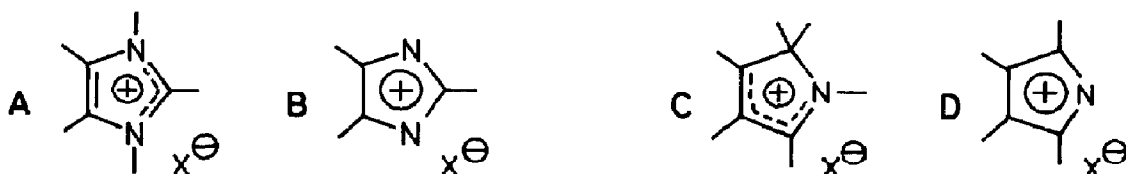


DEHYDROPYRROLIUMSALZE

Rudolf Gompper* und Martina Junius
Institut für Organische Chemie der Universität München
Karlstraße 23, D-8000 München 2

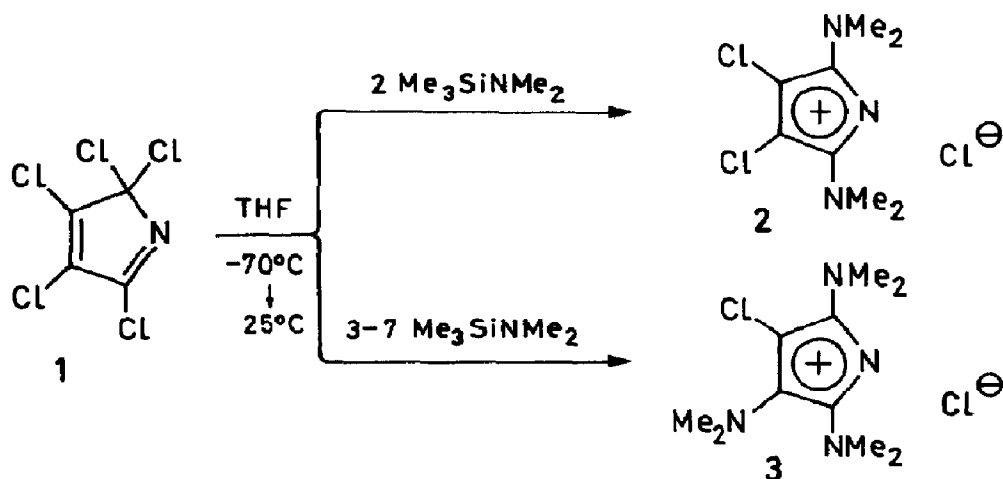
Reaction of pentachloro-2H-pyrrole with trimethylsilyldimethylamine gives azacyclopentadienylium chlorides which can be converted into inverse polarized azacyclopentadienones and 1-azafulvenes.

Von den Imidazolen leiten sich zwei Arten von Oniumsalsen ab, die normalen Imidazoliumsalsen A und die Dehydroimidazoliumsalsen B. Letztere lassen sich auch als 1,3-Diaza-cyclopentadienyliumsalsen bezeichnen; sie sind wegen ihrer



Beziehung zu den antiaromatischen Cyclopentadienyliumsalsen¹⁾ von besonderem Interesse. Tris-diethylamino-1,3-diaza-cyclopentadienyliumsalsen²⁾ sind bemerkenswert stabil (Tris-dimethylaminophenyl-1,3-diaza-cyclopentadienyliumsalsen sind schon länger bekannt³⁾); es ist daher zu erwarten, daß man auch Azacyclopentadienyliumsalsen D, Dehydroanaloge der Pyrroliumsalsen C, herstellen kann.

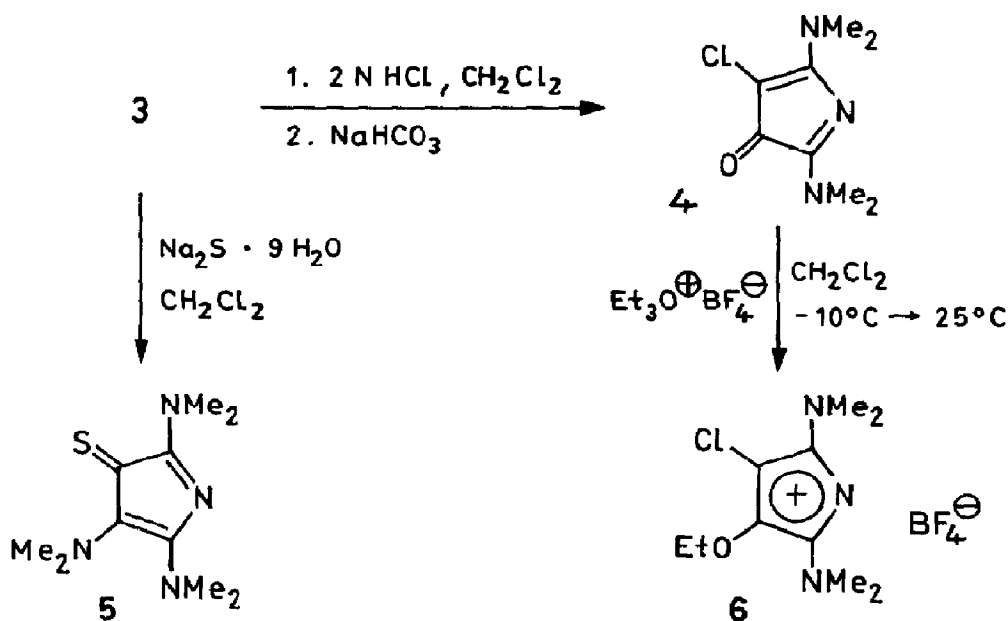
Bei der Umsetzung von Pentachlor-2H-pyrrol 1 (Herstellung und Struktur vgl. ⁴⁾) mit einem Überschuß von Trimethylsilyldimethylamin (Vereinigen der Reaktionspartner bei -70°C in Tetrahydrofuran, dann 12 h Rühren der Mischung bei Raumtemperatur) fällt ein sehr hygroskopisches rotes Pulver aus, bei dem es sich auf Grund der spektroskopischen Daten und der Folgereaktionen um das 2,3,5-Tris-(dimethylamino)-4-chlor-azacyclopentadienyliumchlorid 2 handelt (Ausb. 97%; Schmp. $98-99^{\circ}\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 477 (3.07), 350 nm (4.10); IR (CH_2Cl_2): 1593 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.20 (s; 6 H, $\text{C}^3\text{-N-CH}_3$), 3.63 (s; 6 H, N-CH_3), 3.80 (s; 6 H, N-CH_3); das nicht umkristallisierbare Produkt ist mit etwas Dimethylaminhydrochlorid verunreinigt; mit Antimonpentachlorid in Methylenchlorid entsteht ein reines, nicht mehr hygroskopisches rotes Hexachloroantimonat).



Läßt man **1** mit 2 Äquivalenten Trimethylsilyldimethylamin reagieren, so erhält man 2.5-Bis-(dimethylamino)-3.4-dichlor-azacyclopentadienylkationchlorid **2** als hygroskopisches gelbes Pulver (Ausb. 91%; Schmp. 143°C (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 408 (3.35), 306 nm (3.98); IR (CH_2Cl_2): 1613 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.77 (s; 6 H), 4.00 (s; 6 H); das nicht umkristallisierbare Produkt enthält wie **2** etwas Dimethylaminhydrochlorid; mit Antomontpentachlorid erhält man ein reines blaßgelbes Hexachloroantimonat).

Die saure Hydrolyse von **3** führt zum 2.4-Bis-(dimethylamino)-5-chlor-3-azacyclopentadienon **4** (Ausb. 64%; rote Nadeln, Schmp. 114°C (Zers.); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 482 (3.14), 307 nm (3.88); IR (KBr): 1665, 1638, 1571 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.27 (s; 3 H), 3.40 (s; 3 H), 3.59 (s, 3 H), 3.72 (s; 3 H)). Die spektroskopischen Daten - tiefe C=O-Valenzschwingungsfrequenz, schwach negative Solvatochromie - deuten auf eine hohe Polarität von **4** im Sinne der Beteiligung einer Resonanzstruktur mit positivem 5-Ring und negativem Sauerstoff hin. Man darf somit **4** zu den Verbindungen rechnen, die eine Polarisierung aufweisen, die der der "normalen" Cyclopentadienone entgegengesetzt ist (vgl.⁵). Das 2-Dimethylamino-4.5-diphenyl-3-aza-cyclopentadienon, der erste Vertreter des Verbindungstyps **4**, ist aus Diphenylcyclopropenon und Tetramethylguanidin hergestellt worden^{6,7}).

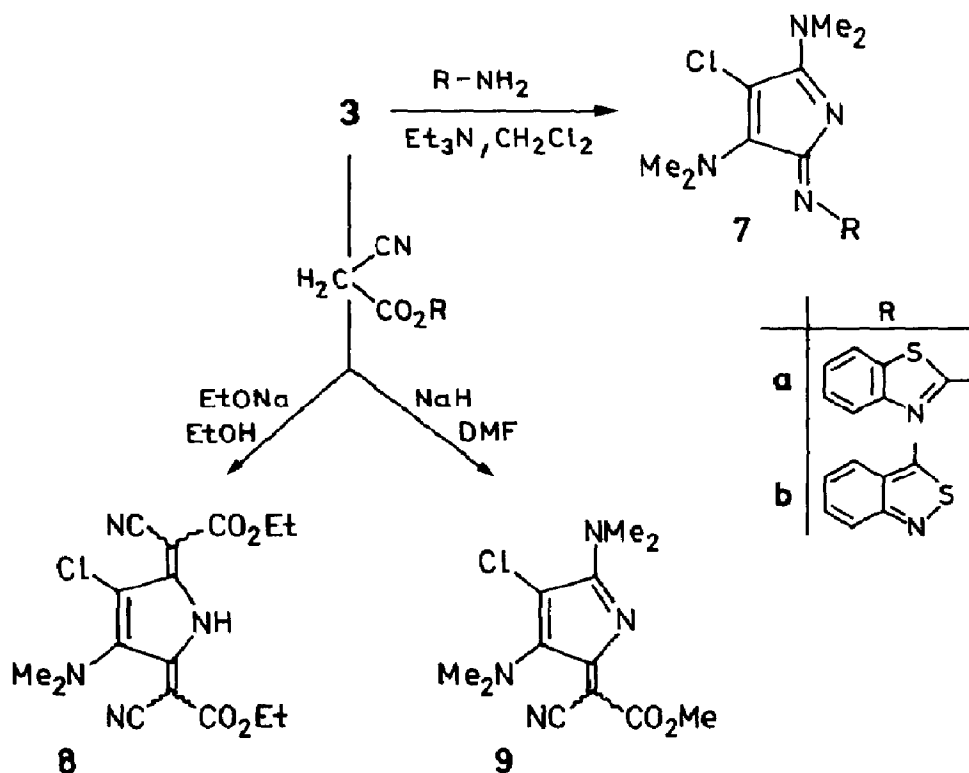
Mit der "inversen" Polarisierung von **4** steht auch die Umsetzung mit Triethyloxonium-tetrafluorborat im Einklang, die das 2.5-Bis-(dimethylamino)-3-ethoxy-4-chlor-azacyclopentadienylkation-tetrafluorborat **6** ergibt (Ausb. 95%; gelbe Nadeln, Schmp. $112-114^\circ\text{C}$; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 405 (3.14), 313 nm (4.32); IR (KBr): $1604, 1053\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.50 (t; 3 H),



3.54 (s; 3 H), 3.63 (s; 3 H), 3.68 (s; 3 H), 3.80 (s; 3 H), 4.85 (q; 2 H)). Überraschenderweise bildet sich bei der Einwirkung von Natriumsulfid auf 3 nicht ein zu 4 analoges Produkt, sondern das 2.4.5-Tris-(dimethylamino)-3-azacyclopentadien-2-thion 5 (Ausb. 22%; schwarz glänzende Plättchen, Schmp. 142–145°C (aus Methanol); UV/VIS (Benzol): λ_{max} (lg ϵ) = 563 (3.65), 347 nm (4.21); IR (KBr): 1579 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.91 (s; 6 H), 3.37 (s; 6 H), 3.76 (s; 3 H), 4.17 (s; 3 H)).

Primäre Amine und methylenaktive Verbindungen bevorzugen nach den bisherigen Beobachtungen den Angriff am C-2 von 3. Mit 2-Aminobenzthiazol und 7-Aminobenzisothiazol erhält man die Azacyclopentadienonimine 7 (7a: Ausb. 53%; dunkelrote Nadeln (aus Methylenechlorid-Ether), Schmp. 193°C (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 482 (3.88), 445 (4.25), 418 (4.33), 395 (4.26), 295 (3.86), 281 (3.85), 254 nm (3.95); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.91 (s; 6 H), 3.44 (s; 6 H), 7.23–8.13 (m; 4 H); 7b: Ausb. 53%; rotes Pulver (aus Methylenechlorid-Pentan), Schmp. 179°C (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 545 (3.97), 501 (4.25), 472 (4.25), 388 (3.86), 371 (3.88), 371 nm (4.03)).

Die Umsetzung von 3 mit Natriumcyanessigsäuremethylester in Dimethylformamid liefert das 2.4-Bis-(dimethylamino)-3-chlor-6-cyan-6-methoxycarbonyl-1-azafulven 9 (Ausb. 32%; dunkelrote hexagonale Säulen (aus Chloroform-Ether); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 398 (4.37), 268 nm (3.57); IR (KBr): 2200, 1721, 1622, 1537 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.95 (s; 6 H, C⁴-N-CH₃), 3.44 (s;



6 H), 3.86 (s; 3 H, OCH₃). Führt man die Reaktion in Ethanol durch, so isoliert man das Succinimidderivat **8** (Ausb. 23%; weinrote Nadeln, Schmp. 168-169°C; IR (KBr): 3420, 2215, 2210, 1691, 1685, 1578 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (t; 6 H), 3.17 (s; 6 H), 4.43 (q; 4 H), 12.55 (s; 1 H)). Die Lage der CN-Bande im IR-Spektrum weist **9** als invers polarisiertes Fulven^{5,8,9)} aus.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

LITERATUR

- 1) R.Breslow in Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry (T.Nozoe, R.Breslow, K.Hafner, S.Ito, I.Murata), Vol. 1, S. 81, Hirokawa Publ.Comp., Tokyo 1973.
- 2) R.Gompper und K.Bichlmeyer, Angew.Chem. **91**, 170 (1979); Angew.Chem., Int. Ed.Engl. **18**, 156 (1979).
- 3) H.Baumgärtel und H.Zimmermann, Chem.Ber. **99**, 843 (1966).
- 4) P.H.Daniels, J.L.Wong, J.L.Atwood, L.G.Canada und R.D.Rogers, J.Org.Chem. **45**, 435 (1980).
- 5) a) Th.Eicher und M.Urban, Chem.Ber. **113**, 408 (1980). b) Th.Eicher, Th.Pfister und M.Urban, Chem.Ber. **113**, 424 (1980).
- 6) W.Ziegler, Dissertation, Universität München 1974.
- 7) Th.Eicher, F.Abdesaken, G.Franke, J.L.Weber, Tetrahedron Lett. **1975**, 3915.
- 8) Th.Eicher und Th.Born, Liebigs Ann.Chem. **762**, 127 (1972).
- 9) R.Gompper und K.Bichlmeyer, Tetrahedron Lett. **1980**.

(Received in Germany 9 May 1980)