

Wir haben die HCl-Eliminierung aus gasförmigem cis- und trans-Chlorstilben (1,2-Diphenylchloräthylen) an mehreren Salz- und Oxyd-Katalysatoren untersucht. Welcher Eliminierungsweg vorliegt oder bevorzugt wird, ist jeweils aus dem Reaktivitäts-Unterschied der Isomeren zu erschen. Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen Tolan (Diphenylacetylen).

Wie Tabelle 1 zeigt, reagiert das cis-Isomer leichter und seine Aktivierungsenergien sind mit wenigen Ausnahmen niedriger. Das bedeutet, daß sowohl cis- als auch trans-Eliminierung auftreten können, die cis-Eliminierung jedoch bevorzugt wird. Im Falle der Oxyde spielen Isomerisationsvorgänge keine bedeutende Rolle, wahrscheinlich weil das entstehende HCl – ohne das die Isomerisierung nicht zustandekommt – an der Katalysatoroberfläche gebunden wird. An den Chloriden tritt Isomerisierung auf. Trotzdem ist zu erkennen, daß das cis-Isomer leichter und auch direkt reagiert.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Pulstechnik (Reaktionsgefäß im Trägergasstrom eines Gaschromatographen vor der Trennsäule) zwischen 230 und 430 °C ausgeführt. Die Verweilzeit des Chlorstilbens am Katalysator war ca. 0,1 sec. Die eingespritzte Menge des cis-Isomeren betrug 1 bis 1,5 µl, die des trans-Isomeren 3 µl einer gesättigten Lösung in Aceton. Die Katalysatormenge: etwa 2,5 g.

Eingegangen am 19. Dezember 1963 [Z 631]

[1] III. Mitteilung zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. – II. Mitteilung: H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Naturwissenschaften, im Druck.

[2] Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab danken wir für sein stets großes Interesse an diesen Untersuchungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

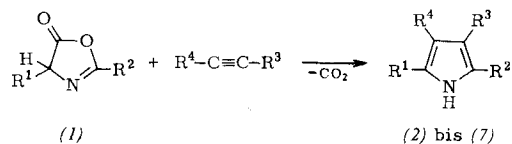
Azlactone als 1.3-Dipole.

Eine neue Synthese von Pyrrolen

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Gotthardt und Dr. H. O. Bayer

Institut für Organische Chemie der Universität München

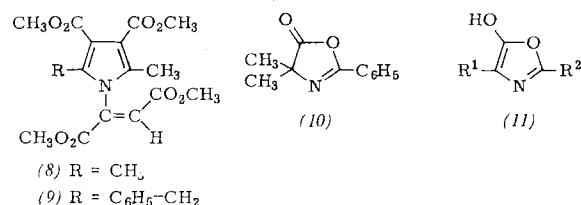
Erwärmt man das Azlacton (1), $R^1 = R^2 = C_6H_5$, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Xylol auf 100 °C, so bildet sich innerhalb 2 Std. 2.5-Diphenylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (2) zu 83 %. Alkalische Hydrolyse und Decarboxylierung führen zu 2.5-Diphenylpyrrol.



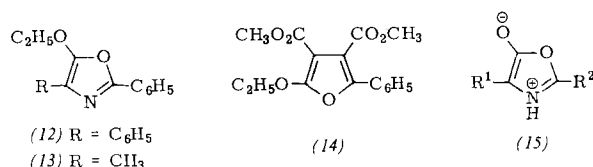
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	Fp [°C]
(2):	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	83	149–150
(3):	oNO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	60	158–160
(4):	C ₆ H ₅	pCH ₃ OC ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	98	flüssig
(5):	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	72	127–128
(6):	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	78	127–128
(6):	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	55	172–173
(7):	CH ₃	C ₆ H ₅	(CO ₂ CH ₃ , H)		98	flüssig

Der Umsetzung sind beliebige aromatisch oder aliphatisch substituierte Oxazolone (1) zugänglich. Neben Acetylendicarbonsäureester wurde Methylpropiolat eingesetzt. Die Azlactone aus N-Benzoyl-alanin und N-Acetyl-phenylglycin liefern das gleiche Pyrrolderivat (5). Präparativ wird die neue Pyrrolsynthese dadurch besonders einfach, daß man die schwer zu reinigenden und empfindlichen Alkyl-oxazolone [1] in situ umsetzen kann. So gelangt man auch zu (5), wenn man N-Acetyl-phenylglycin oder Phenylglycin in Essigsäureanhydrid mit Acetylendicarbonsäureester umsetzt [2].

Die analog in situ aus 2.4-Dimethyl- oder 2-Methyl-4-benzyl-oxazolone und Acetylendicarbonsäure-dimethylester gebildeten Pyrrol-derivate addieren sich nucleophil an eine zweite Molekel des Acetylendicarbonesters zu (8) bzw. (9).



Die überraschende Pyrrolsynthese erinnert an die 1.3-Dipolaren Additionen der Sydnone, die unter CO₂-Eliminierung Pyrazole liefern [3]. Die Oxazolone (1) können keine 1.3-Dipole sein, solange die 4-Stellung sp³-Charakter hat. Die Resistenz des 4.4-disubstituierten Oxazolons (10) gegenüber Acetylendicarbonsäureester bei 180 °C legte nahe, daß eine Tautomerisierung des Oxazolons den einleitenden Schritt bildet. 5-Hydroxy-oxazol (11) kann nicht die Zwischenstufe sein, denn die 5-Äthoxy-oxazole (12) und (13) reagieren mit Acetylendicarbonsäureester unter Diels-Alder-Addition und nachfolgender Spaltung zu 2-Äthoxy-5-phenyl-furan-3.4-dicarbonsäureester (14) neben Benzo- bzw. Acetonitril.



Für die zu Pyrrolen führende 1.3-Dipolare Cycloaddition ist eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration des mesoionischen Tautomeren (15) maßgebend [4].

Eingegangen am 20. Dezember 1963 [Z 641]

[1] Übersicht: H. E. Carter, Org. Reactions 3, 198 (1947).

[2] Auch H. Plieninger und M. Engelhardt, Heidelberg, haben die Bildung von (5) aus 2-Phenyl-4-methyl-oxazolone und Acetylendicarbonsäureester beobachtet (persönliche Mitteilung).

[3] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 29 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 48 (1962); R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 30 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 49 (1962).

[4] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schaefer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

Eine neue Klasse mesoionischer Aromaten und ihre 1.3-Dipolaren Cycloadditionen mit Acetylderivaten

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Gotthardt, Dr. H. O. Bayer und Dr. F. C. Schaefer

Institut für Organische Chemie der Universität München

Behandelt man N-Benzoyl-N-methyl-phenylglycin (1) einige Minuten mit Acetanhydrid bei 55 °C, so gelangt man zu den leuchtendgelben Kristallen der mesoionischen Verbindung (2), Ausbeute 90 %. Die Synthese solcher nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbaren Oxazol-Abkömmlinge entspricht derjenigen der Sydnone aus N-Nitroso-N-alkyl-aminosäuren [1].

Die mesoionischen [2] Derivate (3) der Azlactone hydrolysieren leicht und treten mit Acetanhydrid bei höherer Temperatur in die Dakin-West-Reaktion ein; wohl deshalb entgingen sie bisher der Aufmerksamkeit. Die Anhydro-5-hydroxy-oxazolium-hydroxyde (3) bieten den Schlüssel zum Verständnis der Dakin-West-Reaktion [3].