

PYRROLO[1,2-g]-5-AZACYCLO[3.2.2]AZIN.

Von Wilhelm Flitsch und Ernst Rudolf Gesing

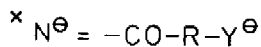
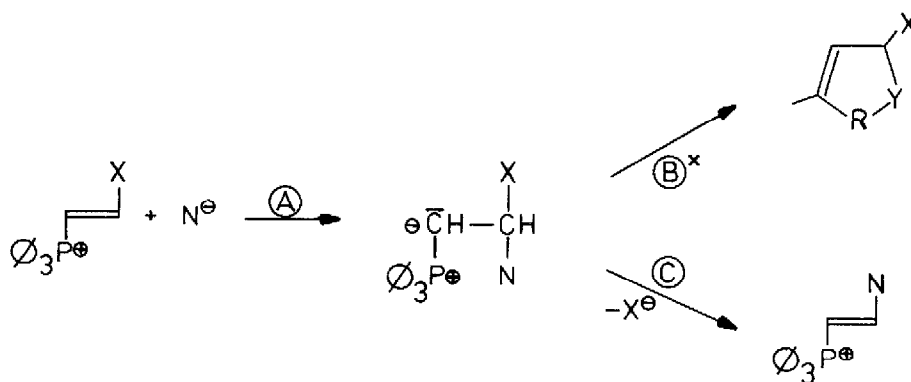
Organisch-Chemisches Institut der Universität

44 Münster, Orleansring 23.

(Received in Germany 23 March 1976; received in UK for publication 6 May 1976)

Vinylphosphoniumsalze reagieren mit Nucleophilen unter Bildung von Phosphoranen [Weg (A)]. Befindet sich im organischen Rest R des Nucleophils eine Oxogruppe in einer für das Phosphoran zugänglichen Position, so folgt auf die Addition eine intramolekulare Olefinierungsreaktion [Weg (B)]. Die Anwesenheit einer Austrittsgruppe X im Phosphoniumsalz hat eine auf die Addition folgende Eliminierung zur Folge [Weg (C)].

Beispiele für die Reaktionsfolge (A) - (B) stammen aus dem Schweizer'schen Arbeitskreis¹⁾. Substitutionsreaktionen des Typs (A) - (C) (X = P ϕ_3) wurden an Vinyl-bistriphenylphosphoniumsalzen untersucht²⁾.

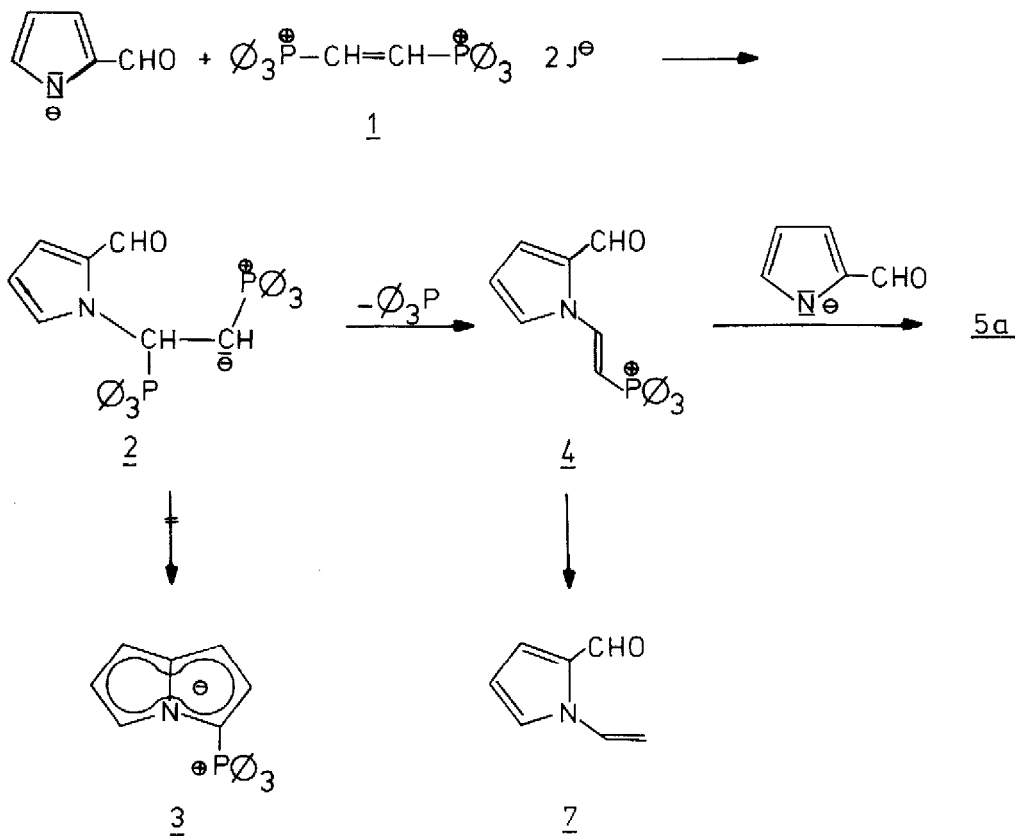


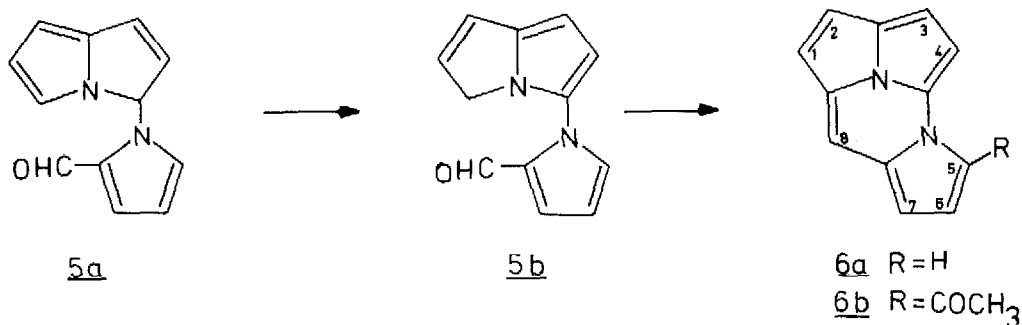
Uns interessierte die Frage, welche der beiden Konkurrenzreaktionen (B) oder (C) am aus dem Pyrrol-2-aldehyd-anion und Vinyl-bistriphenylphosphoniumjodid 1 erhältlichen Addukt 2 ablaufen würde. Eine Reaktionsfolge (A) - (B) sollte zum möglicherweise stabilisierten³⁾ Phosphorylid 3, die Sequenz (A) - (C) hingegen zum Phosphoniumsalz 4 führen.

Wie wir fanden, werden beide Alternativen in einer Mehrstufenreaktion nacheinander realisiert.

Einer Substitution am Vinylphosphoniumsalz (1→4) folgt eine Additions-Olefinierungs-Reaktion (4→5a). Die anschließende Isomerisierung (5a→5b) dürfte ebenso wie die intramolekulare Kondensation (5b→6a) über ein resonanzstabilisiertes β a-Azapentalen-anion³⁾ verlaufen.

6a wurde aus Pyrrol-2-aldehyd, 1 und Natriumhydrid in siedendem Xylol direkt in einer Ausbeute von 10 % erhalten.





Der vorgeschlagene Reaktionsweg stützt sich auf eine Umsetzung in siedendem Benzol. Neben den Pyrrolizinen 5a (17 %), 5b (8 %) und dem Cyclazin 6a konnten wir hier N-Vinyl-pyrrol-2-aldehyd 7 (4 %) isolieren, welches möglicherweise aus dem Salz 4 stammt⁴⁾.

Alle Verbindungen sind wenig beständig; 5a und 7 zersetzen sich selbst bei -30°C unter Stickstoff in wenigen Stunden. 6a kann aus 5b mit Kalium-tert.-butylat erhalten werden (73 %). In siedendem Essigsäureanhydrid entsteht aus 6a das stabile Monoacetylderivat 6b (92 %). Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Acetylierung in 5-Stellung stattgefunden hat ($J_{6,7}=4,0\text{ Hz}$). Die Umsetzung entspricht der elektrophilen Substitution der Indoizine, die bevorzugt in 3-Stellung erfolgt⁵⁾.

NMR-Spektrum von 6a und 6b (in Aceton- d_6):

Chemische Verschiebungen (δ -Werte)	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
<u>6a</u>	7,27	6,96	6,76	6,72	8,02	6,99	6,87	7,64
<u>6b</u>	7,06	7,49	6,94	7,7	-	8,00	6,98	7,8
Kopplungskonstanten (Hz)	J_{12}	J_{34}	J_{56}	J_{57}	J_{67}	J_{58}	J_{78}	
	5,0	4,0	2,75	1,25	4,0	0,5	-	
	4,9	4,7	-	-	4,0	-	1,0	

Pyrrolo[1.2-g]-5-azacycl[3.2.2]azine 6 sind diatrop. Eine HMO-Rechnung ($\alpha_N = \alpha_C + 1.5B$; $B_{CN} = 0.9B_{CC}$) ergibt für 6a ein wenig bindendes höchstes besetztes Orbital. Die Resonanzenergie (REPE-Wert⁶) beträgt für 6a 0.024 B und ist denen des Indolizins (0.027 B) und des Isoindols (0.029 B) vergleichbar.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E.E.Schweizer und K.K.Light, J.Amer.Chem.Soc. 86,2963(1964);
J.Org.Chem. 31,870(1965).
- 2) H.Christol, H.-J.Cristau und J.-P.Joubert, Bull.Soc.Chim.Fr. 1974,1421.
- 3) T.J.Katz und W.Okamura, Tetrahedron 23,2941(1967);
W.Flitsch und R.Heidhues, Chem.Ber. 101,3843(1968).
- 4) Von allen neuen Verbindungen liegen befriedigende Analysen vor. 5a: $\bar{C}l$, $\nu_{CO} = 1660 \text{ cm}^{-1}$, MS: (m/e): 198(M^+ ,70%),104(100%); 5b: $\bar{C}l$, $\nu_{CO} = 1661 \text{ cm}^{-1}$; das Massenspektrum ist mit dem von 5a identisch; 7: $\bar{C}l$, $\nu_{CO} = 1670 \text{ cm}^{-1}$; MS: (m/e): 121(M^+ ,100%). Die Verbindungen 5a, 5b und 7 sind nicht unzersetzt destillierbar.
6a: Schmp. 138°C(aus Benzin) MS: (m/e): 180(M^+ ,32%)
6b: Schmp. 160°C(aus Benzin) MS: (m/e): 222(M^+ ,20%),179(14%).
- 5) M.Fraser, A.Melera, B.B.Molly und D.H.Reid, J.Chem.Soc.(London) 1962,3288;
M.Fraser, S.McKenzie und D.H.Reid, J.Chem.Soc.(London) 1966,B,44;
W.L.F.Armarego, J.Chem.Soc.(London) 1966,B,191.
- 6) B.A.Hess jr., L.J.Schaad und C.W.Holyoke jr., Tetrahedron 28,3657(1972).