrrol (7) aus 1 i*

Das Rohprodukt wurde im Vak. sublimiert und anschließend aus Benzin umkristallisiert; Schmp. 117.5°.

$C_9H_9NO_2S$ . Ber. C 55.36, H 4.65, N 7.17.  
Gef. C 55.12, H 4.92, N 7.01.

NMR: 6.92 und 6.88 *AB* (2, H-2 und H-3,  $J_{2,3} = 5.2$  Hz); 7.08 *D* (1, H-4,  $J_{4,NH} = 2$  Hz); 10.47 breites Signal (1, NH).

*Thermolyse von 1 k und 1 l*

1.5 g Azid wurde in 150 ml absol. p-Xylol gelöst und 15 Min. unter Rühren am Rückfluß gekocht. Vier gleichartig durchgeführte Ansätze wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit verd. HCl extrahiert. Die wäßr. Phase wurde neutralisiert, das ausgeschiedene Produkt mit Benzol extrahiert und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Merck, 0.05—0.20 mm, 15 cm, 3 cm Ø, Laufmittel Benzol) gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurde **8 k** bzw. **8 l** erhalten.

Die CHCl<sub>3</sub>-Phase, die die Acetonitrile (**9 k** und **9 l**) enthält, wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das CHCl<sub>3</sub> abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

*2-(p-Toluyll)-1.7a-diazainden (8 k)*

3.5 g; Schmp. 106.5°.

$C_{15}H_{12}N_2O$ . Ber. C 76.25, H 5.12, N 11.86.  
Gef. C 76.00, H 5.09, N 12.02.

NMR: 7.13 *S* (1, H-3); 7.66 *D* (1, H-4); 7.18 dubl. *D* (1, H-5); 6.89 *T* (1, H-6); 8.52 *D* (1, H-7); 8.20 und 7.30 *A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>* (4, Arom., 8 Hz); 2.45 *S* (3, CH<sub>3</sub>);  $J_{4,5} = 9$  Hz,  $J_{5,6} = J_{6,7} = 7$  Hz.

IR: 1625, 1610, 1330, 892, 755, 730 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>).

*2-(p-Chlorbenzoyl)-1.7a-diazainden (8 l)*

3.5 g; Schmp. 111°.

$C_{14}H_9ClN_2O$ . Ber. C 65.50, H 3.53, N 10.92.  
Gef. C 65.21, H 3.81, N 11.17.

NMR: Die Lage der Resonanzsignale und Kopplungskonstanten der Diazaindenprotonen entspricht denen von **8 k**.

IR: 1660, 1590, 1330, 897, 762, 737  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ).

*p*-Toluyl-2-pyridyl-acetonitril (**9 k**)

0.9 g; Schmp. 187°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 76.25, H 5.12, N 11.86.  
Gef. C 76.14, H 5.38, N 11.89.

NMR: 7.68 und 7.88  $A_2X_2$  (4, Arom.); 2.42 *S* (3,  $\text{CH}_3$ ); 7.6—6.8 *M* (5, CH und Pyridin).

IR: 2220 (CN), 1635 (C=O, Chelat)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ).

*p*-Chlorbenzoyl-2-pyridyl-acetonitril (**9 l**)

0.89 g; Schmp. 207°.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}$ . Ber. C 65.50, H 3.53, N 10.92.  
Gef. C 65.15, H 3.65, N 11.12.

IR: 2210 (CN), 1635 (C=O, Chelat)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ).

*1H-Benz[g]indol-2-carbonsäure*

1 g **3** wurde in 25 ml Äthanol (95proz.) mit 10 ml NaOH (4proz.) 90 Min. am Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in HOH gelöst. Es wurde mit HCl angesäuert, filtriert, gewaschen, in Äthanol mit A-Kohle behandelt und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 220—223° Zers. (Lit. 204°, Zers.<sup>4</sup>).

*Benz[g]indol*

*1H-Benz[g]indol-2-carbonsäure* wurde 10 Min. auf 230° erhitzt und das Decarboxylierungsprodukt im Vak. sublimiert. Umkristallisation aus Benzol/Benzin; Schmp. 179—180° (Lit. 180°<sup>4</sup>).

*2-(p-Toluyl)-3-brompyrazolo[1.5-a]pyridin*

0.7 g (3 mMol) **8 k** wurden in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und 3 mMol  $\text{Br}_2$  in 5proz.  $\text{CHCl}_3$ -Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert, in Äther gelöst und mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung geschüttelt. 0.85 g (90% d. Th.), Schmp. (aus Äthanol): 96°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$ . Ber. C 57.16, H 3.52. Gef. C 57.14, H 3.23.

NMR: 7,64 *D* (1, H-4); 7,24 dubl. *D* (1, H-5); 6,90 *T* (1, H-6); 8,45 *D* (1, H-7);  $J_{4,5} = 9$  Hz,  $J_{5,6} = J_{6,7} = 7$  Hz; 8,10 und 7,31  $A_2X_2$  (4, Arom.,  $J = 8$  Hz).

IR: 1645 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ).

*1-Methyl-2-(p-toluyl)-pyrazolo[1.5-a]pyridin-hydrogensulfat bzw. -methylsulfat*

0.6 g **8 k** wurden mit 5 ml Dimethylsulfat 6 Stdn. bei 70—75° gerührt. Auf Zusatz von absol. Äther fiel ein braunes Öl aus, das nach kurzer Zeit

kristallisierte. Das graugrüne Produkt (0.72 g) wurde in Methanol mit A-Kohle behandelt. Umkristallisation aus feuchtem Dioxan, dann aus Methanol; Schmp. 219.5°.

$C_{16}H_{16}N_2O_5S$ . Ber. C 55.16, H 4.63, N 8.04.

Gef. C 55.29, H 4.72, N 7.47.

Wurde das Produkt aus absol. Methanol<sup>\*</sup> unter Vermeidung des feuchten Dioxan umkristallisiert, so konnte an Stelle des Hydrogensulfates das Methylsulfat erhalten werden; Schmp. 159—161°.

$C_{17}H_{18}N_2O_5S$ . Ber. C 56.34, H 5.01. Gef. C 56.47, H 5.10.

*1-Methyl-2-(p-chlorbenzoyl)-pyrazolo[1.5-a]pyridin-methylsulfat*

Die Darstellung erfolgte analog aus **8 1**; Schmp. 163.5°.

$C_{16}H_{15}ClN_2O_5S$ . Ber. C 50.21, H 3.95, N 7.31.

Gef. C 50.66, H 4.19, N 7.12.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, Mh. Chem. **101**, 161 (1970).
- <sup>2</sup> D. Knittel, H. Hemetsberger, R. Leipert und H. Weidmann, Tetrahedron Letters **17**, 1459 (1970).
- <sup>3</sup> E. A. Goldsmith und H. G. Lindwall, J. org. Chem. **18**, 507 (1953).
- <sup>4</sup> H. N. Rydon und S. Siddappa, J. Chem. Soc. **1951**, 2462.
- <sup>5</sup> W. W. Gale, A. N. Scott und H. R. Snyder, J. Org. Chem. **29**, 2160 (1964).
- <sup>6</sup> T. Sasaki, K. Kanematsu und Y. Yukimoto, J. Chem. Soc. **21**, 3557 (1962).
- <sup>7</sup> W. Lüttke und H. Marsen, Z. Elektrochem. **57**, 680 (1953).
- <sup>8</sup> H. Hemetsberger und D. Knittel, Mh. Chem. **103**, 205 (1972).
- <sup>9</sup> G. Smolinsky, J. Org. Chem. **27**, 3557 (1962).
- <sup>10</sup> C. G. Overberger und A. E. Borchert, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1007 (1960).
- <sup>11</sup> M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1961**, 3547; R. J. Ellis, l. c. **1964**, 959, 4188; C. J. Elliot und H. M. Frey, l. c. **1965**, 345; **A 1966**, 553.
- <sup>12</sup> P. H. Mazzocchi und H. J. Tamburin, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7220 (1970).
- <sup>13</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).
- <sup>14</sup> G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4717 (1960); **83**, 2489 (1961); I. Brown und O. E. Edwards, Canad. J. Chem. **45**, 2599 (1967); R. Lediger und J. McKenna, Chem. Ind. **1963**, 1662.
- <sup>15</sup> H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 1900 (1970).
- <sup>16</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie. 1970.
- <sup>17</sup> G. R. Clemo und N. Legg, J. Chem. Soc. **1947**, 539.