

Die hohe Konzentration der C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine im Reaktionsgas läßt eine zukünftige technische Nutzung dieser Reaktion sinnvoll erscheinen. Das relativ enge Produktspektrum erleichtert die destillative Aufarbeitung. Das Verfahren eröffnet damit einen Weg zu diesen wichtigen Basisprodukten der industriellen Synthese, unabhängig von der Verfügbarkeit einzelner Rohstoffe.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 377]

- [1] W. Peters, H.-D. Schilling, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie, Brennst.-Chem. 30, 552 (1977).
- [2] Chem. Eng., August 13, 86 C (1979).
- [3] K. Weissermel, H.-J. Arpe: Industrielle Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [4] N. Y. Chen, W. E. Garwood, J. Catal. 52, 453 (1978); D. C. Hargis, L. J. Kehoe, US-Pat. 4072732 (1978).
- [5] C. D. Chang, W. H. Lang, R. L. Smith, J. Catal. 56, 170 (1979); C. D. Chang et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 257 (1978).
- [6] F. N. Lin, J. C. Chao, R. G. Anthony, Coal Process Technol. 1978, 72.
- [7] F. A. Wunder, H.-J. Arpe, H. Hachenberg, E. I. Leupold, DOS 2755 229 (1979), Hoechst.
- [8] N. Y. Chen, W. J. Reagan, J. Catal. 59, 123 (1979).

## Pyrrolizidine durch Umlagerung von $\beta$ -Lactamen

Von Friedrich Cavagna, Adolf Linkies, Hartmut Pietsch und Dieter Reuschling<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Versuchen zur Synthese von Verbindungen mit thienamycinähnlicher Struktur erhielten wir den racemischen 6-(2-Iodethyl)-7-oxo-1-azabicyclo[3.2.0]heptan-2,2-dicarbonsäure-diethylester (1), der sich bei Einwirkung von Säuren oder Basen überraschend unter Ringerweiterung umlagert. So wandelt sich (1) mit Eisessig langsam, mit Trifluoressigsäure schnell in das Pyrrolizidiniumsalz (2) um. Mit Basen wie Natriummethanolat oder Natriumcyanid in Methanol entsteht aus (1) unter Umesterung das Pyrrolizidin (3).

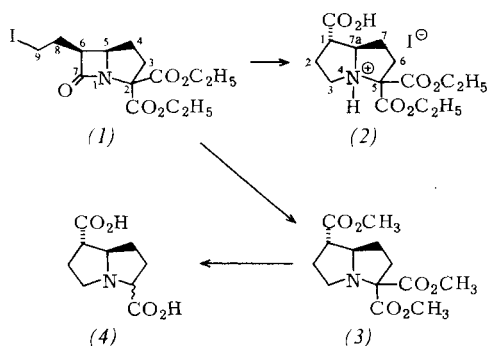


Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von (1), (2) und (3).

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	Ester-CO
(1) [a]	—	72.3	39.7 [b]	25.4 [b]	57.3	50.8	174.4	29.0 [b]	2.5	166.7, 168.4
(2) [c]	51.6	31.2 [d]	55.5	—	81.6	31.6 [d]	29.5 [d]	73.1	—	165.5, 168.1, 175.9 [e]
(3) [f]	49.6	32.6 [b]	47.5	—	74.9	37.1 [b]	28.7 [b]	68.6	—	170.5, 171.7, 173.4

[a] In CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS. [b] Zuordnungen durch Korrelation der <sup>13</sup>C- mit den <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen. [c] In D<sub>2</sub>O,  $\delta$ -Werte bezogen auf Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa. [d] Alternativ-Zuordnungen. [e] Carbonsäure -CO. [f] In [D<sub>6</sub>]-DMSO,  $\delta$ -Werte bezogen auf TMS.

[\*] Dr. F. Cavagna, Dr. A. Linkies [ + ], Dr. H. Pietsch, Dr. D. Reuschling  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80

[ + ] Korrespondenzautor.

Die intramolekulare Reaktion von (1) mit den Basen läßt sich mit der erhöhten Reaktivität des Stickstoffs durch den anellierten fünfgliedrigen Ring und die dadurch bewirkte Störung der Amidmesomerie<sup>[1]</sup> erklären. Die räumliche Nähe der beiden reaktiven Gruppen führt zu einer zusätzlichen entropiebedingten Unterstützung dieses Reaktionsverlaufs. Weder bei der sauren noch bei der basischen Umwandlung tritt eine Racemisierung ein, d. h. die sterische Anordnung an C-5 und C-6 von (1) bleibt an C-7a bzw. C-1 von (2) und (3) erhalten.

Diese Reaktion eröffnet einen Zugang zu 1,5-disubstituierten Pyrrolizidinen. (3) läßt sich mit KOH unter Decarboxylierung zur sterisch einheitlichen 1,5-Pyrrolizidindicarbonsäure (4) verseifen. Die Konfiguration an C-5 ist noch nicht geklärt.

Die Umlagerungen werden durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bewiesen (270 MHz, INDOR-Technik). Entscheidend sind die Parameter von H-3 [(2) in D<sub>2</sub>O): <sup>2</sup>J = -11.0 Hz,  $\delta$  = 3.82, <sup>3</sup>J = 0 und 6.5 Hz,  $\delta$  = 3.18, <sup>3</sup>J = 7.2 und 9.0 Hz; (3) in [D<sub>6</sub>]-DMSO): <sup>2</sup>J = -11.0 Hz,  $\delta$  = 3.01, <sup>3</sup>J = 2.2 und 10.1 Hz,  $\delta$  = 2.80, <sup>3</sup>J = 7.2 und 11.0 Hz] und H-7a; anstelle von J<sub>cis</sub>(H-5, H-6) = 5.5 Hz in (1) findet man in (3) J(H-1, H-7a) = 9 Hz. Die Pyrrolizidin-Spektren sind im Gegensatz zum  $\beta$ -Lactam-Spektrum stark pH-abhängig. Das Spektrum von (3) in saurem Milieu ist dem von (2) nahezu gleich. Die Signale von H-7a erscheinen in (3) bei höherem ( $\delta$  = 3.68), in (2) bei tieferem Feld ( $\delta$  = 4.20) als die Signale von H-5 in (1) ( $\delta$  = 4.03). Die Anisochronie der Aminomethylenprotonen (H-3) wird bei Protonierung des Stickstoff-Atoms größer.

Auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ermöglichen eine eindeutige Zuordnung zu den beiden Strukturtypen (Tabelle 1).

### Arbeitsvorschrift

(2): 10 g (24 mmol) (1) werden in 50 ml CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H und 5 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 45 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Ethylacetat gerührt, bis er kristallin geworden ist. 6.2 g (60%) Ausbeute, Fp = 126 °C (Aceton).

(3): 10 g (24 mmol) (1) in 50 ml Methanol werden mit 2.8 g (54 mmol) NaCN 12 h gekocht. Nach Einengen wird das Reaktionsprodukt über Silicagel (Ethylacetat/Hexan 1:2; R<sub>f</sub> = 0.36) isoliert und destilliert; Kp = 120 °C/0.05 Torr; 4.2 g (62%) Ausbeute. Mit NaOCH<sub>3</sub> statt NaCN (6 Tage bei Raumtemperatur) erhält man (3) in 95% Ausbeute.

(4): Zu 16.5 g (61.3 mmol) (3) in 20 ml Methanol gibt man 100 ml 2N methanolische KOH, verdünnt nach 12 h bei 60 °C mit 400 ml Methanol und tropft 200 mmol 70proz. HClO<sub>4</sub> zu. Nach Filtrieren wird die Lösung eingengt; der in 10 ml Wasser gelöste Rückstand kristallisiert auf Zugabe von Aceton. 8.5 g (64%) Ausbeute, Fp: ab 290 °C Dunkelfärbung.

Eingegangen am 23. November 1979 [Z 381]

[1] R. B. Morin, B. G. Jackson, R. A. Mueller, E. R. Laraguina, W. B. Scanton, S. L. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 91, 1401 (1969).