

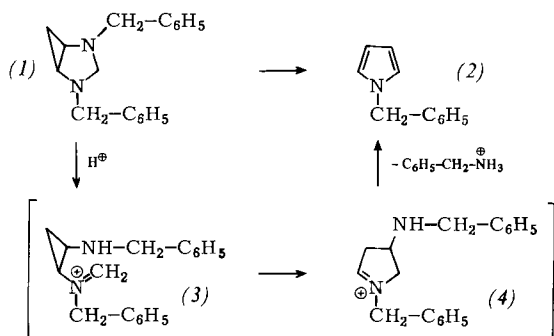
- (CDCl₃, TMS): δ = 38.0 (d), 47.4 (d), 48.1 (d), 54.5 (d); IR (KBr): ν = 2980, 2940, 1430, 1330, 1270, 1200, 1065, 950, 940, 860, 820 cm⁻¹.
- [7] (5): flüssig; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.52 (m, 1H), 2.83 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 3.22 (m, 2H), 3.70 (t, 1H, J = 2.3 Hz), 3.92 (t, 1H, J = 2.3 Hz), 5.70 (A-Teil des AB-Systems, 1H), 6.12 (B-Teil des AB-Systems, 1H); IR (CCl₄): ν = 3040, 3010, 2970, 2940, 1440, 1330, 1200, 1015, 940, 840, 825 cm⁻¹.
- [8] (6c): Fp = 83–84 °C (CH₂Cl₂/n-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.51 (m, 2H), 3.04–3.65 (m, 4H), 3.78 (t, 1H), 4.00 (t, 1H); IR (CDCl₃): ν = 3000, 2940, 1450, 1330, 1240, 1200, 1020, 950, 860, 825 cm⁻¹.
- [9] a) W. Adam, M. Balci, Tetrahedron 36, 833 (1980); b) H. Prinzbach, M. Maas, H. Fritz, G. McMullen, Tetrahedron Lett. 21, 4897 (1980).

Einfache Pyrrolsynthese durch überraschend leichte 1,3-Verschiebung in N-Benzyl-N-(2-benzylamino-cyclopropyl)-N-benzylidenammoniumionen^[**]

Von Helmut Quast, Wolfgang von der Saal und Josef Stawitz^[*]

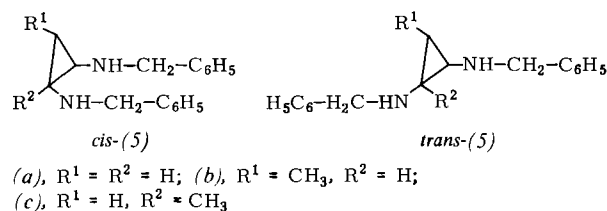
Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Die 1,2-Cyclopropandiamine (5) behalten im mineral-sauren, wäßrigen Medium auch bei höherer Temperatur ihre Konfiguration; im neutralen Bereich beobachtet man dagegen schon bei 25 °C rasche *cis-trans*-Äquilibrierung neben langsamer Ringöffnung, bei der etwa 1 mol Alkylamin entsteht^[1]. Wir fanden nun, daß aus (5) und aromatischen Aldehyden (6) sehr leicht Pyrrol-Derivate gebildet werden. Anlaß zu diesen Versuchen gab die sehr schnelle, fast quantitative Bildung von 1-Benzylpyrrol (2) und Benzylamin bei der Hydrolyse des 2,4-Diazabicyclo[3.1.0]hexans (1)^[2] in verdünnter Essigsäure oder in wäßriger Kupfersulfat-Lösung bei 20 °C. Dabei muß der durch Protonierung ausgelösten Öffnung des Imidazolidinrings von (1)^[2] eine 1,3-Verschiebung im Methylenammoniumion (3) zum Pyrroliniumion (4) gefolgt sein. Es lag nahe, die zu (3) analogen Benzylidenammoniumionen (12) durch Kondensation von (5) und Aldehyden (6) zu erzeugen und zu prüfen, ob in ihnen eine 1,3-Verschiebung möglich ist.

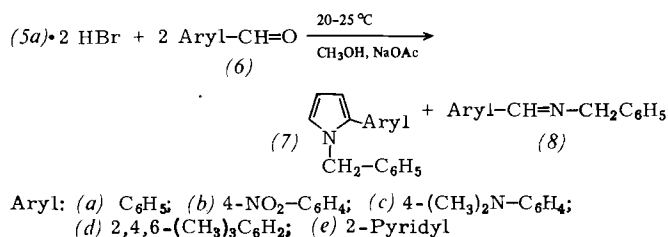


Die Ammoniumbromide (5)·2 HBr erhält man in guten Ausbeuten durch Curtius-Abbau der diastereomerenreinen 1,2-Cyclopropandicarbonsäuredimethylester über die Hydrazide^[3]. Dabei werden die in Benzylalkohol gebildeten

1,2-Bis(benzoyloxycarbonylamino)cyclopropane zunächst mit Benzylbromid in Gegenwart von NaH selektiv an beiden N-Atomen alkyliert und dann mit HBr in Eisessig gespalten. Die Konfiguration aller Cyclopropandiamine (5) und ihrer Vorstufen wurde durch LAOCOON-III-optimierte ¹H-NMR-Daten gesichert.

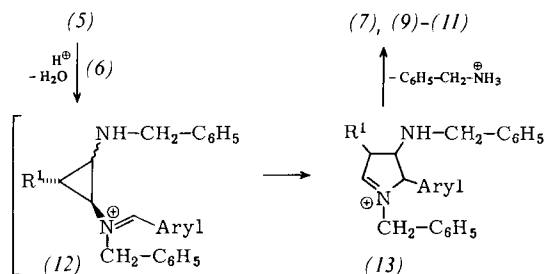


Bei der Umsetzung von (5a)·2 HBr mit 2 mol eines aromatischen Aldehyds (6) in Methanol oder Ethanol in Gegenwart von 3 mol Natriumacetat erhält man nach 15 h (im Falle von (6d) in 3 d) bei 20–25 °C die 2-Arylpyrrole (7)



und die Schiffschen Basen (8). (7c) kristallisiert bereits aus der Reaktionslösung, die übrigen Produkte werden durch präparative Schichtchromatographie (Aluminiumoxid/Petrolether (50–70 °C)) isoliert (Tabelle 1). Die Konfiguration der Cyclopropandiamine spielt dabei keine Rolle: Aus *cis*-(5a) und *trans*-(5a) entstand bei Reaktion mit (6c) das gleiche Pyrrol (7c). Das hat den Vorteil, daß man auf die Diastereomerentrennung der Cyclopropandicarbonsäureester verzichten kann.

Die Struktur der Pyrrole geht aus Elementaranalyse, IR- und Massenspektren sowie insbesondere den ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) hervor. Die Struktur von (7a) konnte durch Vergleich mit einer authentischen Probe, die durch Reaktion von 3-Chlorpropen mit Benzoylchlorid in Dichlormethan in Gegenwart von AlCl₃ und anschließendes Erhitzen des Produkts in siedendem Benzylamin (4 h) erhalten wurde (Ausb. 28%)^[4], bewiesen werden.



Die substituierten Cyclopropandiamine (5b) und (5c) reagieren analog: aus *trans*-(5b) und 4-Nitrobenzaldehyd (6b) entsteht neben (8b) nur (9), während *trans*-(5c) mit (6b)

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. W. von der Saal, Dr. J. Stawitz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von J. S., Universität Würzburg 1978, und der geplanten Dissertation von W. v. d. S.

und (6d) die Pyrrole (10a) und (11a) bzw. (10b) und (11b) im Verhältnis 6:4 bzw. 7:3 liefert. Sterische Faktoren bewirken somit nur eine geringe Regioselektivität der Reaktion.

Die aus (5) und aromatischen Aldehyden in situ erzeugten Benzylidenammoniumionen (12) erweitern schon bei 20°C sehr rasch den Ring zu den Pyrroliniumionen (13),

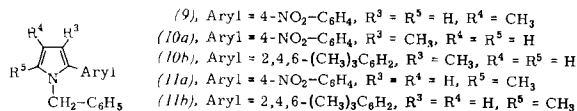


Tabelle 1. Ausbeuten an isolierten Produkten, Schmelz- oder Siedepunkte sowie in CDCl₃ gemessene ¹H-NMR-Daten der aus *trans*-(5)-2 HBr erhaltenen 2-Arylpyrrole (7), (9), (10), (11). Die Werte der Pyrrolprotonen und der Protonen von Methylgruppen am Pyrrolring wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert.

Verbindung	Ausb.	3-H	4-H	5-H	J _{3,4}	Pyrrolring	Me	J _{H, Me} [Hz]	NCH ₂	Aryl-H	Arylgruppen-
Fp [°C]	[%]					J _{3,5}					Substituenten
(Kp [°C/Torr])						[Hz]					
(7a) [a] (103-105/10 ⁻³)	78	6.43	6.37	6.55	3.55	1.87	2.79	—	4.78	6.7-7.4	
(7b) 105	51	6.44	6.32	6.85	3.67	1.88	2.73	—	5.22	6.9-8.3	
(7c) 125	75, 70 [b]	6.17	6.24	6.68	3.54	1.81	2.85	—	5.09	6.6-8.5	2.45 (2 Me)
(7d) 67-68	95	6.10	6.39	6.66	3.49	1.69	2.81	—	4.45	6.9-8.6	1.95 (2 Me), 2.15 (Me)
(7e) (90 [c]/10 ⁻²)	55	6.60	6.22	6.78	3.73	1.83	2.74	—	5.76	6.7-8.2	
(9) (110 [c]/10 ⁻²)	62	6.28	—	6.61	—	1.91	—	2.13	J _{3-H, Me} = 0.51 J _{5-H, Me} = 0.94	5.12	7.0-8.5
(10a) 79-80	38	—	6.16	6.75	—	—	2.71	2.05	J _{4-H, Me} = 0.54	5.05	6.7-8.5
(10b) (90 [c]/10 ⁻²)	[d]	—	6.10	6.69	—	—	2.68	1.95	J _{4-H, Me} = 0.48	4.65	6.8-7.5
(11a) 119-120	29	6.41	6.11	—	3.63	—	—	2.18	J _{4-H, Me} = 0.84	5.20	6.7-8.5
(11b) (90 [c]/10 ⁻²)	[d]	5.91	6.04	—	3.36	—	—	2.21	J _{4-H, Me} = 0.91	4.80	6.8-7.5
											1.82 (2 Me), 2.26 (Me)

[a] ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆. [b] Aus *cis*-(5a). [c] Badtemperatur bei der Destillation in einer Sublimationsapparatur mit einem auf -195°C gekühlten Finger. [d] 57% eines Gemischs aus (10b) und (11b) im Verhältnis 7:3.

die sich durch Abspaltung von Benzylamin zu den Pyrrolen (7) [oder (9)-(11)] stabilisieren. Die Ringerweiterung von (12) dürfte etwa genau so rasch und auf ähnliche Weise wie die der *N*-Benzyliden(1,2,2-triphenylcyclopropyl)amine über Trimethylen-Zwischenstufen^[5] verlaufen. Sie ist ein Beispiel für die enorme Beschleunigung der 1,3-Verschiebung in Vinylcyclopropanen durch Amino- und Alkalimetalloxidgruppen (LiO-, KO-)^[6] am wandernden Kohlenstoffatom. Trotz der Fülle bekannter sind neue, einfache Pyrrolsynthesen unvermindert aktuell^[7].

Eingegangen am 15. Januar 1981 [Z 789]

- [1] H. Quast, J. Stawitz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3803.
- [2] T. H. Fife, A. M. Pellino, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3062 (1980); J. B. Lambert, M. W. Majchrzak, *ibid.* 101, 1048 (1979).
- [3] Unsubstituierte 1,2-Cyclopropanamine wurden durch Curtius-Abbau hergestellt: H. A. Staab, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 98, 2691 (1965); T. Shono, T. Morikawa, R.-I. Okayama, R. Oda, *Makromol. Chem.* 81, 142 (1965); D. T. Witiak, H. J. Lee, H. D. Goldman, B. S. Zwillig, *J. Med. Chem.* 21, 1194 (1978).
- [4] In Anlehnung an P. Rosenmund, K. Grubel, *Angew. Chem.* 80, 702 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 733 (1968).
- [5] P. Caramella, R. Huisgen, B. Schmolke, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2997, 2999 (1974); K. H. Schröder, Dissertation, Universität München 1975.
- [6] R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, J. M. Morin, Jr., *J. Org. Chem.* 45, 1340 (1980), zit. Lit.
- [7] N. Engel, W. Steglich, *Angew. Chem.* 90, 719 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 676 (1978); B. M. Trost, E. Keinan, *J. Org. Chem.* 45, 2741 (1980), zit. Lit. B. Merah, F. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1980, 552; T. L. Gilchrist, B. Parton, J. A. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 1981, 1059; J.-E. Bäckvall, J.-E. Nyström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 59.

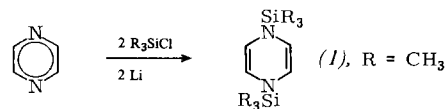
Zur „Antiaromatizität“ von 1,4-Dihydropyrazinen^[**]

Von Wolfgang Kaim^[*]

1,4-Dihydropyrazine sind als cyclische 8π-Elektronensysteme potentielle „Antiaromaten“^[1,2a]; dementsprechend sind nur hochsubstituierte organische Derivate bekannt^[2]. Die reduktive Silylierung von Pyrazin ermöglicht jedoch einen einfachen Zugang zur sehr reaktiven Verbindung (1)^[3].

Nach der Röntgen-Strukturanalyse eines 1,2,4,6-Tetraaryl-1,4-dihydropyrazins liegt der zentrale sechsgliedrige Ring in einer flachen Boot-Konformation vor; allerdings erscheint die cyclische Konjugation durch das Abknicken

des Aryl-Substituenten an N-1 erheblich beeinträchtigt^[4]. Da Silyl-Substituenten die pyramidale Konfiguration am Amin-Stickstoffatom eibeben können^[5], sollte gerade in



einem Molekül wie (1) eine hinreichende Konjugation aller acht π-Elektronen zustandekommen. Als Kriterium „antiaromatischen“ Verhaltens bietet sich das Konzept des paramagnetischen Ringstroms an^[6], das sich – cum grano salis^[7] – gerade für monocyclische Verbindungen eignet^[6] und besonders bei vergleichenden Untersuchungen als heuristisches Prinzip dienen kann^[8].

Aus diesem Grunde wurden neben der Modellverbindung (1) die drei isomeren Dimethyl-Derivate (2)-(4) hergestellt^[9a]; zum Vergleich mit nichtkonjugierten Systemen dienen das 1,2,3,4-Tetrahydropyrazin (5)^[9b] und das 1,4-Dihydropyridin (6)^[9c]. In Tabelle 1 sind die ¹H-NMR-Daten dieser Verbindungen zusammengefaßt.

[*] Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt.