

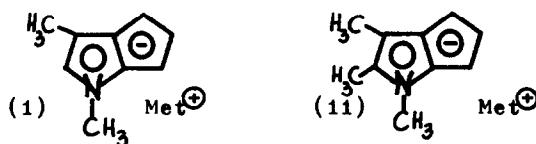
Das 1,2,3-Trimethyl-1-azapentalenion<sup>1)</sup>.

Heinrich Volz und Rüdiger Draese

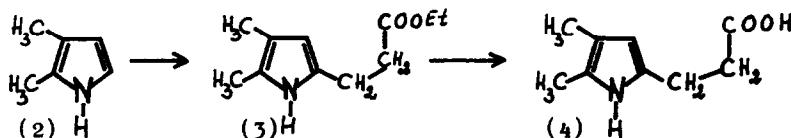
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

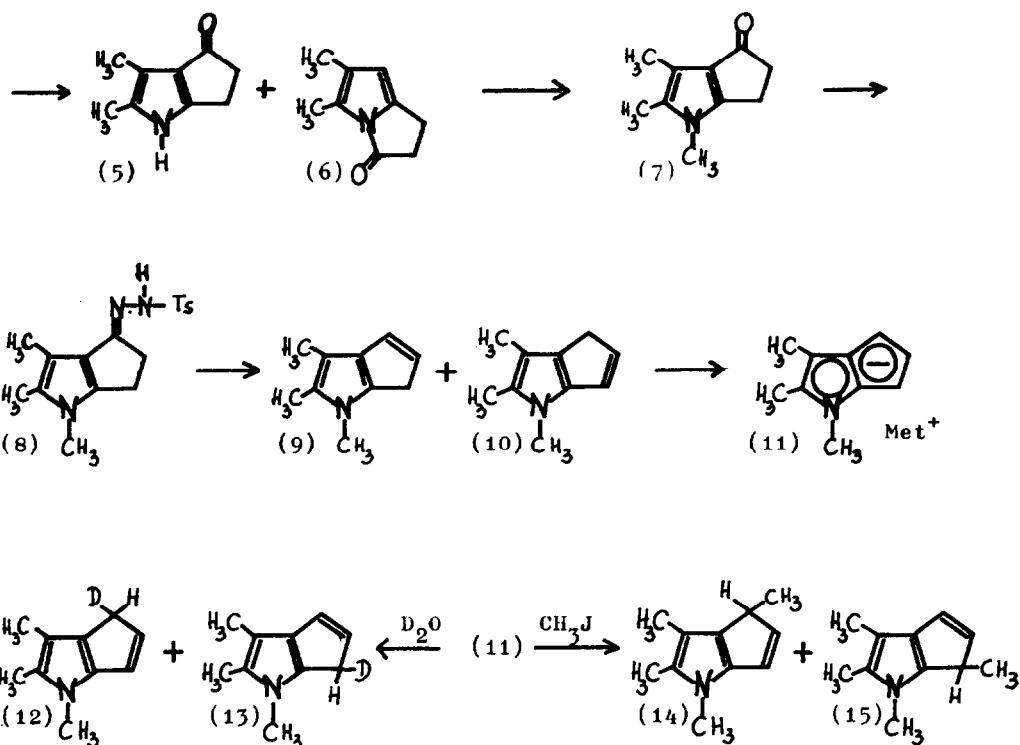
(Received in Germany 17 October 1970; received in UK for publication 5 November 1970)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Azapentalenderivate mit 10  $\pi$ -Elektronen haben wir kürzlich über die Synthese und Eigenschaften des 1,2-Dimethyl-1-azapentalenions (1) berichtet<sup>2)</sup>. Ausgehend von Knorr'schem Pyrrol waren zur Darstellung von (1) insgesamt 12 Reaktionsschritte notwendig. Von diesen 12 Reaktionsschritten waren die bis zur Opsopyrrolcarbonsäure führenden ersten 7 Schritte zwar schon in der Literatur beschrieben, um jedoch eine eingehende Untersuchung des 1-Azapentalenions durchführen zu können, war ein kürzerer Syntheseweg wünschenswert. Über eine 7-stufige Synthese des 1,2,3-Trimethyl-1-azapentalenions (11), ausgehend von 2,3-Dimethylpyrrol<sup>3)</sup>, wollen wir in dieser Mitteilung kurz berichten - Reaktionsschema 1.



Reaktionsschema 1 :

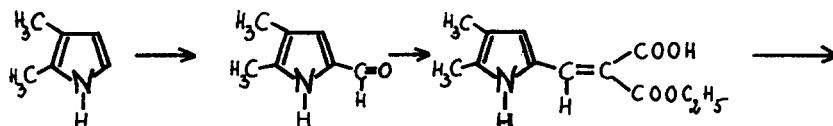


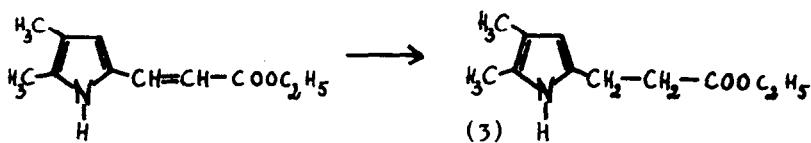


Umsetzung von 2,3-Dimethylpyrrol (2) mit Acrylsäureäthylester in Gegenwart von  $BF_3$ -Ätherat<sup>4)</sup> ergibt in 21-%iger Ausbeute den Ester (3)\* ( $F_p$  48°C; NMR  $CDCl_3/TMSi - \delta$ : 1.25 (3H, T,  $J=7$  Hz) , 1.95 (3H, S) , 2.12 (3H, S) 2.70 (4H, M) , 4.15 (2H, q,  $J=7$  Hz) , 5.65 (1H, D,  $J=3$  Hz) ;  $\nu_{C=O}^{KBr}$  1715  $cm^{-1}$ ).

Der Ester (3) konnte noch auf einem zweiten Weg synthetisiert werden – Reaktionsschema 2. Die nach den zwei verschiedenen Synthesewegen erhaltenen Ester (3) sind vollkommen identisch.

Reaktionsschema 2 :





Der Ester (3) wurde bei 100°C mit 7.5 N-KOH zur Propionsäure (4) verseift - Ausbeute 74 % ( NMR  $\text{CDCl}_3/\text{TMSi}$  -  $\delta$  in ppm : 1.97 (3H,S) , 2.13 (3H,S) , 2.76 (4H,M) , 5.72 (1H,D,J=3 Hz) , 9.7 (1H,S)).

Cyclisierung der Säure (4) mit Polyphosphorsäure bei 150°C führt zur Bildung der beiden Carbonylverbindungen (5) und (6) in 51-%iger bzw. 5 - 10-%iger Ausbeute.

(5)\*:  $F_p$  205°C ; NMR  $\text{CHCl}_3/\text{TMSi}$  -  $\delta$  in ppm : 2.11 (3H,S) , 2.18 (3H,S) , 2.83 (4H,S);  $\nu_{\text{N-H}}^{\text{KBr}}$  3220  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$  1650  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2(\mu)}$  : 228 ( $\epsilon$  = 9380) , 270 ( $\epsilon$  = 4300).

(6)\*:  $F_p$  76°C ; NMR  $\text{CCl}_4/\text{TMSi}$  -  $\delta$  in ppm : 1.92 (3H,S) , 2.27 (3H,S) , 2.80 (4H,S) , 5.53 (1H,S) ;  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$  1730  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2(\mu)}$  : 233 ( $\epsilon$  = 9280) , 267 ( $\epsilon$  = 2720).

Umsetzung des Ketons (5) mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in Acetonitril in Gegenwart von KOH liefert in 95-%iger Ausbeute die N-Methylverbindung (7)\* ( $F_p$  97 - 99°C ; NMR  $\text{CCl}_4/\text{TMSi}$  -  $\delta$  in ppm : 2.02 (3H,S) , 2.08 (3H,S) , 2.60 (4H,S) , 3.42 (3H,S) ;  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$  1655  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2(\mu)}$  : 241 ( $\epsilon$  = 11720) , 269 ( $\epsilon$  = 6430)).

Das Keton (7) reagiert mit Tosylhydrazin in 70-%iger Ausbeute zum Tosylhydrazon (8) - es wird zunächst eine Mischung von syn- und anti-Verbindung erhalten, da jedoch nur eines der Isomeren der Eliminierung zugänglich ist<sup>5)</sup>, wurde durch thermische Isomerisierung das Reaktionsgemisch in das Tosylat (8)\* überführt ( $F_p$  226°C Zers. ; NMR  $\text{CDCl}_3/\text{TMSi}$  -  $\delta$  in ppm : 2.07 (6H,S) , 2.40 (3H,S) , 2.88 (4H,M) , 3.38 (3H,S) , 7.28 (2H,D,J=8 Hz) , 7.88 (2H,D,J=8 Hz)).

Einwirkung von Butyllithium auf das Tosylhydrazon (8)<sup>6)</sup> und anschließende

hydrolytische Aufarbeitung ergibt in 53-%iger Ausbeute ein Gemisch der beiden Olefine (9) und (10) ( NMR  $\text{CCl}_4$ /TMSi -  $\delta$  in ppm: a) 2.00 (3H,S) , 2.10 (3H,S) , 2.85 (2H,M) , 3.40 (3H,S) , 5.73 (1H,2T,J=5.4,J'=1.8) , 6.5 (1H,2T,J=5.4,J'=2) ; b) 1.95(3H,S) , 2.12 (3H,S) , 2.85 (2H,M) , 3.45 (3H,S) , 6.03 (1H,2T,J=5.6,J'=1.7) , 6.45 (1H,2T,J=5.5,J'=1.9)). Das Gemisch der beiden Olefine (9) und (10) wurde in THF bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 1.1-1.2 Äqu.n-Butyllithium (Hexan) zusammengegeben, das Reaktionsgemisch 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten und dann im Verlaufe von 10 Min. auf  $0^{\circ}\text{C}$  anwärmen lassen. Anschließend wurde die Lösung wieder auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur das NMR-Spektrum von (11) gemessen - ( NMR in  $\text{D}_8$ -THF/Benzol-i -  $\delta$  in ppm : 2.08 (Methyl.,S) , 2.15 (Methyl.,S) , 3.37 (3H,S) , 5.12 (1H,D,D,J=3.2,J'=1.7) , 5.23 (1H,D,D,J=3.2,J'=1.7) 5.68 (1H,T,J=3.2) ( NMR-Spektrum des Lithiumsalzes).

Die Na- und K-Salze von (11) wurden durch Umsetzung des Olefingemisches (9) und (10) mit  $\text{NaNH}_2$  und  $\text{KNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  bei  $-33^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Das NMR-Spektrum von (11) lehrt, daß die negative Ladung delokalisiert ist und es sich um ein aromatisches Anion handelt.

Zur weiteren Charakterisierung des Anions (11) wurden die folgenden Reaktionen durchgeführt:

Hydrolyse mit Deuteriumoxid liefert das Gemisch der beiden Olefine (12) und (13) und Umsetzung mit Methyljodid ergibt die beiden Olefine (14) und (15).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literaturzitate

- 1) 3. Mitteilung über Azapentalenderivate.
- 2) H. Volz, U. Zirngibl und B. Meßner, Tetrahedron Letters 3593 (1970).
- 3) A. H. Corwin und K. H. Krieble, J. A. C. S. 63, 1830 (1941).
- 4) A. Treibs und K. H. Michl, Liebigs Ann. 589, 163 (1954).
- 5) Gesonderte Mitteilung über die Reaktivität der einzelnen Tosylhydrazone.
- 6) R. H. Shapiro und M. J. Heath, J. A. C. S. 89, 5734 (1967).