

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.

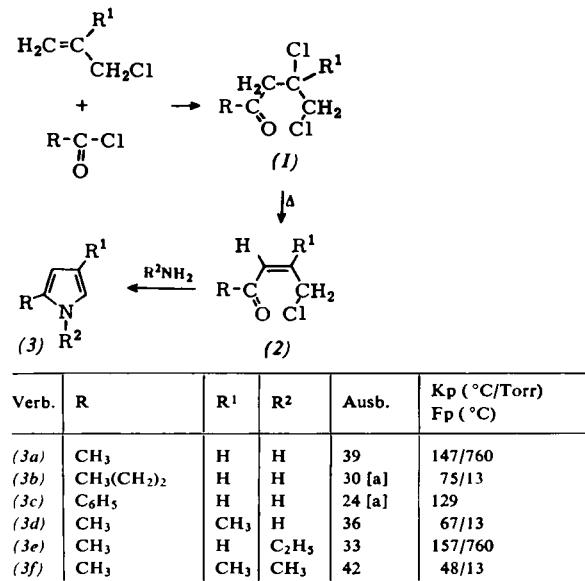
[2] H. Behringer u. W. Grimme, Chem. Ber. 92, 2967 (1959); vgl. auch W. I. Awad, A. F. M. Fahmy u. A. M. A. Sammour, J. org. Chemistry 30, 2222 (1965).

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



[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 unzersetzt 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 wasser dampfflüchtige 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 Methylenchlorid 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-pentanon (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 Kölonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Ausäthern erhält man 0,39 mol 2-Methylpyrrol, $K_p = 147$ °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 [*]

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

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen die symmetrische Struktur von (2). Die Protonen im Heteroringsystem liegen bei tieferem Feld als die der bekannten homoannularen Barrelen^[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