

ring gedeutet werden kann. Die Verschiebung der ^{13}C -Signale zu tieferem Feld beim Übergang Chelatbildner \rightarrow Chelat müßte sich abschwächen oder umkehren, wenn statt eines Metallkations ein nullwertiges Metall den Chelatring bildet, wie es im Tetracarbonyl- α -diiminomolybdän^[2,5] der Fall ist. Tatsächlich verschiebt sich das ^{13}C -Signal des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs beim Übergang vom N,N' -Di-tert.-butyl-äthan-1,2-diimin zum Tetracarbonyl- N,N' -di-tert.-butyl-äthan-1,2-diiminomolybdän um 3.3 ppm nach höherem Feld (Tabelle 1).

Eingegangen am 29. September 1970 [Z 294]

Cyclisierende Kondensation von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit CH- und NH-aciden Verbindungen^[1,2]

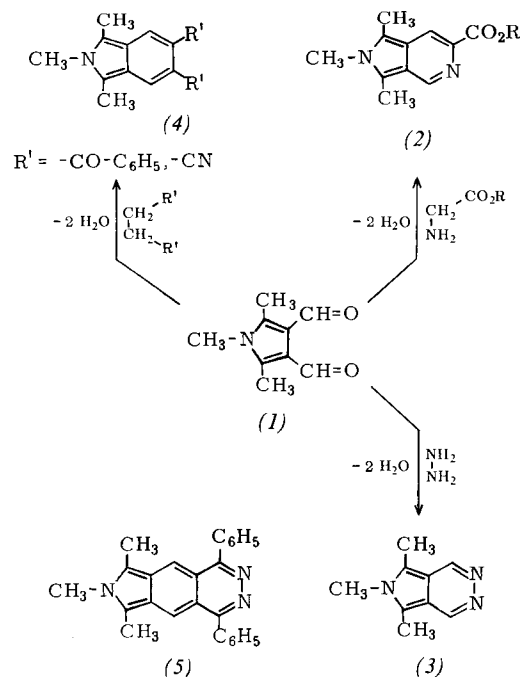
Von Richard Kreher und Günther Vogt^[*]

Die cyclisierende Kondensation von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit 1,3-bifunktionellen CH-aciden Verbindungen^[3] ermöglicht die Synthese bicyclischer Systeme mit einem isokondensierten Pyrrolring^[1,4]. Darauf aufbauend ist es uns gelungen, 1,2,5-Trimethyl-pyrrol-3,4-dicarbaldehyd (1) auch mit 1,2-bifunktionellen NH- und CH-aciden Komponenten zu kondensieren^[5].

Die bislang unbekannten 2H-Pyrrolo[3,4-c]pyridine (2) lassen sich so einfach und mit befriedigenden Ausbeuten aus (1) und α -Aminoessigsäurealkylestern mit Diäthylamin als Base bereiten. Die Kondensation wird durch die Bildung eines Azomethins eingeleitet, das intramolekular Wasser abspaltet.

Mit Hydrazin gelangt man in die Reihe der 6H-Pyrrolo[3,4-d]pyridazine (3), die thermisch erstaunlich stabil sind. Die Stickstoffatome in 5,6-Stellung verleihen dem System basischen Charakter, der durch die Monoalkylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten und durch die Löslichkeit in 2 N Salzsäure belegt wird. Die Reaktivität gegenüber Dienophilen ist wesentlich geringer als bei den N -Alkylisindolen^[6]; Verbindungen vom Typ (3) geben ebenso wie die vom Typ (2) mit N -Phenyl-maleinsäureimid bei Raumtemperatur keine Diels-Alder-Addition.

Umsetzung von (1) mit 1,2-Dicyano- oder 1,2-Dibenzoyl-äthan führt unter zweifacher Wasserabspaltung zu substituierten Isoindol-Abkömmlingen (4). Das 5,6-Dibenzoyl-isoidol (4), $\text{R}' = -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, läßt sich mit Hydrazin in das intensiv rote tricyclische System (5) umwandeln, das thermisch äußerst stabil ist und bei 535 bis 537 nm absorbiert.



Arbeitsvorschriften:

Zur Gewinnung von (2), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, läßt man (1) mit der äquimolaren Menge α -Aminoessigsäure-äthylester in Äthanol in Gegenwart von Diäthylamin 14 Std. bei Rückflußtemperatur reagieren und kristallisiert zur Reinigung aus Essigester um. Fp = 168 bis 172 °C (Zers.); Ausbeute 48%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 251 nm (4.57); 318 nm (3.92); 386 nm (3.47). — NMR: $\tau = 1.13$ bis 1.16 (1H-Dublett); $\tau = 1.81$ bis 1.84 (1H-Dublett); $\tau = 5.37$ bis 5.69 (2H-Quartett); $\tau = 6.30$ (3H-Singulett); $\tau = 7.43$ (3H-Singulett); $\tau = 7.50$ (3H-Singulett); $\tau = 8.43$ bis 8.67 (3H-Triplett)^[7].

Zur Bereitung von (3) wird (1) mit einem 12-fachen Überschuß an Hydrazinhydrat 1 Std. in äthanolischer Lösung erhitzt und durch Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Fp = 184 bis 190 °C; Ausbeute 82%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 231 nm (4.28); 285 nm (3.57); 359 nm (3.33). — NMR: $\tau = 1.00$ (2H-Singulett); $\tau = 6.25$ (3H-Singulett); $\tau = 7.50$ (6H-Singulett).

Zur Darstellung von (4), $\text{R}' = \text{CN}$, setzt man (1) mit einer äquimolaren Menge 1,2-Dicyano-äthyl in Gegenwart von 2 mol Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol um. Nach 30 min werden die gelbgrünen Kristalle abfiltriert, chromatographisch gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Fp = 272 bis 275 °C (Zers.); Ausbeute 17%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 210 nm (4.13); 228 nm (4.13); 270 nm (4.80); 337 nm (2.79); 401 bis 402 (3.30). — NMR: $\tau = 2.13$ (2H-Singulett); $\tau = 6.20$ (3H-Singulett); $\tau = 7.43$ (6H-Singulett).

Zur Gewinnung von (4), $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$, wird (1) mit der äquimolaren Menge 1,2-Dibenzoyl-äthan in äthanolischer Kaliumhydroxid-Lösung 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die gelbgrünen Kristalle werden abfiltriert und aus Essigester/Dimethylformamid (3:1) umkristallisiert. Fp = 217 °C (Zers.); Ausbeute 50%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 250 nm (4.57); 288 nm (4.37); 293 nm (4.86). — NMR: $\tau = 2.18$ bis 2.78 (12H-Multiplett); $\tau = 6.25$ (3H-Singulett); $\tau = 7.49$ (6H-Singulett).

Zur Überführung von (4), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$, in (5) erhitzt man mit einem 25-fachen Überschuß Hydrazinhydrat in Äthanol 2 Std. bei Rückflußtemperatur. Die rotvioletten Kristalle werden durch Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt. Fp = 210 °C (Zers.); Ausbeute 26%; λ_{max} in Methanol (log ϵ): 230 nm (4.48); 278 nm (4.50); 372 nm (3.76); 536 nm (3.35). — NMR: $\tau = 1.87$ (2H-Singulett); $\tau = 2.23$ (10H-Singulett); $\tau = 6.09$ (3H-Singulett); $\tau = 7.38$ (6H-Singulett).

Eingegangen am 15. September 1970 [Z 292]

[*] Doz. Dr. R. Kreher und Dr. G. Vogt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] 2. Mitteilung über Struktur und Reaktivität von isokondensierten heterocyclischen Systemen mit $4n$ und $(4n+2)$ π -Elektronen. — 1. Mitteilung: R. Kreher u. G. Vogt, Tetrahedron Letters, im Druck. — Vgl. G. Vogt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[2] 7. Mitteilung über Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen. — 6. Mitteilung: R. Kreher u. H. Hennige, Tetrahedron Letters, im Druck.

[3] Dieses Reaktionsprinzip basiert auf der Benzotropon-Synthese von J. Thiele u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 369, 287 (1909); J. Thiele u. E. Weitz, ibid. 377, 1 (1910).

[4] A. V. El'tsov, A. A. Ginesina u. L. N. Kivokurtseva, Tetrahedron Letters 1968, 735; Zhur. Org. Khim. 5, 961 (1969); A. V. El'tsov, L. N. Kivokurtseva u. A. A. Ginesina, ibid. 3, 1343 (1967).

[5] Angliederung eines sechsgliedrigen carbocyclischen Ringes an 1,2,5-trisubstituierte Pyrrole durch säurekatalysierte Kondensation mit Hexan-2,5-dion: C. O. Bender u. R. Bonnett, J. chem. Soc. (London) 1968, 3036.

[6] R. Kreher, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt, 1967; J. D. White u. M. E. Mann, Adv. Heterocyclic Chem. 10, 141 (1969).

[7] Alle NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.