

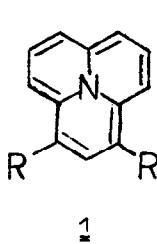
EIN NEUER SYNTHESEWEG ZUM [13.14]-DIAZAPYRACYLEN-SYSTEM.

Von Wilhelm Flitsch\* und Horst Lerner

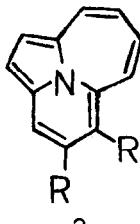
Organisch-Chemisches Institut der Universität 44 Münster, Orléans-Ring 23

(Received in Germany 14 March 1974; received in UK for publication 25 March 1974)

Die Cyclazine 1<sup>1)</sup> und 2<sup>2)</sup> sind farbige Verbindungen mit einem durch die NMR-Spektren ausgewiesenen paramagnetischen Ringstrom. Von W.W.Paudler und E.A.Stephan<sup>3)</sup> wurde die Synthese des [13.14]-Diazapyracylens 3a beschrieben, welches wie 1 und 2 einen  $12\pi$ -Elektronenperimeter besitzt. Überraschenderweise finden sich die NMR-Signale für die Ringprotonen von 3a im olefinischen Bereich, so daß die Autoren die Struktur 4 nicht ausschließen.



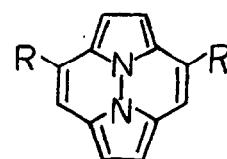
1



2

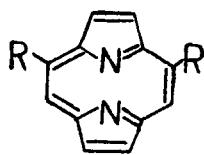
R = CO<sub>2</sub>R', H

R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

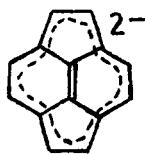


3a: R = H

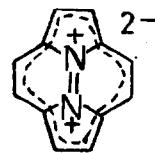
3b: R = CN



4



5



6

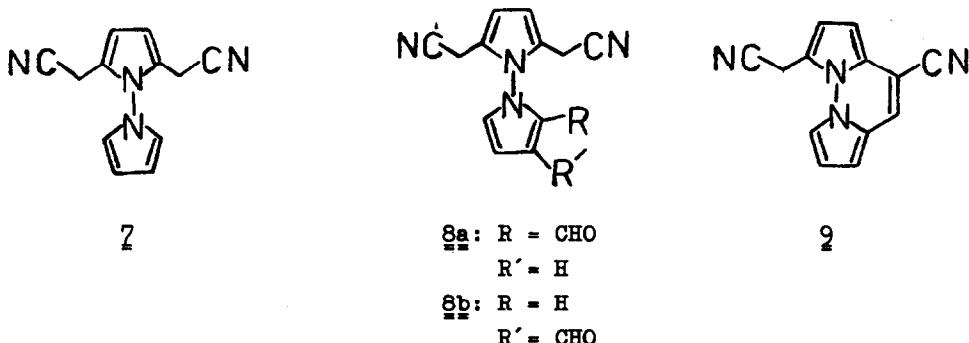
Die Bindungsverhältnisse im [13.14]-Diazapyracylen 3a werden deutlich bei einem Vergleich mit dem isoelektronischen Pyracylendianion 5, dessen negative

Ladung sich ausschließlich im Perimeter befindet<sup>4)</sup>. Ein Ersatz der beiden zentralen Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome führt formal zur Struktur 6, die wegen der Ladungstrennung und der ungünstigen Ladungsverteilung kaum den richtigen Bindungszustand wiedergeben dürfte. Wie schon beim Cycl[3.3.3]azin 1<sup>5)</sup> ist vielmehr anzunehmen, daß eine Stabilisierung des Moleküls durch innermolekularen Ladungsaustausch erfolgt. Im Perimeter von 2 befinden sich dann 12  $\pi$ -Elektronen, so daß sich im NMR-Spektrum ebenso wie bei den Cyclazinen 1 und 2 ein paramagnetischer Ringstrom bemerkbar machen sollte. Von den perimeteranalogen Cyclazinen 1 und 2 unterscheiden sich Diazapyracylene 3 jedoch durch eine beträchtliche Ringspannung<sup>6)</sup>, die eine anomale Topologie und damit eine beträchtliche Störung des  $\pi$ -Elektronensystems zur Folge haben könnte.

Da 3a sehr instabil ist, und die Erfahrungen an den Cyclazinen 1 und 2 eine beträchtliche Stabilisierung durch elektronenziehende Gruppen nahelegen<sup>1,2)</sup>, haben wir [13.14]-Diazapyracylen-3,8-dinitril 3b dargestellt, um an ihm die Eigenschaften der Azapyracylene zu studieren.

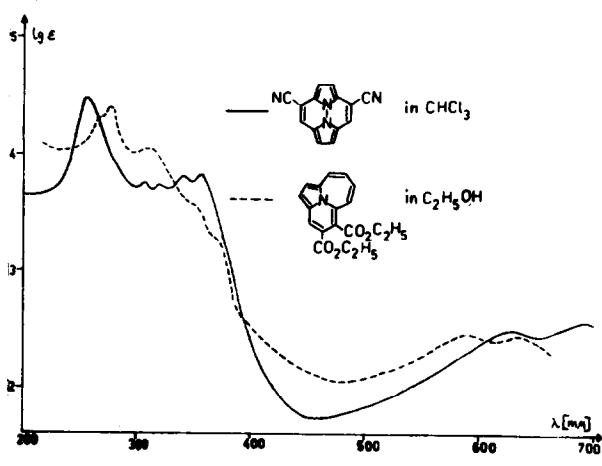
Ausgangsprodukt der Synthese ist das 2,5-Biscyanomethylen-N,N'-bipyrryl 7, welches aus 1-Aminopyrrol<sup>8a)</sup> durch Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid zum N-Succinimidopyrrol und anschließende Olefinierung mit Cyanomethylen-triphenylphosphoran in der schon beschriebenen Weise<sup>7)</sup> erhalten werden konnte<sup>8b)</sup>. 7 reagiert mit dem Vilsmeier-Reagenz bei 100° zu einem Gemisch der Aldehyde 8a [farblose Kristalle, Fp = 98°C aus Isopropanol; 11 % Ausb.; IR:  $\nu_{CO} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 0,44 \text{ s (1), } 2,75 - 2,95 \text{ m (2), } 3,50 \text{ m (1), } 3,70 \text{ s (2), } 6,61 \text{ s (2), } 6,68 \text{ s (2) }$ ] und 8b [gelbe Nadeln, Fp = 113°C aus Isopropanol; 15 % Ausb.; IR:  $\nu_{CO} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 0,14 \text{ s (1), } 2,50 \text{ m (1), } 3,14 \text{ m (2), } 3,70 \text{ s (2), } 6,57 \text{ s (4) }$ ]<sup>9)</sup>. In den NMR-Spektren der Isomeren 8 finden sich die Signale der beiden Ringprotonen des 2,5-Biscyanomethylpyrrolringes als Singulets bei  $3,70 \tau$ . Die Stellung der Formylgruppe im zweiten Pyrrolring folgt aus einem Vergleich der NMR-Spektren mit denen entsprechend substituierter Pyrrole.

Aus 8a entsteht mit Pyridin-Piperidin bei 100°C 9 [gelbe Nadeln, Fp = 205°C aus Aceton; 80 % Ausb.; IR:  $\nu_{CN} = 2250, 2225 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR (Aceton-d<sub>6</sub>):  $\tau = 1,75 \text{ m (1), } 2,42 \text{ s (1), } 3,25 - 3,55 \text{ m (4), } 5,17 \text{ s (2)}$ ]. Die NMR-Signale der Ringprotonen



liegen erwartungsgemäß bei tiefem Feld.

Unter den Bedingungen der Vilsmeier-Reaktion entsteht aus  $\underline{\underline{9}}$  [13.14]-Diazapyracylen-3,8-dinitril  $\underline{\underline{3b}}$  [grüne Nadeln,  $F_p = 297^\circ\text{C}$  aus Essigester; 4,5 % Ausb.]; IR:  $\nu_{\text{CN}} = 2220 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\tau = 3,82 \text{ s (2)}, 4,48 \text{ s (2)}, 4,67 \text{ s (2)}$ ], welches selbst in verdünnter Lösung an der Luft über längere Zeit stabil ist.



Die Struktur des Dinitriks  $\underline{\underline{3b}}$  folgt aus dem Syntheseweg sowie aus einem Vergleich des UV-Spektrums mit dem des perimeteranalogen Cycl[4.3.2]azinderivates  $\underline{\underline{2}}$  (siehe Abbildung). Ein Gleichgewicht mit dem Isomeren  $\underline{\underline{4}}$ , welches für  $\underline{\underline{3b}}$  erwogen wurde<sup>3)</sup>, ist wenig wahrscheinlich, da das IR-Spektrum von  $\underline{\underline{3b}}$  nur eine  $\nu_{\text{CN}}$ -Bande aufweist.

Die NMR-Spektren von  $\underline{\underline{3a}}$ <sup>3)</sup> und  $\underline{\underline{3b}}$  lassen keinen paramagnetischen Ringstrom erkennen. Das weist auf eine anomale Geometrie des Ringsystems, deren Ermittlung wir in weiteren Versuchen anstreben.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1) D.Farquhar und D.Leaver, Chem.Commun. 1969, 24.
- 2) W.Flitsch und B.Müter, Angew.Chem. 85, 543 (1973); Angew.Chem.Int.Ed. 12, 501 (1973).
- 3) W.W.Paudler und E.A.Stephan, J.Amer.chem.Soc. 92, 4468 (1970).
- 4) B.M.Trost, D.Buhner und G.M.Bright, Tetrahedron Letters [London] 1973, 2787.
- 5) M.J.S.Dewar und N.Trinajstic, J.Chem.Soc. [London] A 1969, 1754.
- 6) Die Spannungsenergie des Pyracylens wurde mittels eines MO-Verfahrens zu 52.6 Kcal/Mol berechnet: H.J.Lindner, Persönliche Mitteilung. Eine Abschätzung nach einem einfachen Modell ergab 48 Kcal/Mol: B.M.Trost, G.M.Bright, C.Trihart und D.Brittelli, J.Amer.chem.Soc. 93, 737 (1971).
- 7) W.Flitsch und B.Müter, Chem.Ber. 104, 2847 (1971).
- 8)a) W.Flitsch, U.Krämer und H.Zimmermann, Chem.Ber. 102, 3268 (1969).  
b) W.Flitsch und H.Zimmermann, unveröffentlichte Versuche.
- 9) Alle Verbindungen wurden durch Massenspektren und Analysen charakterisiert.