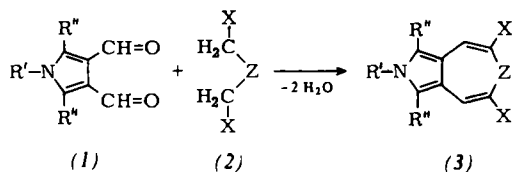


Synthese von Thiepino[4,5-*c*]pyrrol-Derivaten mit unterschiedlicher Oxidationsstufe des Schwefel-Atoms^[1]

Von Richard Kreher, Helgard Möller und Paul Heinz Wagner^[*]

Die cyclisierende Kondensation^[2] von Pyrrol-3,4-dicarbaldehyden (1) mit 1,2- oder 1,3-bifunktionellen CH-aciden Carbonyl-Verbindungen ist ein variationsfähiges Syntheseverfahren für bicyclische Hetarene^[3]. Die Anwendung auf 1,3-bifunktionelle CH-acide Schwefel-Verbindungen (2) eröffnet einen einfachen Zugang zu Thiepino[4,5-*c*]pyrrolen (3) mit unterschiedlicher Oxidationsstufe des Schwefel-Atoms.



(a), Z = SO₂; (b), Z = SO; (c), Z = S; (d), Z = S⁺-R

Tabelle 1. Thiepino[4,5-*c*]pyrrol-*S,S*-dioxide (3a).

R' = H, R'' = CH₃

(3aa), X = CO₂CH₃: Ausb. 58 %, Fp = 300°C (DMF/Essigester). – (3ab), X = CO₂C₂H₅: Ausb. 63 %, Fp = 227–229°C (DMF/Essigester/Ethanol). – (3ac), X = C₆H₅–CO: Ausb. 81 %, Fp = 260–264°C (DMF/Ethanol)

R' = R'' = CH₃

(3ad), X = CO₂CH₃: Ausb. 28 %, Fp = 242–244°C (DMF/Essigester). – (3ae), X = CO₂C₂H₅: Ausb. 75 %, Fp = 162–163°C (Ethanol). – (3af), X = C₆H₅–CO: Ausb. 92 %, Fp = 222–223°C (Ethanol). – (3ag), X = *p*-Cl–C₆H₄–CO: Ausb. 72 %, Fp = 299°C (Zers.) (Acetonitril/Formamid). – (3ah), X = *p*-CH₃O–C₆H₄–CO: Ausb. 34 %, Fp = 224–226°C (Ethanol)

Tabelle 2. Thiepino[4,5-*c*]pyrrole (3c).

R' = H, R'' = CH₃

(3ca), X = CN: Ausb. 16 %, Fp > 360°C (Ethanol). – (3cb), X = C₆H₅–CO: Ausb. 42 %, Fp = 240–242°C (DMF/Ethanol). – (3cc), X = *p*-Cl–C₆H₄–CO: Ausb. 84 %, Fp = 279–281°C (Ethanol). – (3cd), X = *p*-CH₃O–C₆H₄–CO: Ausb. 31 %, Fp = 265°C (Ethanol/Ether)

R' = R'' = CH₃ (aus Ethanol)

(3ce), X = CN: Ausb. 50 %, Fp = 308°C. – (3cf), X = C₆H₅–CO: Ausb. 68 %, Fp = 210–212°C. – (3cg), X = *p*-Cl–C₆H₄–CO: Ausb. 31 %, Fp = 238°C. – (3ch), X = *p*-Br–C₆H₄–CO: Ausb. 58 %, Fp = 294°C. – (3ci), X = *p*-CH₃O–C₆H₄–CO: Ausb. 82 %, Fp = 199°C. – (3cj), X = *p*-O₂N–C₆H₄–CO: Ausb. 92 %, Fp = 310°C (Zers.)

Die Dialdehyde (1) reagieren in Gegenwart von Morpholin glatt mit aktivierten Sulfonyl-Verbindungen (2a), X = Alkoxy-carbonyl oder Aroyl, unter Wasserabspaltung. Das auf diesem Weg nicht unmittelbar zugängliche *S,S*-Dioxid (3a), R' = R'' = CH₃, X = H, kann aus dem Kondensationsprodukt (3ae), X = Ethoxycarbonyl, durch basische Solvolyse und thermische Decarboxylierung gewonnen werden (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. R. Kreher, Dipl.-Ing. H. Möller und Dipl.-Ing. P. H. Wagner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

Sulfide (2c) sind zu (3c) kondensierbar, wenn die α-ständige Methylengruppen durch Cyangruppen oder Aroylreste aktiviert werden; der Einfluß von Estergruppen reicht in diesem Fall nicht aus (Tabelle 2).

Die Aktivierung der Sulfid-Komponente (2c) kann auch durch *S*-Alkylierung erzielt werden. Durch cyclisierende Kondensation der Sulfonium-Salze (2d) werden die heterocyclisch konjugierten Sulfonium-Salze (3d) zugänglich, die aber mit besseren Ausbeuten aus den Verbindungen (3c) durch *S*-Alkylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten darstellbar sind.

Die Synthese der *S*-Oxide (3b) gelingt nach dem gleichen Reaktionsprinzip nur, wenn die Sulfoxid-Komponente (2b) ausreichend thermisch stabil und chemisch reaktiv ist.

Die Struktur der Thiepino[4,5-*c*]pyrrole (3) folgt aus der Darstellungsmethode und wird durch die analytischen und spektroskopischen Befunde bestätigt. Die UV-Absorptionsmaxima zeigen eine beträchtliche strukturelle Abhängigkeit. Mit der Änderung der Donor-Acceptor-Eigenschaften des Heteroatoms im siebengliedrigen Ring ist in der Reihe (3a), λ_{max} = 375 nm; (3d), λ_{max} = 405 nm; (3c), λ_{max} = 575 nm eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums verbunden.

Die Verbindungen (3) interessieren uns vor allem als sulfonyl- oder schwefel-homologe Isoindol-Abkömmlinge. Exemplarische Reaktivitätsstudien wurden bislang mit den einfach zugänglichen *S,S*-Dioxiden (3a), X = Alkoxy-carbonyl, durchgeführt, die unter den üblichen Bedingungen mit aktivierten Dienophilen (Acetylendicarbonsäure-dialkylester, Azodicarbonsäure-dialkylester) keine Cycloadditionsreaktionen eingehen.

Eingegangen am 9. März 1976 [Z 438]

CAS-Registry-Nummern:

(1), R' = H, R'' = CH₃: 56139-74-3 / (1), R' = R'' = CH₃: 31618-55-0 /
(2a), X = CO₂CH₃: 16002-30-5 / (2a), X = CO₂C₂H₅: 29771-87-7 /
(2a), X = C₆H₅–CO: 3708-08-5 / (2a), X = *p*-Cl–C₆H₄–CO: 58881-54-2 /
(2a), X = *p*-CH₃O–C₆H₄–CO: 58881-55-3 / (2c), X = CN: 5848-75-9 /
(2c), X = C₆H₅–CO: 2461-80-5 / (2c), X = *p*-Cl–C₆H₄–CO: 23080-23-1 /
(2c), X = *p*-CH₃O–C₆H₄–CO: 20177-84-8 /
(2c), X = *p*-Br–C₆H₄–CO: 58881-56-4 /
(2c), X = *p*-NO₂–C₆H₄–CO: 58881-57-5 /
(3aa), R' = H, R'' = CH₃: 58881-58-6 /
(3ab), R' = H, R'' = CH₃: 58881-59-7 /
(3ac), R' = H, R'' = CH₃: 58881-60-0 / (3ad), R' = R'' = CH₃: 58881-61-1 /
(3ae), R' = R'' = CH₃: 58881-62-2 / (3af), R' = R'' = CH₃: 58881-63-3 /
(3ag), R' = R'' = CH₃: 58881-64-4 / (3ah), R' = R'' = CH₃: 58881-65-5 /
(3ca), R' = H, R'' = CH₃: 58881-66-6 /
(3cb), R' = H, R'' = CH₃: 58881-67-7 /
(3cc), R' = H, R'' = CH₃: 58881-68-8 /
(3cd), R' = H, R'' = CH₃: 58881-69-9 / (3ce), R' = R'' = CH₃: 58881-70-2 /
(3cf), R' = R'' = CH₃: 58881-71-3 / (3cg), R' = R'' = CH₃: 58881-72-4 /
(3ch), R' = R'' = CH₃: 58881-73-5 / (3ci), R' = R'' = CH₃: 58881-74-6 /
(3cj), R' = R'' = CH₃: 58881-75-7.

[1] Struktur und Reaktivität von isoanellierten heterocyclischen Systemen mit 4nπ- und (4n+2)π-Elektronen, 5. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: [2a].

[2] a) R. Kreher, G. Vogt u. M. L. Schultz, Angew. Chem. 87, 840 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 821 (1975); b) R. Kreher u. G. Vogt, ibid. 82, 958 (1970) bzw. 9, 955 (1970).

[3] Anwendungen des Synthesepinzips: M. J. Cook u. E. J. Forbes, Tetrahedron 24, 4501 (1968); M. Winn u. F. G. Bordwell, J. Org. Chem. 32, 1610 (1967); R. Guillard, P. Fournari u. M. Fontesse, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 4349; [2a], dort Lit.-Zitate [3] und [4].