

Danach tritt in keinem der untersuchten Beispiele beim Übergang von (2) in (4) ein Verlust von ^{18}O ein, womit Weg b bewiesen ist. Einen zusätzlichen Beweis bietet das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten von (2) und (4), aus dem hervorgeht, daß sich alles ^{18}O bei (2) im Acylrest, bei (4) dagegen in der Carboxygruppe befindet.

Eine 1,4-Addition bei der Wasseranlagerung wird durch die Hydrolyse von 2-Trifluormethyl-4-äthyliden-oxazol-5-on mit $\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ausgeschlossen, bei der nach dem NMR-Spektrum kein Deuterium in die β -Stellung der entstehenden α -Trifluoracetamino-crotonsäure eingebaut wird. $\text{H}_2\text{S}^{[1]}$ und $\text{HN}_3^{[2]}$ lagern sich ebenfalls an C-2 an.

Eingegangen am 28. Juni 1968 [Z 819]

[*] Doz. Dr. W. Steglich, Dr. V. Austel und Dr. A. Prox
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

[1] J. W. Cornforth: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton, N.J. 1949, S. 791.

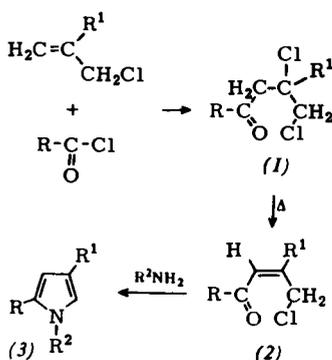
[2] H. Behringer u. W. Grimme, Chem. Ber. 92, 2967 (1959); vgl. auch W. I. Awad, A. F. M. Fahmy u. A. M. A. Sammour, J. org. Chemistry 30, 2222 (1965).

Eine gezielte Synthese von Pyrrol-Derivaten

Von P. Rosenmund und K. Grübel[*]

Wir beschreiben eine gezielte Synthese, die von technisch leicht zugänglichen und damit billigen Produkten ausgeht und in annehmbarer Ausbeute zu alkylsubstituierten Pyrrolen führt.

Die Addition von Säurechloriden an Alkene unter Friedel-Crafts-Bedingungen ist bekannt. Wir ließen Komplexe von Säurechloriden mit AlCl_3 unseres Wissens erstmals auf Allyl- oder Methallylchlorid einwirken und erhielten dabei nicht ganz einheitliche Additionsprodukte in 80- bis 90-proz. Ausbeute. Hauptsächlich dürfte das der Markownikoff-Regel entsprechende β,γ -Dichlor-keton (1) entstehen, welches sich



| Verb. | R | R ¹ | R ² | Ausb. | K _p (°C/Torr) F _p (°C) |
|-------|---|-----------------|-------------------------------|--------|---|
| (3a) | CH ₃ | H | H | 39 | 147/760 |
| (3b) | CH ₃ (CH ₂) ₂ | H | H | 30 [a] | 75/13 |
| (3c) | C ₆ H ₅ | H | H | 24 [a] | 129 |
| (3d) | CH ₃ | CH ₃ | H | 36 | 67/13 |
| (3e) | CH ₃ | H | C ₂ H ₅ | 33 | 157/760 |
| (3f) | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 42 | 48/13 |

[a] Statt 3 mol Säurechlorid pro mol Allylchlorid kann man 1,2 mol Säurechlorid + 200 ml CH_2Cl_2 verwenden.

selbst unter schonendsten Bedingungen nicht völlig unzerstört destillieren ließ. (1) spaltet – z.B. bei leichtem Erwärmen mit Dicyclohexyläthylamin – 1 mol HCl ab und geht dabei in das scharf riechende α,β -ungesättigte Keton (2) über. Zur Darstellung der Pyrrol-Derivate wird rohes (1) in Methanol mit einem Überschuß Amin R^2NH_2 in einem Autoklaven mehrere Stunden auf 150–200 °C erhitzt. Es resultieren die entsprechend den Ausgangsmaterialien sub-

stituierten Pyrrole (3) (siehe Tabelle), die auch aus (2) und dem Amin erhalten werden können.

Der Bildungsweg der Pyrrole ist noch nicht geklärt. Beim Arbeiten unter 100 °C wurde eine wasserdampfliche Substanz erhalten, die bei 75 bis 80 °C zu sieden begann und nach Destillation weniger ml heftig explodierte. Möglicherweise lag ein Aziridin vor.

2-Methylpyrrol (3a):

Zu 3 mol Acetylchlorid werden unter gutem Rühren und Kühlung auf –5 °C 1,1 mol wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben. Nach Kühlung auf unter –10 °C wird 1 mol Allylchlorid so langsam zugetropft, daß die Temperatur –5 °C nicht übersteigt (Reaktionswärme!) und danach noch etwa 1/4 Stunde gerührt. Beim langsamen Eintropfen in eine heftig gerührte Eis-Wasser-Mischung hydrolysiert das Reaktionsgemisch. Nach Zersetzung des Acetylchlorids wird die Hydrolyseflüssigkeit mehrmals mit Methylchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei Raumtemperatur im Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Es hinterbleiben 85 bis 90 % des Additionsproduktes, berechnet auf 4,5-Dichlor-2-pentanone (1), $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$.

Das Dichlorketon wird ohne weitere Reinigung mit der zehnfachen Gewichtsmenge Methanol und der zehnfach molaren Menge Ammoniak in einen Autoklaven gegeben und 4 Std. bei 170–190 °C gehalten. Aus dem Inhalt des Autoklaven wird sodann das Methanol über eine Kolonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Ausäthern erhält man 0,39 mol 2-Methylpyrrol, $K_p = 147^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [Z 830]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Rosenmund und cand. chem. K. Grübel
Institut für organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7/9

Substituierte 1-Phospha-barrelene^[1]

Von G. Märkl und F. Lieb^{1*}

Die Dienreaktivität 2,4,6-trisubstituierter Phosphorine (1)^[2] ist gering. 2,4,6-Triphenylphosphorin (1a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, reagiert z. B. weder mit Acetylcyclohexan-carbonsäure-diäthylester noch mit Maleinsäureanhydrid; mit Tetracyanäthylen ist nur eine Charge-transfer-Bande bei 450 nm zu beobachten^[3].

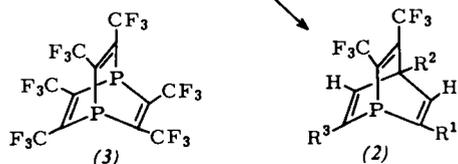
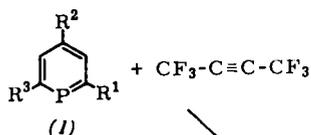
Das hochreaktive Dienophil Hexafluor-2-buten reagiert hingegen bereits bei 100 °C mit 2,4,6-triaryl- oder -alkylsubstituierten Phosphorinen, während die analoge Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol und Durol^[4,5], erst bei etwa 200 °C gelingt.

In Übereinstimmung mit dem beim Durol^[4] beobachteten Reaktionsablauf erfolgt die Cycloaddition von Hexafluorbutin mit den Phosphorinen (1) ausschließlich in 1,4-Stellung zu den in der Tabelle beschriebenen substituierten 1-Phospha-barrelenen (2).

Das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht (in CHCl_3) von (2a) beträgt 474,5 (ber. 486,4).

NMR-Spektren von (2) (in CDCl_3): (2a): Aromatische Protonen (15 H), $\tau = 2,12$ –2,88 (M); Ringprotonen (2H), $\tau = 2,0$ (D), $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 7$ Hz. (2b): $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ – (18 H), $\tau = 8,86$ (S); CH_3 – (3H), $\tau = 8,0$ (Q), $^5\text{J}_{\text{F-H}} = 2,7$ Hz; Ringprotonen (2H), $\tau = 3,39$ (D); $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 7$ Hz. (2c): Aromatische Protonen und Ringprotonen (7H), $\tau = 2,22$ –2,83 (M); CH_3 – (6H), $\tau = 7,92$ (Dublett von Dubletts), $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 14$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 2$ Hz.

Die ^1H -NMR-Spektren bestätigen die symmetrische Struktur von (2). Die Protonen im Heteroingsystem liegen bei tieferem Feld als die der bekannten homoannularen Barrelene^[1,4-6]. Die ^{31}P -Resonanz (H_3PO_4 als externer Standard) für (2a) beträgt +65 ppm (in Benzol) und bestätigt gegenüber dem Wert für (1a) (–178 ppm^[2]) das Vorliegen



| | R ¹ = R ³ | R ² | Fp (°C) | Ausb. (%) | UV-Spektrum [a] λ _{max} (nm) (ε) | IR-Spektrum ν _{C=C} (cm ⁻¹) |
|------|----------------------------------|-------------------------------|---------|-----------|---|---|
| (2a) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 189 | 53 | 291 (7600); 226 (27600) | 1589 (m); 1633 (m) |
| (2b) | C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | 92–93 | 89 | 286 (520); 247 (630); 218 (1280) | 1600 (m); 1650 (s) |
| (2c) | CH ₃ | C ₆ H ₅ | 105–106 | 41 | 292 [b] (450); 248 [b] (1260); 220 (3450) | 1594 (m); 1651 (s) |

[a] In Äthanol. [b] Schulter.

eines tertiären Phosphins^[7]. Die UV-Spektren erlauben keine eindeutige Aussage über p_π- und d_π-p_π-Orbitalwechselwirkungen.

Die Bildung von (2) aus den Phosphabenzolderivaten (1) legt nahe, daß das nach Krespan^[8] bei der Umsetzung von Hexafluorbutin mit rotem Phosphor entstehende 1,4-Diphospha-barrelderivat (3) aus dem noch nicht isolierten Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphospha-benzol entsteht.

6,7-Di-tert.-butyl-4-methyl-2,3-bis(trifluormethyl)-1-phosphabarrelen (2b):

2,5 mmol (0,56 g) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phosphorin, Fp = 54–55 °C, werden in 12 ml wasserfreiem Methylcyclohexan gelöst. Man kondensiert ca. 10 mmol (1,6–1,7 g) Hexafluor-2-butin ein und erhitzt 48 Std. auf 100 °C. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand kristallisiert beim Anreiben (Ausb. 0,85 g, Fp = 88–90 °C, Umkristallisation aus Äthanol/Wasser).

Eingegangen am 5. Juli 1968 [Z 829]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. F. Lieb
Institut für Organische Chemie der Universität
8700 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Die Bezeichnung Barrelen für das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien-System wurde von H. E. Zimmerman vorgeschlagen, J. Amer. chem. Soc. 82, 1514 (1960).

[2] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458, 944 (1967).

[3] A. Merz, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1967.

[4] C. G. Krespan, B. C. McKusick u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 83, 3428 (1961).

[5] R. S. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 90, 215 (1968).

[6] E. Ciganek, Tetrahedron Letters 1967, 3321.

[7] Dr. A. Schmidpeter, München, sei für die Aufnahme des ³¹P-NMR-Spektrums gedankt.

[8] C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 83, 3432 (1961).

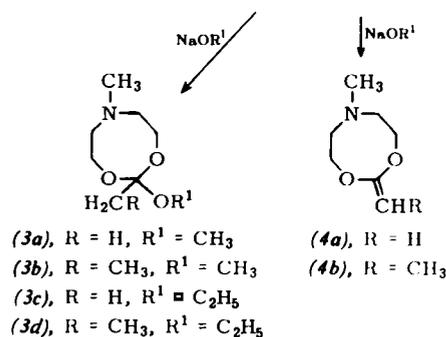
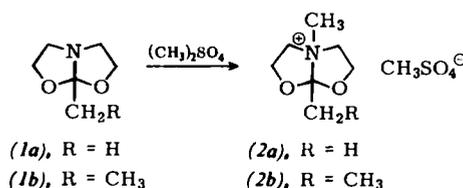
Synthese von 1,3-Dioxa-6-aza-cyclooctanen aus 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen

Von R. Feinauer^[*]

4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane (1) reagieren mit Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden^[1], Phenolen und sekundären Aminen^[2] unter Ringöffnung zu Carbonsäure-

amiden. Die Reaktion mit aliphatischen Aldehyden^[3] führt zu 2-Alkyl-3-acyloxyalkyl-oxazolidinen.

Die Umwandlung der Verbindungen (1) in 1,3-Dioxa-6-azacyclooctane (3) und (4) gelang uns durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Umsetzung der Methylierungsprodukte (2) mit Na-Alkoholat.



| Ausg.-Mat. | Ausb. (%) | | Kp (°C/Torr) | | n _D ²⁰ | |
|------------|-----------|----------|--------------|------|------------------------------|--------|
| | (3a) | (4a) | (3) | (4) | (3) | (4) |
| (2a) | (3a), 38 | (4a), <5 | 57/3 | — | 1,4546 | — |
| (2a) | (3c), 20 | (4a), <5 | 50/1 | — | 1,4490 | — |
| (2b) | (3b), 42 | (4b), 5 | 66/2 | 54/2 | 1,4556 | 1,4780 |
| (2b) | (3d), 10 | (4b), 37 | 70/2 | 54/2 | 1,4522 | 1,4780 |

1-Methyl-5-alkyl-4,6-dioxa-1-azonia-bicyclo[3.3.0]octan-methylsulfat (2):

0,4 mol Dimethylsulfat werden unter Kühlen und Rühren zu 0,4 mol (1a) oder (1b), gelöst in 200 ml CH₂Cl₂, so eingetropft, daß die Innentemperatur nicht über 30 °C ansteigt. Nach 30 min Rühren stellt man das Reaktionsgefäß in Eis. Das in farblosen Kristallen ausgefallene Salz (2a) bzw. (2b) wird abgesaugt, mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Exsikkator getrocknet [(2a), Ausb. 79 %, Fp = 100–101 °C; (2b), Ausb. 82 %, Fp = 112–113 °C].

2-Alkoxy-2-alkyl- (3) und 2-Alkyliden-6-methyl-1,3-dioxa-6-azacyclooctan (4):

0,4 mol (2) werden in 100 ml Methanol oder Äthanol gelöst. Dazu wird unter Rühren bei 60 °C eine Lösung von 0,4 mol Na in 150 ml des gleichen Alkohols zugetropft und weitere 2 Std. auf 60 °C gehalten. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen NaCH₃SO₄ abfiltriert, der überschüssige Alkohol über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über eine Drehbandkolonne fraktionierend destilliert. — Die Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Verbindungen (3) und (4).

Aus (2a) wird mit Methanolat und Äthanolat vorwiegend (3a) bzw. (3c) gebildet; (4a) konnte, vermutlich auf Grund seiner geringen Stabilität, nur in Spuren spektroskopisch nachgewiesen werden. Aus (2b) entsteht mit Na-Methanolat vorwiegend (3b), mit Na-Äthanolat hauptsächlich (4b). (3b) konnte thermisch nicht in (4b) umgewandelt werden. Dies deutet darauf hin, daß bei der Bildung von (3) oder (4) aus (2) und Alkoholat die Addition des Alkoholat-Anions und die Eliminierung eines Protons konkurrieren. Die Produkte (3) und (4) sind farblose Flüssigkeiten, deren Struktur durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-, NMR- und Massenspektren gesichert ist.

Eingegangen am 3. Juli 1968 [Z 826]

[*] Dr. R. Feinauer
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl