

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  $\text{CDCl}_3$ , 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: $M^+ = 318.2099$ (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: $m/z = 318 (M^+, 35\%)$
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; $2\text{CH}_3$ ), 1.97 (s, 6 H; $2\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 6 H; $2\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 6 H; $2\text{CH}_3$ ), 5.44 (br. s, 2 H; H-8, H-16), 5.76 (br. s, 2 H; H-5, H-13). – MS: $m/z = 582 (M^+, 35\%)$
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; $2\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 6 H; $2\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 6 H; $2\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 6 H; $2\text{CH}_3$ ), 5.54 (d, $J(15/10,16/5) = 1.1$ 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: $m/z = 582 (M^+, 67\%)$
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: $m/z = 468 (M^+, 29\%)$
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: $m/z = 468 (M^+, 31\%)$

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[1,4-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

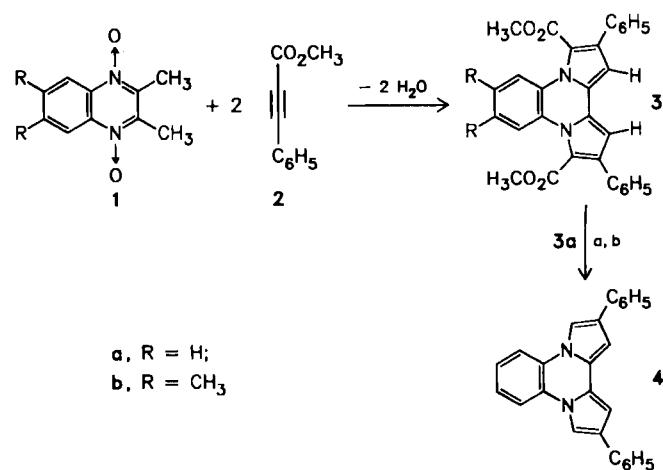
Während offenkettige Nitrone potente Partner für 1,3-dipolare Cycloadditionen zu Di- und Tetrahydro-oxazolen sind<sup>[1]</sup>, wurden von den Chinoxalindioxiden, die wegen vielfältiger biologischer Wirkungen<sup>[2]</sup> intensiv untersucht werden, keine Cycloadditionen bekannt<sup>[3]</sup>. In der 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.

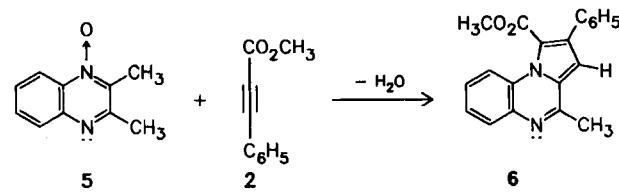
propiolsäureester 2 fanden wir nun eine bequeme Synthese der ersten Derivate des neuen Heterocycles Dipyrrolo[1,2-a:2',1'-c]chinoxalinal<sup>[4]</sup>.

Läßt man 1<sup>[5]</sup> mit 2 im Überschüß 3 d bei 115°C reagieren (Schema 1), so wird Wasser abgespalten und regioselektiv 3 gebildet (35% 3a, 20% 3b; keine Regioisomere). 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<sup>[6]</sup>. 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 Regioisomer)<sup>[7]</sup>.



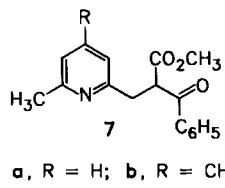
Die gelben Verbindungen 3 und 4 mit dem neuen heterocyclischen Ringsystem<sup>[4]</sup> sind stabil und ergeben die erwarteten strukturierten UV/VIS-Spektren, die Molekülinnen als intensivste Signale in den Massenspektren und eindeutig zuzuordnende NMR-Signale (Tabelle 1). Sie sind potentielle Partner 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  $\alpha$ -Alkyl-N-oxide nicht zu nucleophil sind, denn sonst entstehen überwiegend Ausweichprodukte wie 7<sup>[7]</sup> (aus 2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethylpyridin-N-oxid und 2), bei denen 2 in umgekehrter Orientierung eingebaut wurde<sup>[8]</sup>. Die Anwendungsbreite und der Mechanismus dieser unter Ringschluß

Tabelle 1. Wichtige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3, 4 und 6 [7]. UV-Spektren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 80MHz- $^1\text{H}$ - und 20MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ , 70eV-Massenspektren.

3a: $\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$ ; UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 375$ (4.13), 358 (4.19), 345 (sh, 4.10), 307 (sh, 4.33), 300 (4.35), 272 nm (4.57). - $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 7.65$ -7.2 (14H), 6.72 (2H, s), 3.79 (6H, s). - $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 162.6$ (C=O), 138.1, 134.5, 129.5, 129.5, 128.4, 127.9, 127.7, 127.7, 126.7, 124.9, 120.4, 117.2, 105.3, 51.6 ( $\text{CH}_3$ ). - MS: $m/z$ 474 ( $M^+$ , 100%), 443 (7), 416 (32), 358 (28), 355 (22), 320 (5), 289 (9), 279 (3), 237 (4), 221 (9), 177 (16)
3b: $\text{Fp} = 151^\circ\text{C}$ ; UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 371$ (sh, 4.25), 357 (4.32), 345 (sh, 4.22), 307 (sh, 4.41), 301.5 (4.43), 269 nm (4.68). - $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 7.6$ -7.3 (12H), 6.71 (2H, s), 3.78 (6H, s), 2.34 (6H, s). - MS: $m/z$ 502 ( $M^+$ , 100%), 472 (2), 444 (9), 443 (1), 384 (6), 383 (9), 251 (4), 236 (1), 235 (2), 184 (4)
4: $\text{Fp} = 222^\circ\text{C}$ ; UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 313.5$ (1.61), 287.5 (3.60), 264 (4.63), 249 nm (sh, 4.52). - $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 7.7$ -7.15 (16H), 6.78 (2H, s). - MS: $m/z$ 358 ( $M^+$ , 100%), 332 (1), 330 (3), 328 (2), 282 (1), 280 (3), 254 (3), 179 (12), 178 (4), 140 (1), 102 (1), 77 (2)
5: $\text{Fp} = 118^\circ\text{C}$ ; UV: $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 334$ (3.96), 345 (sh, 3.90), 265 nm (4.54). - $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 7.95$ -7.25 (9H), 6.85 (1H, s), 3.79 (3H, s), 2.67 (3H, s). - $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 163.6$ (C=O), 152.6, 136.5, 134.0, 133.6, 129.1, 128.5, 128.5, 127.8, 127.8, 127.4, 127.1, 126.7, 126.5, 125.2, 118.0, 116.0, 106.2, 51.8 ( $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ). - MS: $m/z$ 316 ( $M^+$ , 100%), 285 (42), 258 (61), 257 (11), 242 (5), 158 (3), 128 (8), 77 (11)

ablaufenden Kondensationsreaktion wird zur Zeit untersucht.



#### Arbeitsvorschrift:

3a: 1.0 g (5.3 mmol) 1a und 8.5 g (53 mmol) 2 werden in einem Kolben mit Aufsatz 3 d auf  $115^\circ\text{C}$  erhitzt; dabei ändert sich die Farbe der Flüssigkeit von gelb über grün und rot nach grünschwarz. Beim Abkühlen kristallisiert 3a aus; es wird aus 2-Propanol umkristallisiert: 0.77 g,  $\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$ . Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan und Essigester noch 0.10 g 3a (Gesamtausbeute 35%) von 2, dessen Dimer, einer grünen Verbindung (80 mg,  $M^+ = 618$ ) und Nebenprodukten sowie 2,3-Dimethylchinoxalinmonoxid (24%) und 2,3-Dimethylchinoxalin (24%) abtrennen.

Eingegangen am 9. Juni,  
veränderte Fassung am 10. September 1987 [Z 2289]

- [1] Beispielsweise J. Hamer, A. Mahaluso, *Chem. Rev.* 64 (1964) 473; R. Huisgen, A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* 1960, 5; R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 633.
- [2] Für zahlreiche Derivate existieren Handelsnamen (Mecadox, Quindoxin, Grofas, Carbadox, Dioxidin usw.); sie werden unter anderem als wachstumsfördernde Futterzusätze, Bakterizide (Haar- und Körperpflege), Fungizide und Herbizide sowie als Arzneimittel eingesetzt.
- [3] Der anderslautende Bericht (M. Ungureanu, I. Druta, I. Zugravescu, *An. Stiint. Univ. „A.I.J.Cuza“ Iasi Sect. IC* 20 (1974) 29; *Chem. Abstr.* 82 (1974) 125351q) konnte nicht nachvollzogen werden; die dort formulierten Verbindungen sollten nicht stabil sein, sondern prototrope Umlagerungen eingehen (siehe beispielsweise M. J. Haddadin, M. A. Afshar, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1772).
- [4] CAS-Registry-Nummer der Stammverbindung: 37694-85-2; mögliche substituierte Tetrahydroderivate sind konstitutionell noch nicht abgesichert: R. M. Acheson, M. S. Verlander, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 1577; *ibid.* 1974, 430.
- [5] J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.* 1953, 2816.
- [6] Vgl. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektralmethoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984, S. 153; die charakteristischen Werte für 1-Methylpyrrol sind  $J(2/3) = 2.6$ ,  $J(3/4) = 3.5$ ,  $J(2/4) = 1.3$  Hz.
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben zutreffende spektroskopische und elementaranalytische Daten.
- [8] G. Kaupp, H. Voss, unveröffentlicht.

#### Das erste 2H-Phosphiren\*\*

Von Oliver Wagner, Gerhard Maas und Manfred Regitz\*

Ungesättigte Dreiringverbindungen sind reizvolle Untersuchungsobjekte für theoretisch und synthetisch arbeitende Chemiker. 1H-Azirine 1a erwiesen sich als kurzlebige, antiaromatische 4 $\pi$ -Elektronensysteme<sup>[1]</sup>, während die isomeren 2H-Azirine 2a sogar als Synthesebausteine Bedeutung haben<sup>[2]</sup>. Völlig anders ist die Situation bei den Phosphor-Analoga: Während hier die 1H-Phosphirene 1b als gut untersuchte, stabile Verbindungen anzusehen sind<sup>[3]</sup>, ist über 2H-Phosphirene 2b bisher nichts bekannt. Wir beschreiben nun den ersten Phosphor/Kohlenstoff-Dreiring mit einer P/C-Doppelbindung, wobei die zentrale Zwischenstufe der Synthese das 3H-1,2,4-Diazaphosphol 5 ist.

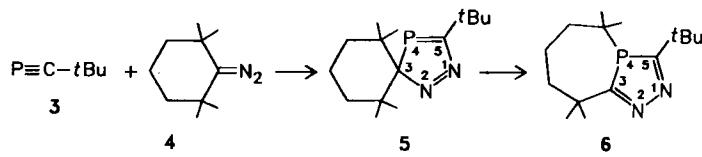


1a, X = NR  
1b, X = PR



2a, X = N  
2b, X = P

Das Phosphaalkin 3<sup>[4]</sup> reagiert in Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  mit dem Diazocyclohexan 4<sup>[5]</sup> unter [3+2]-Cycloaddition; dampft man nach Entfärbung die Lösung ein ( $20^\circ\text{C}$ /15 mbar), so erhält man das spirocyclische 3H-1,2,4-Diazaphosphol 5 als analysenreines, gelbes Öl (100%);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 129.3$  (C-3), 214.5 (d,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 47.2$  Hz, C-5);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 269.9$ <sup>[6]</sup>. Das thermisch instabile 5 lagert sich schon bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$  (12 h) unter sigmatroper [1,5]-Verschiebung in das gleichfalls ölige 4H-1,2,4-Diazaphosphol 6 um (86%);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189.5$  (d,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 26.0$  Hz, C-3), 186.5 (d,  $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 39.8$  Hz, C-5)); naturgemäß ist der Übergang von  $\lambda^3\sigma^2$ - in  $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signals verbunden (6:  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.0$ ).



Die Photolyse der Spiroverbindung 5 bei  $-40^\circ\text{C}$  in Pentan (2 h,  $\lambda \geq 280$  nm, Philips HPK 125 W)<sup>[7]</sup> liefert nach destillativer Vorreinigung (Kugelrohr,  $130^\circ\text{C}$  Ofentemperatur/10 $^{-2}$  mbar) ein 5:1-Gemisch aus dem 1-Phospha-1-cyclopenten 11 und dem 2H-Phosphiren 10 (Schema 1). Die beiden Isomere wurden durch Mitteldruck-Säulen-chromatographie (Kieselgel (Merck, 15–25  $\mu\text{m}$ ), Pentan, Arbeitsdruck ca. 20 bar) getrennt (11: 54%<sup>[8]</sup>; 10: 11%<sup>[9]</sup>); 10 und 11 sind farblose, auch an Luft problemlos handhabbare Flüssigkeiten.

Man darf davon ausgehen, daß der photochemischen Ringöffnung 5  $\rightarrow$  7<sup>[10]</sup> die Carbenbildung 7  $\rightarrow$  8 folgt und auf dieser Stufe die Reaktionsverzweigung zu 11 (C/H-Insertion) und 10 (1,3-Ringschluß) eintritt. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -

[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. O. Wagner, Prof. Dr. G. Maas  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 27. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 26. Mitteilung: U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5141.