

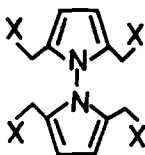
1,4;8,11-BISIMINO-[14]ANNULEN

Von Wilhelm Flitsch und Hermann Peeters

Organisch-Chemisches Institut der Universität 44 Münster, Orléans-Ring 23

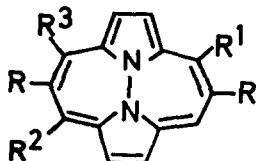
(Received in Germany 13 February 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

1,1'-Bipyrrole 1 sind durch Olefinierung von N,N'-Bissuccinimid mit stabilisierten Phosphoranen gut zugänglich geworden<sup>1)</sup>. Aus 1a konnten wir kürzlich die hydrazinüberbrückten [14]Annulene 2b<sup>1)</sup> und 2c<sup>2)</sup> darstellen. Versuche, aus 1b das unsubstituierte 10b,10c-Diazadicyclopenta[ef,kl]heptalen 2a darzustellen, führten zunächst zum 1,4;8,11-Bisimino-[14]annulene 3a.



1a: X-CN

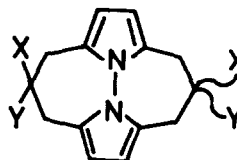
1b: X-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



2a: R=R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H

2b: R=N(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CN, R<sup>3</sup>=H

2c: R=N(COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=CN, R<sup>2</sup>=H

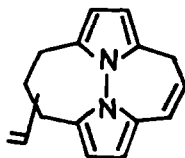


3a: X, Y=O

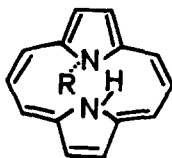
3b: X=Y=H

3c: X=H, Y=OH

3d: X=H, Y=OTs



4



5a: R=H

5b: R-COCH<sub>3</sub>

Durch Dieckmann-Kondensation von 1b mit Natriumhydrid in Toluol und anschließende hydrolytische Decarboxylierung erhält man in einer Gesamtausbeute von 15 % das Diketon 3a<sup>3)</sup>. Wolff-Kishner-Reduktion von 3a ergab 3b (40 %). Mit Natriumborhydrid entstand aus 3a der Alkohol 3c (50 %), der in der üblichen Weise zu 3d (60 %) tosyliert wurde. Eine anschließende Behandlung mit Kalium-tert.-butylat in Toluol ergab in 70 % Ausbeute das Olefin 4<sup>4)</sup>. Die Dehydrierung von 3a und 4 gelang bisher nicht. Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd bewirkt eine Isomerisierung von 4 zum instabilen 1,4;8,11-Bisimino-[14]annulen 5a (45 %), welches mit Essigsäureanhydrid in Pyridin zum stabilen Monoacetat 5b (85 %) umgesetzt werden konnte.

Die Bisimino-[14]annulene 5 sind diastrop: In ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren finden sich Signale für Ringprotonen bei  $\delta = 7.7 - 8.4$  ppm, für NH-Protonen (nachgewiesen durch H/D-Austausch mit D<sub>2</sub>O) bei -2.1 ppm (5a) und -3.1 ppm (5b), sowie für die Acetylgruppe in 5b bei -1.34 ppm. Ein Dreidingsmodell von 5a ist spannungsfrei planar, wenn sich die NH-Protonen oberhalb und unterhalb der Ringebene befinden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W.Flitsch und H.Peeters, Chem.Ber. 106, 1731 (1973).
- 2) W.Flitsch und H.Peeters, unveröffentlichte Versuche.
- 3) Alle Verbindungen wurden durch Analysen und Massenspektren charakterisiert.
- 4) Die Position der zweiten Doppelbindung in 5 haben wir nicht ermittelt.