

ring gedeutet werden kann. Die Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -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- $\alpha$ -diiminmolybdän<sup>[2, 5]</sup> der Fall ist. Tatsächlich verschiebt sich das  $^{13}\text{C}$ -Signal des sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffs beim Übergang vom *N,N'*-Di-tert.-butyl-äthan-1,2-diimin zum Tetracarbonyl-*N,N'*-di-tert.-butyl-äthan-1,2-diiminmolybdän um 3.3 ppm nach höherem Feld (Tabelle 1).

Eingegangen am 29. September 1970 [Z 294]

#### Arbeitsvorschriften:

Zur Gewinnung von (2), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, läßt man (1) mit der äquimolaren Menge  $\alpha$ -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%;  $\lambda_{\max}$  in Methanol (log ε): 251 nm (4.57); 318 nm (3.92); 386 nm (3.47). — NMR: τ = 1.13 bis 1.16 (1H-Dublett); τ = 1.81 bis 1.84 (1H-Dublett); τ = 5.37 bis 5.69 (2 H-Quartett); τ = 6.30 (3 H-Singulett); τ = 7.43 (3 H-Singulett); τ = 7.50 (3 H-Singulett); τ = 8.43 bis 8.67 (3 H-Triplett)<sup>[7]</sup>.

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%;  $\lambda_{\max}$  in Methanol (log ε): 231 nm (4.28); 285 nm (3.57); 359 nm (3.33). — NMR: τ = 1.00 (2H-Singulett); τ = 6.25 (3 H-Singulett); τ = 7.50 (6 H-Singulett).

Zur Darstellung von (4), R' = CN, setzt man (1) mit einer äquimolaren Menge 1,2-Dicyano-äthylen 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%;  $\lambda_{\max}$  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: τ = 2.13 (2 H-Singulett); τ = 6.20 (3 H-Singulett); τ = 7.43 (6 H-Singulett).

Zur Gewinnung von (4), R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—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%;  $\lambda_{\max}$  in Methanol (log ε): 250 nm (4.57); 288 nm (4.37); 293 nm (4.86). — NMR: τ = 2.18 bis 2.78 (12 H-Multiplett); τ = 6.25 (3 H-Singulett); τ = 7.49 (6 H-Singulett).

Zur Überführung von (4), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—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%;  $\lambda_{\max}$  in Methanol (log ε): 230 nm (4.48); 278 nm (4.50); 372 nm (3.76); 536 nm (3.35). — NMR: τ = 1.87 (2 H-Singulett); τ = 2.23 (10 H-Singulett); τ = 6.09 (3 H-Singulett); τ = 7.38 (6 H-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 Isoindolinen. — 6. Mitteilung: R. Kreher u. H. Hennige, Tetrahedron Letters, im Druck.

[3] Dieses Reaktionsprinzip basiert auf der Benzotropion-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 Konensation 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.

## Cyclisierende Kondensation von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit CH- und NH-aciden Verbindungen<sup>[1, 2]</sup>

Von Richard Kreher und Günther Vogt<sup>[\*]</sup>

Die cyclisierende Kondensation von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden mit 1,3-bifunktionellen CH-aciden Verbindungen<sup>[3]</sup> ermöglicht die Synthese bicyclischer Systeme mit einem isokondensierten Pyrrolring<sup>[1, 4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.

Die bislang unbekannten 2*H*-Pyrrolo[3,4-*c*]pyridine (2) lassen sich so einfach und mit befriedigenden Ausbeuten aus (1) und  $\alpha$ -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 6*H*-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*-Alkylisoindolen<sup>[6]</sup>; 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-isoindol (4), R' = —CO—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, läßt sich mit Hydrazin in das intensiv rote tricyclische System (5) umwandeln, das thermisch äußerst stabil ist und bei 535 bis 537 nm absorbiert.

