

Tabelle 1. Ausbeute, Schmelzpunkt und charakteristische spektroskopische Daten für die Verbindungen 3 und 4 ( $R = CMe_3$ ) sowie 7–10 [10]. 300 MHz- $^1H$ -NMR-Spektren in  $CDCl_3$ , 70 eV-Massenspektren.

3, $R = CMe_3$ ; 65%, 276–277°C. – $^1H$ -NMR: $\delta = 1.70$ (s, 18 H; $2C(CH_3)_3$ ), 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). – Hochoaufgelöstes MS: $M^+ = 318.2099$ (ber. 318.2096)
4, $R = CMe_3$ ; 51%, 203–204°C. – $^1H$ -NMR: $\delta = 1.64$ (s, 18 H; $2C(CH_3)_3$ ), 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 ( $M^+$ , 94%)
7 (anti/syn = 97:3); 78%, 320°C (Zers.). – (anti): $^1H$ -NMR: $\delta = 0.92$ (s, 18 H; $2C(CH_3)_3$ ), 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 ( $M^+$ , 35%)
8 (anti): 76%, 256–257°C (aus Diethylether). – $^1H$ -NMR: $\delta = 0.77$ (s, 18 H; $2C(CH_3)_3$ ), 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, $J(15/10, 16/5) = 1.1$ 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.). – $^1H$ -NMR: $\delta = 1.75$ (s, 9 H; $C(CH_3)_3$ ), 2.01 (s, 9 H; $C(CH_3)_3$ ), 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.). – $^1H$ -NMR: $\delta = 1.78$ (s, 9 H; $C(CH_3)_3$ ), 1.96 (s, 9 H; $C(CH_3)_3$ ), 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] 7*H*-Pyrrolo[3,4-*e*]isindol, 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-2*H*-benz[e]isindol ( $K_p = 180^\circ C/0.03$  Torr,  $n_D^{20} = 1.6403$ ) reagiert unter den üblichen Bedingungen nicht mit *N*-Methylmaleinimid. Bei der Reaktion mit Ethindicarbonsäuredimethylester entsteht ein 1:1-Cycloaddukt (Ausbeute 73%,  $F_p = 109$ – $110^\circ C$ ).
- [8] H. Preut, T. Hildebrand, R. P. Kreher, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck. Einkristallröntgenstrukturanalyse. Zelldaten: Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 1170.1(9)$ ,  $b = 1179.6(15)$ ,  $c = 1553.8(8)$  pm,  $\alpha = 69.12(7)$ ,  $\beta = 62.27(7)$ ,  $\gamma = 67.15(7)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $R = 0.062$  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.

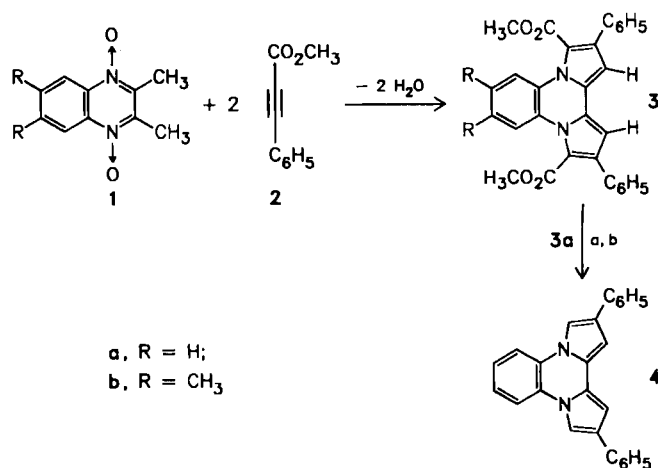
## Dipyrrolo[1,2-*a*:2',1'-*c*]chinoxaline: Ein neues Heterocyclensystem\*\*

Von Gerd Kaupp\*, Heike Voss und Herbert Frey  
Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Während offenkettige Nitrene 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-

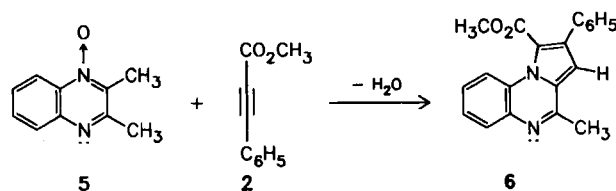
propionsäureester 2 fanden wir nun eine bequeme Synthese der ersten Derivate des neuen Heterocyclus Dipyrrolo[1,2-*a*:2',1'-*c*]chinoxalin<sup>[4]</sup>.

Läßt man 1<sup>[5]</sup> 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 Regioisomere). Die Struktur des Reaktionsprodukts wurde aus den  $^1H$ -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-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbon säuredimethylester, 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 Molekülionen 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 Indolizinalkaloide.

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

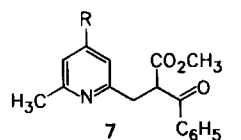
[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. H. Voss, Dr. H. Frey  
Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

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

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

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

ablaufenden Kondensationsreaktion wird zur Zeit untersucht.



a, R = H; b, R =  $\text{CH}_3$

#### 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 °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, Fp = 243 °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. Cuza” Iasi Sect. IC* **20** (1974) 29; *Chem. Abstr.* **82** (1974) 125351 q) konnte nicht nachvollzogen werden; die dort formulierten Verbindungen sollten nicht stabil sein, sondern prototrope Umlagerungen eingehen (siehe beispielsweise M. J. Haddadin, M. A. Atfah, *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: *Spektroskopische Methoden 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.

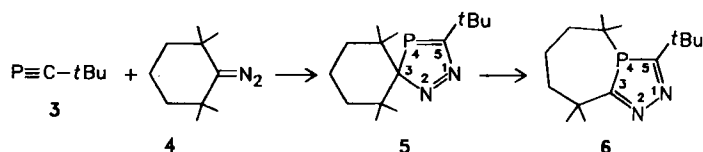


**1a**, X = NR  
**1b**, X = PR



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

Das Phosphaalkin **3**<sup>[4]</sup> reagiert in Pentan bei –40 °C mit dem Diazocyclohexan **4**<sup>[5]</sup> unter [3+2]-Cycloaddition; dampft man nach Entfärbung die Lösung ein (20 °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,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 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 °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,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 26.0 Hz, C-3), 186.5 (d,  $^1J(\text{P},\text{C})$  = 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 °C in Pentan (2 h,  $\lambda \geq 280$  nm, Philips HPK 125 W)<sup>[7]</sup> liefert nach destillativer Vorreinigung (Kugelrohr, 130 °C Ofentemperatur/10<sup>–2</sup> 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-Säulenchromatographie (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.