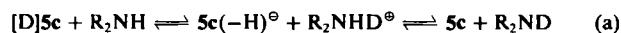


che Säuren wie D₂O oder ROD (nicht CH₃CO₂D) einsetzt. Auch andere Verbindungen konnten wir so nach Deprotonierung mit LiHMDS glatt deuterieren.

Aufgrund dieser Befunde hätte man für das mit LDA oder LiTMP erzeugte 3-Li bei der Reaktion mit 5c und [D]5c geringere ee-Werte für (R)-3-H erwartet. Das ist, wie gesagt, nicht der Fall. Zusätzlich zeigt sich (auch bei aus 4 erzeugtem 3-Li) ein deutlicher Deuteriumeffekt, vermutlich wegen des unterschiedlichen Übergangszustandes (Abstände!) bei H⁰- und D⁰-Transfer^[16].

Laut Tabelle 2 steigt der Anteil an (R)-3-H bei vollständiger Deuterierung (LiHMDS als Base) von 42 auf 57%, bei ca. 50% Deuterierung ist der ee-Unterschied erwartungsgemäß nur etwa halb so groß. Alle diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß das sekundäre Amin, eigentlich der Anteil an Ammonium-Ionen, nicht zur Protonierung (Deuterierung) von 3-Li beiträgt. Vielmehr ist eine vorgelagerte, sehr rasche Austauschreaktion nach (a) anzunehmen. Ursache für diesen unerwarteten Verlauf der enantioselektiven Protonierung von 3-Li ist vermutlich die im Vergleich zu den sekundären Aminen bessere Koordination der OH- (oder OD-)Säure 5c an das Lithium-Ion (siehe unten).



Wie Protonierungen von 3-Li mit (R,R)-5c zeigen, sinkt die chirale Induktion sowohl in Ether (27% ee) als auch in THF + 4HMPA (11% ee), in letzterem Falle offenbar wegen der Erzeugung eines solvensgetrennten Ionenpaares. Daß ein enges Ionenpaar mit dem Lithium-Ion nötig ist, folgt aus der Abnahme des ee-Wertes auf 2% mit NaHMDS und KHMDS. Erzeugung eines at-Komplexes mit Ti(O*i*Pr)₄ dagegen erhöht den Anteil an (S)-3-H sogar auf 61% ee, während mit Ti(NEt₂)₄ nur 31% erreicht werden und der aus 3-Li und ClTi(O*i*Pr)₃ erwartete gemischte Titanylester nur noch 15% ee an (S)-3-H liefert.

Damit ist die entscheidende Rolle des Kations nicht zu übersehen. Vermutlich greift die Carbonylgruppe der chiralen α -Hydroxycarbonsäureester das Kation komplexierend an. Dadurch könnte das Proton der α -Hydroxygruppe senkrecht zur Doppelbindung des Enolats direkt auf dessen α -C-Atom übertragen werden, wie dies bei der Ketonisierung von Enolen (Enolaten) nachgewiesen wurde^[17]. Aufgrund dieser vereinfacht geschilderten Arbeitshypothese sollte sich durch gezielte Strukturvariation der Protonenquelle die Enantioselektivität, die bereits jetzt bekannte Werte übertrifft, noch weiter steigern lassen. Allerdings muß damit gerechnet werden, daß durch rasche O-Protonierung, insbesondere beim Vorliegen solvensgetrennter Ionenpaare, auch das prochirale Enol entsteht. Da dieses nur intermolekular ketonisieren kann^[17,19], könnte es selbst als unerwünschte Protonenquelle wirken.

Eingegangen am 29. Juli 1987 [Z 2382]

- [1] a) J. W. A. Simon, T. L. Collier, *Tetrahedron* 42 (1986) 5157; b) S. Masmune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1; c) D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chem. Unserer Zeit* 19 (1985) 177; d) D. A. Evans in J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Part B, Academic Press, New York 1984, Kap. 1, S. 1; e) G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* 95 (1983) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 637; f) H. S. Mosher, J. D. Morrison, *Science (Washington)* 221 (1983) 1013.
- [2] P. Duhamel, J.-Y. Valnot, J. Jamal Eddine, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2863; P. Duhamel, J. Jamal Eddine, J.-Y. Valnot, *ibid.* 25 (1984) 2355 (dort auch Klassifizierungen enantioselektiver Reaktionen); *ibid.* 28 (1987) 3801.
- [3] G. Boche, W. Schrott, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5403.
- [4] Übersicht: a) L. Duhamel, P. Duhamel, J. C. Launay, J. C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II 1984, 421; b) L. Duhamel, J. C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2521; c) *Bull. Soc. Chim. Fr.* II 1982, 75; d) L. Duhamel, S. Fouquay, J. C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4975; e) L. Duhamel, L. Plaquevent, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7415.
- [5] Enantioselektive Reaktionen von Li-Enolaten mit achiralen, nichtprotrischen Elektrophilen in Gegenwart chiraler sekundärer Amine (D. Seebach, *Proc. Welch Foundation*, Houston 1984, S. 93) sind wegen der Sonderrolle des Protons nicht voll vergleichbar.
- [6] M. Farines, J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 332.
- [7] Die milde Synthesemethode nach [6] (Reaktion von (S)- oder (R)-Mandeläsure in Aceton mit BF₃·OEt₂, 4 h bei Raumtemperatur, chromatographische Aufarbeitung) liefert (S)-3-H mit $[\alpha]_D^{20} = +52.7$ bzw. (R)-3-H mit $[\alpha]_D^{20} = -52.9$ (*c* = 2, CCl₄), *Fp* = 74°C. – T. Polonski (*Tetrahedron* 39 (1983) 3131) gibt für (S)-3-H an: $[\alpha]_D^{20} = +41$ (*c* = 2, CCl₄), *Fp* = 71°C. Die Enantiomerenreinheit wurde durch gaschromatographische Trennung der Enantiomere überprüft. Wir danken Dr. K. Günther, Degussa AG, für die Analysen.
- [8] a) 3-Li aus (R,S)-3-H: Zu einer Lösung von 1.5–2.0 mmol LiHMDS (aus 1.8–2.1 mmol HMDS-H und 1.5–2.0 mmol *n*BuLi in Hexan) in 4 mL THF gibt man bei –40°C 1.0–1.3 mmol (R,S)-3-H in 4 mL THF. Nach 30 min Röhren werden bei –78 bis –72°C 3.5–4.1 mmol X⁺H in 2 mL THF zugetropft. Nach 15 min erwärmt man auf Raumtemperatur und versetzt mit 10 mL Ether und 5 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung. Die gewaschene Etherphase wird nach dem Trocknen über Na₂SO₄ eingengt und das Reaktionsprodukt radialchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Ethylester 9/1, Ausbeute: 70–90%). Der Enantiomerenüberschuß wird polarimetrisch und in einzelnen Fällen nach Zusatz eines chiralen Lösungsmittels ((R)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol) NMR-spektroskopisch bestimmt [18]. b) 3-Li aus 4: 0.9–1.5 mmol 4 in 4 mL THF werden bei –40°C mit 1.1–2.0 mmol MeLi in Et₂O versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Protonierung, Aufarbeitung und Analyse erfolgt wie in [8a] beschrieben. Die angegebenen Enantiomerenüberschüsse sind Mittelwerte aus zwei bis drei unabhängigen Versuchen (Reproduzierbarkeit ± 1.5%).
- [9] Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen, für eine Probe von (R)-12.
- [10] Bei der Protonierung eines Pentensäureesterderivats mit D-13 wurde die S-Form mit 53% ee erhalten: F. M. Stoyanovich, E. P. Zakharaev, Y. L. Goldfarb, M. M. Krayushkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1455.
- [11] Wir danken Prof. Dr. H. Kunz, Mainz, für Proben dieser Derivate.
- [12] Die Deprotonierung von zu 3-H analogen Verbindungen mit LDA ist bekannt: G. Frater, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4221; D. Seebach, R. Naef, G. Calderari, *Tetrahedron* 40 (1984) 1313.
- [13] P. E. Pfeffer, L. S. Silver, J. M. Chirinko, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 451; D. Seebach, M. Boes, R. Naef, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5390; T. Laube, J. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373; R. Ehrler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1982.
- [14] R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3443; vgl. [15].
- [15] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3232. Da für HMDS-H der *pK_a*-Wert nicht bekannt ist, wurde für den Vergleich die Basizität der entsprechenden Amide gewählt.
- [16] Vgl. C. F. Bernasconi, D. E. Fairchild, C. J. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3409.
- [17] Übersicht: H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 263; J. Toullec, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1.
- [18] W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 384.
- [19] M. Zakowa, J. Leska, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47 (1982) 1897.

Tetrahedron Lett. 21 (1980) 2521; c) *Bull. Soc. Chim. Fr.* II 1982, 75; d) L. Duhamel, S. Fouquay, J. C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4975; e) L. Duhamel, L. Plaquevent, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7415.

[5] Enantioselektive Reaktionen von Li-Enolaten mit achiralen, nichtprotrischen Elektrophilen in Gegenwart chiraler sekundärer Amine (D. Seebach, *Proc. Welch Foundation*, Houston 1984, S. 93) sind wegen der Sonderrolle des Protons nicht voll vergleichbar.

[6] M. Farines, J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 332.

[7] Die milde Synthesemethode nach [6] (Reaktion von (S)- oder (R)-Mandeläsure in Aceton mit BF₃·OEt₂, 4 h bei Raumtemperatur, chromatographische Aufarbeitung) liefert (S)-3-H mit $[\alpha]_D^{20} = +52.7$ bzw. (R)-3-H mit $[\alpha]_D^{20} = -52.9$ (*c* = 2, CCl₄), *Fp* = 74°C. – T. Polonski (*Tetrahedron* 39 (1983) 3131) gibt für (S)-3-H an: $[\alpha]_D^{20} = +41$ (*c* = 2, CCl₄), *Fp* = 71°C. Die Enantiomerenreinheit wurde durch gaschromatographische Trennung der Enantiomere überprüft. Wir danken Dr. K. Günther, Degussa AG, für die Analysen.

[8] a) 3-Li aus (R,S)-3-H: Zu einer Lösung von 1.5–2.0 mmol LiHMDS (aus 1.8–2.1 mmol HMDS-H und 1.5–2.0 mmol *n*BuLi in Hexan) in 4 mL THF gibt man bei –40°C 1.0–1.3 mmol (R,S)-3-H in 4 mL THF. Nach 30 min Röhren werden bei –78 bis –72°C 3.5–4.1 mmol X⁺H in 2 mL THF zugetropft. Nach 15 min erwärmt man auf Raumtemperatur und versetzt mit 10 mL Ether und 5 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung. Die gewaschene Etherphase wird nach dem Trocknen über Na₂SO₄ eingengt und das Reaktionsprodukt radialchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Petrolether/Ethylester 9/1, Ausbeute: 70–90%). Der Enantiomerenüberschuß wird polarimetrisch und in einzelnen Fällen nach Zusatz eines chiralen Lösungsmittels ((R)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol) NMR-spektroskopisch bestimmt [18]. b) 3-Li aus 4: 0.9–1.5 mmol 4 in 4 mL THF werden bei –40°C mit 1.1–2.0 mmol MeLi in Et₂O versetzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Protonierung, Aufarbeitung und Analyse erfolgt wie in [8a] beschrieben. Die angegebenen Enantiomerenüberschüsse sind Mittelwerte aus zwei bis drei unabhängigen Versuchen (Reproduzierbarkeit ± 1.5%).

[9] Wir danken der BASF AG, Ludwigshafen, für eine Probe von (R)-12.

[10] Bei der Protonierung eines Pentensäureesterderivats mit D-13 wurde die S-Form mit 53% ee erhalten: F. M. Stoyanovich, E. P. Zakharaev, Y. L. Goldfarb, M. M. Krayushkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1455.

[11] Wir danken Prof. Dr. H. Kunz, Mainz, für Proben dieser Derivate.

[12] Die Deprotonierung von zu 3-H analogen Verbindungen mit LDA ist bekannt: G. Frater, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4221; D. Seebach, R. Naef, G. Calderari, *Tetrahedron* 40 (1984) 1313.

[13] P. E. Pfeffer, L. S. Silver, J. M. Chirinko, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 451; D. Seebach, M. Boes, R. Naef, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5390; T. Laube, J. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373; R. Ehrler, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1982.

[14] R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3443; vgl. [15].

[15] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3232. Da für HMDS-H der *pK_a*-Wert nicht bekannt ist, wurde für den Vergleich die Basizität der entsprechenden Amide gewählt.

[16] Vgl. C. F. Bernasconi, D. E. Fairchild, C. J. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3409.

[17] Übersicht: H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 263; J. Toullec, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1.

[18] W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 384.

[19] M. Zakowa, J. Leska, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47 (1982) 1897.

Anellierte Isoindole mit 18π-Elektronensystem**

Von Richard P. Kreher* und Thomas Hildebrand

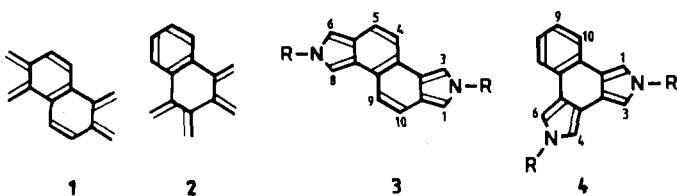
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Radialene 1 und 2 von Naphthalin^[2] werden als reaktive Zwischenstufen und als Vorläufer für Tetrahydro-dicyclobuta[a,f]- bzw. Tetrahydro-dicyclobuta[a,c]naphthalin postuliert. Durch die Überbrückung der labilen Radialen-Strukturen mit zwei Alkylimino-Gruppen resultieren die tetracyclischen Hetarene 3 bzw. 4 mit cyclisch-konjugiertem 18π-Elektronensystem. Im Hetaren 3 sind die anellierten 2H-Isoindol-Einheiten sowie das zentrale Tri-

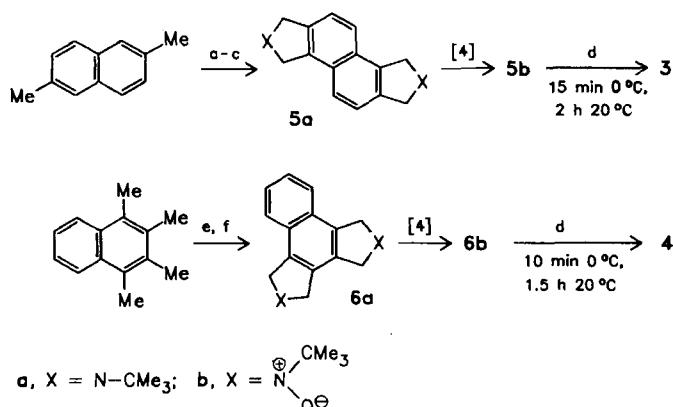
[*] Prof. Dr. R. P. Kreher, Dipl.-Chem. T. Hildebrand
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[**] Struktur und Reaktivität von isoanellierten heterocyclischen Systemen mit 4nπ- und (4n+2)π-Elektronen, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 12. Mitteilung: [1].

en-System auffällig, im isoelektronischen Hetaren **4** ist es das „ungestörte“ periphere benzoide Ringsystem^[3].



Die konvergente Synthese der tetracyclischen Heteroarene **3** und **4** nutzt die *N*-Oxid-Route^[4] zum Aufbau der Pyrrolringe. Der präparative Aufwand wird hauptsächlich durch die Gewinnung der erforderlichen tetrafunktionellen Naphthaline bestimmt.



Schema 1. Synthese von **3** und **4**, R = CMe₃. a) HBr/Formaldehyd in Eisessig/Phosphorsäure, 6.5 h Rückfluß. b) *N*-Bromsuccinimid in CCl₄, 45 min Rückfluß. c) *tert*-Butylamin in Benzol; zudosieren in 3 d unter Rückfluß, 16 h Raumtemperatur. d) Essigsäureanhydrid/Triethylamin in CHCl₃; 15 min 0°C, 2 h Raumtemperatur. e) *N*-Bromsuccinimid in CCl₄, 1 h Rückfluß. f) *tert*-Butylamin in CHCl₃; zudosieren in 3 d unter Rückfluß, 2 h Rückfluß. **5b**: 98% Ausbeute, Fp = 163–164°C; **6b**: 71% Ausbeute, Fp = 151°C.

Zur Synthese des Heteroarens **3**, R = CMe₃, wird von käuflichem 2,6-Dimethylnaphthalin ausgegangen (Schema 1). Die Ausbeute bei der Halogenmethylierung^[5] der reaktiven Positionen 1 und 5 ist akzeptabel. Der radikalischen Bromierung der Methylgruppen in 2- und 6-Stellung folgt die Cyclisierung mit *tert*-Butylamin zu **5a**, die ebenso unproblematisch ist wie die Acetolyse des *N,N*-Dioxids **5b** unter Aromatisierung zu **3**.

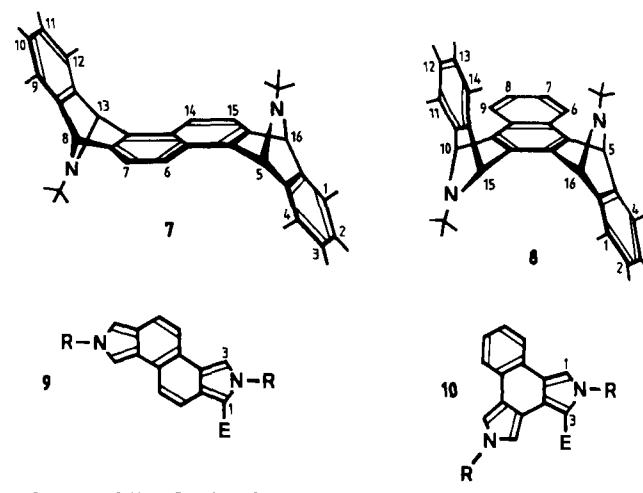
Zur Herstellung des Heteroarens **4**, R = CMe₃, (Schema 1) wird synthetisch zugängliches 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin^[6] radikalisch bromiert. Nach dieser Funktionalisierung wird beim Ringschluß trotz ablaufender Konkurrenzreaktionen eine zufriedenstellende Ausbeute an **6a** erreicht. **6a** wird in das *N,N*-Dioxid **6b** überführt und dieses durch Acetolyse aromatisiert.

Die strukturellen Unterschiede der isoelektronischen Heteroarene **3** und **4** zeigen sich in ihrem chemischen Verhalten. Cycloadditionen waren für **3** zu erwarten und ließen sich auch nachweisen. Mit *N*-Methylmaleinimid entsteht durch Addition an einen Pyrrolring ein 1:1-Cycloaddukt mit dem Gerüst von 2*H*-Benz[e]isoindol; die Reaktivität dieses 14π-Elektronensystems wird durch die *tert*-Butylgruppe verringert^[7], so daß das Dienophil mit dem *o*-chi-

noiden Diensystem des zweiten Pyrrolrings nicht mehr reagiert. Mit **4** dagegen setzt sich *N*-Methylmaleinimid unter ähnlichen Bedingungen nicht um, obwohl bei der Reaktion mit dem Diensystem eines Pyrrolrings gleichfalls das Strukturelement von 2*H*-Benz[e]isoindol gebildet würde. Für dieses Verhalten dürften die vicinale Anellierung der Pyrrolringe an das Naphthalingerüst und die daraus resultierende sterische Repulsion maßgebend sein.

Der chemische Nachweis der zweifach *o*-chinoiden Strukturen gelingt durch Umsetzung der Heteroarene **3** und **4** mit aktivierten Alkinen. Ethindicarbonsäuredimethylester bildet mit **3** ein kristallisierbares 2:1-Cycloaddukt. Bei diesem kooperativen Prozeß überwiegt die *anti*-Orientierung mit ca. 80%. Die Reaktion mit dem isoelektronischen Heteroaren **4** verläuft vermutlich aus sterischen Gründen nicht einheitlich.

Sowohl **3** als auch **4** reagieren mit 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-dehydrobenzol, das aus 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetramethylbenzol und Methylolithium erzeugt wird. Bei dieser Cycloaddition wird keine Regioselektivität beobachtet, da auch das *o*-chinoide 14π-Elektronensystem der Zwischenstufe vom 2*H*-Benz[e]isoindol-Typ reagiert. Bei der doppelten Cycloaddition zu **7** bzw. **8** überwiegt die *anti*-Orientierung der anellierten Ringe; das *syn*-Produkt läßt sich nur ¹H-NMR-spektroskopisch mit <3% für das Heteroaren **3** mit den isolierten reaktiven Zentren nachweisen. Konstitution und Konfiguration des Cycloaddukts **8** wurden durch Röntgenstrukturanalyse^[8] gesichert.



4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat ist ein geeignetes Reagens für S_E-Reaktionen. Die Monosubstitution von **3** und **4** führt zu den Heteroarenen **9** bzw. **10**; die gleiche Regioselektivität wird auch bei 2*H*-Benz[e]isoindol^[7] beobachtet. Bei der Zweisubstitution ist die Orientierung im Fall von **9** anscheinend von elektronischen Faktoren abhängig, während bei **10** sterische Faktoren wirksam sind. Tabelle 1 enthält wichtige Daten der neuen Verbindungen.

Die tetracyclischen Heteroarene **3** und **4** verhalten sich demnach wie Systeme mit lokalisierten Isoindol-Strukturen^[9]; die Topologie des π-Systems ist für die chemische Reaktivität und Selektivität entscheidend. Die thermodynamische Stabilisierung von Radialen-Strukturen durch integrierte Alkylimino-Gruppen ist offensichtlich; dieses aussichtsreiche Stabilisierungskonzept soll auf andere carbocyclische Intermediates übertragen werden.

Tabelle 1. Ausbeute, Schmelzpunkt und charakteristische spektroskopische Daten für die Verbindungen 3 und 4 ($R = \text{CMe}_3$) sowie 7–10 [10]. 300MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 , 70eV-Massenspektren.

3, $R = \text{CMe}_3$: 65%, 276–277°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.70$ (s, 18 H; $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.29 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H; H-1, H-6), AB-Signal ($\delta_A = 7.53$, $\delta_B = 7.60$, $J = 8.8$ Hz, 4 H; H-4, H-5, H-9, H-10), 7.59 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H; H-3, H-8). – Hochauflöstes MS: $M^\bullet = 318.2099$ (ber. 318.2096)
4, $R = \text{CMe}_3$: 51%, 203–204°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.64$ (s, 18 H; $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.21–7.24 (m, 2 H; aus H-7–H-10), 7.22 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H; H-3, H-4), 7.49 (d, $J = 2.2$ Hz, 2 H; H-1, H-6), 7.87–7.90 (m, 2 H; aus H-7–H-10). – MS: $m/z = 318 (M^\bullet, 35\%)$
7 (anti/syn=97:3): 78%, 320°C (Zers.). – (anti): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.92$ (s, 18 H; $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.95 (s, 6 H; 2CH_3), 1.97 (s, 6 H; 2CH_3), 2.23 (s, 6 H; 2CH_3), 2.26 (s, 6 H; 2CH_3), 5.44 (br. s, 2 H; H-8, H-16), 5.76 (br. s, 2 H; H-5, H-13). – MS: $m/z = 582 (M^\bullet, 35\%)$
8 (anti): 76%, 256–257°C (aus Diethylether). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.77$ (s, 18 H; $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.00 (s, 6 H; 2CH_3), 2.03 (s, 6 H; 2CH_3), 2.29 (s, 6 H; 2CH_3), 2.40 (s, 6 H; 2CH_3), 5.54 (d, $J(10/10,16/5) = 1.1$ Hz, 2 H; H-15, H-16), 5.76 (d, $J(10/15,5/16) = 1.1$ Hz, 2 H; H-5, H-10). – MS: $m/z = 582 (M^\bullet, 67\%)$
9: 46%, 215–218°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.75$ (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.01 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.40 (d, $J(6/8) = 2.1$ Hz, 1 H; H-6), AB-Signal ($\delta_A = 7.61$, $\delta_B = 7.69$, $J = 8.9$ Hz, 2 H; H-4, H-5), 7.75 (d, $J(8/6) = 2.1$ Hz, 1 H; H-8), 8.19–8.24 (m, 2 H; H-3, H-9), 8.71 (m, 1 H; H-10). – MS: $m/z = 468 (M^\bullet, 29\%)$
10: 30%, 281°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.78$ (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.96 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.73 (d, $J(6/4) = 2.4$ Hz, 1 H; H-6), 8.18 (s, 1 H; H-1), 8.79 (d, $J(4/6) = 2.4$ Hz, 1 H; H-4). – MS: $m/z = 468 (M^\bullet, 31\%)$

Eingegangen am 25. Mai 1987 [Z 2256]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. P. Kreher, G. Dyker, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 473.
- [2] H. Hart, A. Teuerstein, M. Jeffares, W.-J. Hu Kung, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3731.
- [3] 7H-Pyrrolo[3,4-e]isoindol, das ähnliche Strukturmerkmale aufweist, ist ein isolierbares tricyclisches Hetaren: R. Kreher, K. J. Herd, *Angew. Chem.* 90 (1978) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 68.
- [4] R. P. Kreher, N. Kohl, *Chem. Ztg.* 110 (1986) 299, zit. Lit.
- [5] Arbeitsvorschrift für Chlormethylierung: L. Westfelt, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 2852.
- [6] D. Hausigk, *Synthesis* 1971, 307.
- [7] N. Kohl, *Dissertation*, Universität Dortmund 1984. – 2-tert-Butyl-2H-benz[e]isoindol ($K_p = 180^\circ\text{C}/0.03$ Torr, $n_D^{20} = 1.6403$) reagiert unter den üblichen Bedingungen nicht mit *N*-Methylmaleimid. Bei der Reaktion mit Ethindicarbonsäuredimethylester entsteht ein 1:1-Cycloaddukt (Ausbeute 73%, $F_p = 109$ –110°C).
- [8] H. Preut, T. Hildebrand, R. P. Kreher, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck. Einkristallröntgenstrukturanalyse. Zelldaten: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1170.1(9)$, $b = 1179.6(15)$, $c = 1553.8(8)$ pm, $\alpha = 69.12(7)$, $\beta = 62.27(7)$, $\gamma = 67.15(7)$ °, $Z = 2$; $R = 0.062$ für 3466 beobachtete Reflexe und 398 verfeinerte Parameter.
- [9] E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [10] Die beschriebenen Verbindungen liefern korrekte Elementaranalysen.

Dipyrrolo[1,2-a:2',1'-c]chinoxaline: Ein neues Heterocyclensystem**

Von Gerd Kaupp*, Heike Voss und Herbert Frey

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

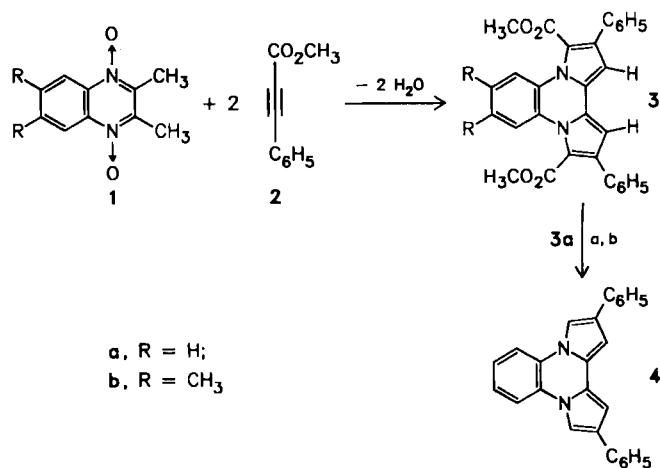
Während offenkettige Nitrone potente Partner für 1,3-dipolare Cycloadditionen zu Di- und Tetrahydro-oxazolen sind^[1], wurden von den Chinoxalindioxiden, die wegen vielfältiger biologischer Wirkungen^[2] intensiv untersucht werden, keine Cycloadditionen bekannt^[3]. In der Reaktion von 2,3-Dimethylchinoxalindioxiden 1 mit dem Phenyl-

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. H. Voss, Dr. H. Frey
Fachbereich Chemie - Organische Chemie I - der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 10 IVS 325) gefördert.

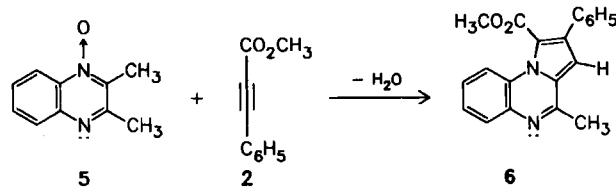
propiolsäureester 2 fanden wir nun eine bequeme Synthese der ersten Derivate des neuen Heterocycles Dipyrrolo[1,2-a:2',1'-c]chinoxalin^[4].

Läßt man 1^[5] mit 2 im Überschuß 3 d bei 115°C reagieren (Schema 1), so wird Wasser abgespalten und regioselektiv 3 gebildet (35% 3a, 20% 3b; keine Regiosomere). Die Struktur des Reaktionsprodukts wurde aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3 und 4, das durch Verseifung und Decarboxylierung von 3a erhalten wurde, abgeleitet. Insbesondere das Singulett im Spektrum von 4 bei $\delta = 6.78$ ($\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz) ist nur mit einer 2,4-Beziehung der H-Atome der Pyrrolringe vereinbar^[6]. Als Nebenprodukt tritt unter anderem 1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester, das vermutlich durch [4+2]-Cycloaddition in Verbindung mit [1,3]-H-Verschiebung gebildete Dimer von 2, auf.



Schema 1. a) Benzyltrimethylammoniumhydroxid. b) Thermische Decarboxylierung.

Die neuartige Reaktionsweise ist erwartungsgemäß nicht auf 2,3-Dimethylchinoxalindioxide beschränkt. So reagiert auch das Monoxid 5 mit 2 regioselektiv zu 6 (115°C, 4 d, 44%; kein Regiosomer)^[7].



Die gelben Verbindungen 3 und 4 mit dem neuen heterocyclischen Ringsystem^[4] sind stabil und ergeben die erwarteten strukturierten UV/VIS-Spektren, die Molekülinnen als intensivste Signale in den Massenspektren und eindeutig zuzuordnende NMR-Signale (Tabelle 1). Sie sind potentielle Partner zum Aufbau höher kondensierter Heterocyclen und versprechen biologische Aktivität, ähnlich wie Indolizinalkalioide.

Da Verbindungen der Typen 1 und 5 in großer Vielfalt zugänglich sind, dürften sich die hier vorgestellten Reaktionen als präparativ sehr ergiebig erweisen. Hierbei ist nur darauf zu achten, daß die heterocyclischen α -Alkyl-N-oxide nicht zu nucleophil sind, denn sonst entstehen überwiegend Ausweichprodukte wie 7^[7] (aus 2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethylpyridin-N-oxid und 2), bei denen 2 in umgekehrter Orientierung eingebaut wurde^[8]. Die Anwendungsbreite und der Mechanismus dieser unter Ringschluß