

Hans Gotthardt¹⁾ und Rolf Huisgen

1,3-Dipolare Cycloadditionen, LVII²⁾

Δ^2 -Pyrroline aus *N*-substituierten Oxazolium-5-oxiden und olefinischen Dipolarophilen³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. März 1970)

Die Cycloadditionen des 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-oxids (**9**) an CC-Doppelbindungen (1-Alkene, phenylierte Äthylene, α,β -ungesättigte Carbonester, Nitrile und Ketone) liefern unter Kohlendioxid-Eliminierung cyclische Azomethin-ylide, die sich zu Δ^2 -Pyrrolinen (**10–12**, **19–26**, **29**, **38–43**) stabilisieren oder eine zweite Molekel des Dipolarophils aufnehmen (**31**). Die Dehydrierung zu Pyrrolen dient dem Konstitutionsbeweis. Eine Reihe von *N*-Acyl-sek.-aminosäuren wird mit Acetanhydrid in Gegenwart von Äthylen-dicarbonensäure-(1,2)-estern anhydriert, wobei die Oxazolium-5-oxide *in situ* in die zu Δ^2 -Pyrrolinen führenden Cycloadditionen eintreten.

1,3-Dipolar Cycloadditions, LVII²⁾

Preparation of Δ^2 -Pyrrolines from *N*-Substituted Oxazolium 5-Oxides and Olefinic Dipolarophiles³⁾

The cycloadditions of 3-methyl-2,4-diphenyloxazolium 5-oxide (**9**) to CC double bonds (1-alkenes, phenylated ethylenes, α,β -unsaturated esters, nitriles and ketones) furnish, after elimination of carbon dioxide from the primary adducts, cyclic azomethine ylides which subsequently isomerize to Δ^2 -pyrrolines (**10–12**, **19–26**, **29**, **38–43**) or add a second molecule of the dipolarophile (**31**). The dehydrogenation of the pyrrolines to pyrroles establishes their structures. A series of *N*-acyl *sec*-amino acids are anhydriized by treating them with acetic anhydride in the presence of dimethyl fumarate or maleate; the oxazolium 5-oxides formed undergo cycloaddition *in situ* yielding the corresponding Δ^2 -pyrrolines.

Die mit Azlactonen im Gleichgewicht stehenden mesoionischen Tautomeren⁴⁾ lieferten mit Olefinen $a-b$ bicyclische Addukte, die unter Kohlendioxid-Abgabe in cyclische nichtaromatische Azomethin-ylide **2** übergingen⁵⁾. Diese tautomerisierten zu Δ^1 -Pyrrolinen **1** oder nahmen eine zweite Molekel Dipolarophil auf unter Bildung von 1:2-Produkten **3**.

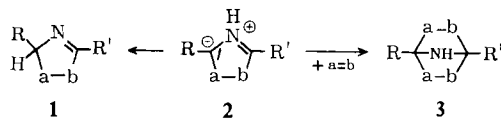
1) Versuche München 1963/64.

2) LVI. Mittell.: R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer und F. C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2611 (1970), vorstehend.

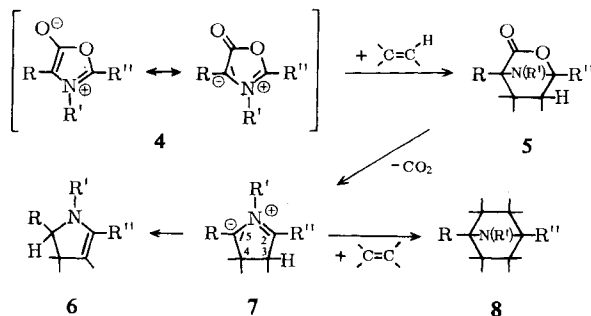
3) Vorveröffentlichung: H. Gotthardt, R. Huisgen und F. C. Schaefer, Tetrahedron Letters [London] 1964, 487.

4) H. Gotthardt, R. Huisgen und H. O. Bayer, J. Amer. chem. Soc. 92, (1970), im Druck.

5) R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer, Chem. Ber. 103, 2368 (1970).

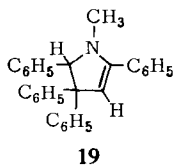
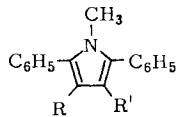
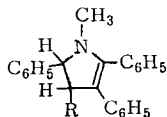
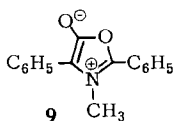


Der wesentliche Unterschied beim Übergang zu *N*-substituierten, nicht mehr tautomeriefähigen Oxazolium-5-oxiden **4** (Münchnonen) besteht darin, daß der Weg zu Δ^1 -Pyrrolinen versperrt ist. An seine Stelle tritt die Bildung von Δ^2 -Pyrrolinen **6**; bei der Umwandlung **7** \rightarrow **6** wandert also ein Proton von der 3- in die 5-Stellung. Die Bildung von Bisaddukten **8** verliert an Bedeutung, wofür möglicherweise die sterische Behinderung durch *N*-Substituenten verantwortlich ist.



A. Cycloadditionen des 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-oxids

Auch hier erschien es vorteilhaft, zunächst mit dem kristallinen Mesoion **9**⁶⁾ den Anwendungsbereich abzustecken. Die träge Umsetzung mit *Hexen-(1)* war von weitgehender Dehydrierung begleitet. Man destillierte 57% des Pyrrolkörpers **13**, der auch aus 1-Hexin erhalten wurde²⁾.



- 10:** R = H
11: R = C₆H₅
12: R = CO₂C₂H₅

	R	R'
13	H	n-C ₄ H ₉
14	H	C ₆ H ₅
15	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
16	H	H
17	H	CH ₃
18	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅

⁶⁾ H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schaefer, Chem. Ber. **103**, 2581 (1970).

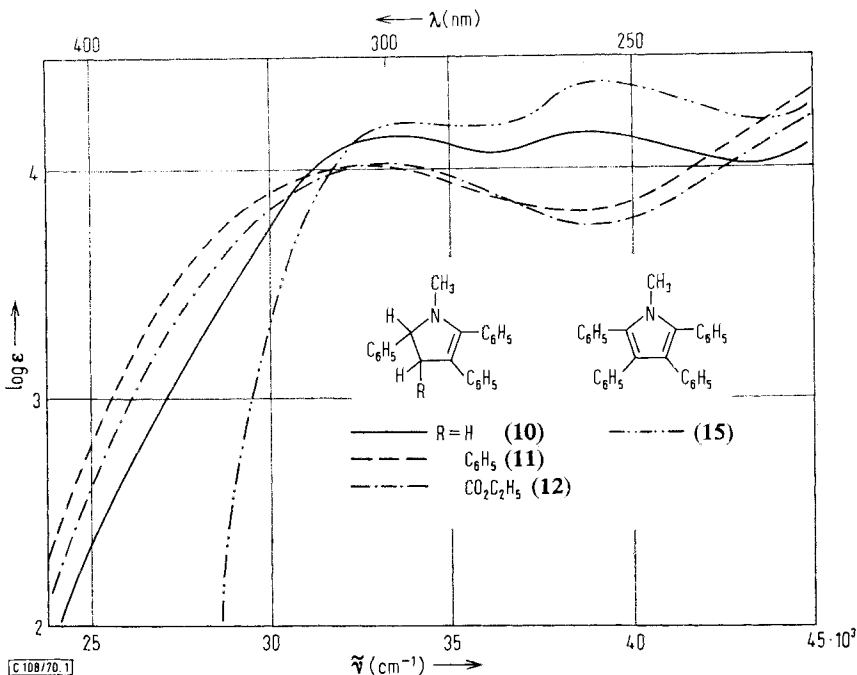
Tab. 1. Reaktionen des 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxids mit CC-Doppelbindungen. Arbeitsweise A: Umsetzung mit isoliertem **9**; B: In situ-Reaktion mit *N*-Methyl-*N*-benzoyl-phenylglycin und Acetanhydrid

Dipolarophil	Arbeitsweise	% Ausb.	Produkt Schmp.	Formel
Hexen-(1)	A	57	Öl	13
Styrol	A	45	97–99°	10 (+14)
Styrol	B	37	177–179°	14
1.1-Diphenyl-äthylen	A	64	169–170°	19
<i>trans</i> -Stilben	A	14	121–124°	11 (+15)
Vinylacetat	A	50	203–204°	16
Methacrylnitril	A	65	69–70,5°	17
Zimtsäure-äthylester	A	97 (roh)	96–98°	12 + 18
Crotonsäure-methylester	A	87	Öl	20–22
Crotonsäure-methylester	B	75	Öl	
Methacrylsäure-methylester	B	74	Öl	23, 24
Fumarsäure-dimethylester	A	43	103–104°	25
Fumarsäure-dimethylester	B	49	102–103°	25
Maleinsäure-dimethylester	A	31	103–104°	25
Maleinsäure-dimethylester	B	92 (roh)	Öl	(25)
Mesaconsäure-dimethylester	A	84 (roh)	Öl	26
<i>trans</i> -Dibenzoyl-äthylen	A	64	164–165°	29
<i>trans</i> -Dibenzoyl-äthylen	B	70	165–166°	29
Acenaphthylen	A	31	290–292°	30
<i>N</i> -Phenyl-maleinimid	A	31	313–314°	31

Die rasche Cycloaddition von **9** an *Styrol* bei 50° erlaubte die Isolierung von 45% des kristallinen Δ^2 -Pyrrolins **10**; aus der Mutterlauge gewann man das 1-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol (**14**), schon als Phenylacetylen-Addukt bekannt²⁾. Bei der Palladium-Dehydrierung ging **10** zu 96% in den Pyrrolkörper **14** über. Über die Lage der Doppelbindung im Δ^2 -Pyrrolin wird erst bei der Prototropie **7** \rightarrow **6** entschieden, da sich im Azomethin-ylid **7** die negative Ladung über die 2- und 5-Stellung verteilt. Die Erwartung, daß das acidere H wandert und das energetisch günstigere cyclische Enamin **10** entsteht, erfüllte sich. Das NMR-Spektrum zeigte nicht das Enamin- β -vinyl-H, das bei hohem Feld auftreten sollte, sondern ein ABC-Spektrum für die 4- und 5-ständigen gesättigten Protonen. Die UV-Absorption von **10** ist der des Stilben-Addukts **11** ähnlich, was ebenfalls dafür spricht, daß sich der Phenylrest 3-ständig, also in der Konjugation, befindet.

Wenn im intermediären Azomethin-ylid **7** eine der Positionen 3 oder 4 quartär ist, kann nur die andere im Δ^2 -Pyrrolin olefinischen Charakter erlangen. Die Umsetzung von **9** mit 1.1-Diphenyl-äthylen erbrachte 64% **19**, dessen NMR-Spektrum die Ringprotonen als Singulets bei τ 4.73 und 4.88 aufwies.

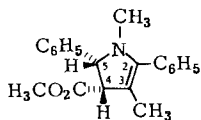
Die dipolarophile Aktivität des *trans*-Stilbens ist kleiner als die des Styrols. Angesichts der nötigen energischeren Additionsbedingungen nimmt es nicht wunder, daß das pentasubstituierte Pyrrol **15** das Hauptprodukt war und die Isolierung des Δ^2 -Pyrrolins **11** Schwierigkeiten bereitete. Die UV-Absorption von **11** ist langwelliger als die von **15** (Abbild.); im NMR-Spektrum von **11** erscheinen die Ringprotonen als AB-Spektrum. Beim Erhitzen mit Palladium erfolgte leicht die Dehydrierung **11** \rightarrow **15**.



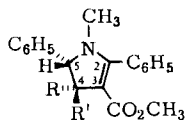
UV-Absorption der Δ^2 -Pyrroline **10**, **11**, **12** und des Pyrrols **15** in Dioxan

Ein anderer Weg der Aromatisierung steht der Zwischenstufe **7** im Anschluß an die 9-Addition an *Vinylacetat* offen. Zu 50% fiel das 1-Methyl-2,5-diphenyl-pyrrol (**16**) an⁷⁾, früher schon aus **9** und Acetylen bereitet²⁾. Die Umsetzung mit *Methacrylnitril* lieferte unter Blausäure-Eliminierung 65% 1,3-Dimethyl-2,5-diphenyl-pyrrol (**17**), identisch mit dem Produkt unabhängiger Synthese.

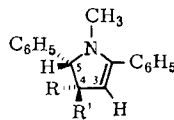
Das zu 97% isolierte kristalline Produkt aus **9** und *Zimtsäure-äthylester* ließ sich nur mühsam in das Δ^2 -Pyrrolin **12** und das Pyrrol **18** auftrennen. Die UV-Absorption von **12** ist der des Styrol-Addukts **10** ähnlich, aber langwelliger als die des Fumarester-Produkts **25**, bei dem sich eine Estergruppe in Konjugation mit dem Enamin-System befindet. Die CO-Valenzschwingung von **12** ist die eines gesättigten Carbonesters.



20



	R	R'
21	CH ₃	H
22	H	CH ₃

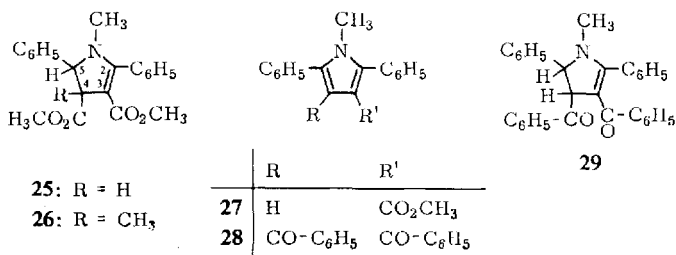


	R	R'
23	CH ₃	CO ₂ CH ₃
24	CO ₂ CH ₃	CH ₃

⁷⁾ Versuche von *R. Knorr*, München 1964/65.

Die Umsetzung von **9** mit *Crotonsäure-methylester* erbrachte 87% eines hochvak.-destillierten Adduktgemischs, dessen NMR-Spektrum drei Komponenten erkennen ließ. Im Hauptprodukt **20** (70%) steht die Methylgruppe am ungesättigten Kohlenstoff, wie τ 8.33 beweist; das Dublett mit $J = 1.2$ Hz weist auf eine Long range-Kopplung mit 4-H. Das Hauptprodukt fügt sich also nicht der oben erwähnten Regel, nach der das acidere H in die zum Δ^2 -Pyrrolin führende Prototropie einbezogen wird. Daneben traten zu je 15% die diastereomeren Addukte **21** und **22** auf, deren 4-Methyl als Dublett erscheint. Die chemischen Verschiebungen dieses 4-Methyls ermöglichten die Zuordnung.

Auch *Methacrylsäure-methylester* gab ein Adduktgemisch (74%), das 60% **23** und 40% **24** enthielt⁷⁾. Man darf erwarten, daß der 5-Phenylrest — die 4-Stellung trägt Methyl- und Estergruppe — sich annähernd senkrecht zur Pyrrolin-Ringebene einstellt. Der Anisotropieeffekt des 5-Phenyls hat zur Folge, daß im Hauptprodukt **23** das 4-Methyl bei sehr hohem Feld (τ 9.18) absorbiert, im Nebenprodukt **24** dagegen der τ -Wert des Ester-methyls (6.92) ungewöhnlich hoch ist.



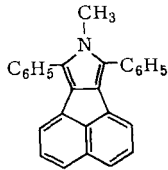
Die Kohlendioxid-Entbindung aus **9** und *Fumarsäure-dimethylester* in Xylol bei 90° war nach 1 Stde. abgeschlossen. Zu 43–49% isolierte man das Δ^2 -Pyrrolin **25**; infrarote Carbonylbanden bei 1692 und 1732/cm zeigten eine konjugierte und eine nicht-konjugierte Estergruppe an. Das AB-Spektrum mit $J = 8.4$ Hz läßt die *cis*-Stellung der beiden Ringprotonen vermuten. Bei der Einwirkung von Palladium-Kohle bei 260° ging **25** unter formaler Methylformiat-Abspaltung in 1-Methyl-2,5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-ester (**27**) über. Es sei daran erinnert, daß sich die Reaktion des *N*-Phenyl-syndnons mit Fumarsäureester bei 110° unter Abgabe von CO₂ und Ameisensäureester vollzieht und 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-ester liefert⁸⁾. Daß *Maleinsäure-dimethylester* mit **9** ebenfalls zu **25** zusammentrat, überraschte nicht.

trans-Dibenzoyl-äthylen vereinigte sich glatt mit dem Mesoion **9**; die beiden Arbeitsweisen der Tab. I ergaben Ausbeuten von 64% bzw. 70% des Δ^2 -Pyrrolins **29**; das AB-Spektrum der 4- und 5-ständigen Ringprotonen sowie die IR-Banden des α,β -ungesättigten β -Aminoketons sicherten diese Struktur. Die palladium-katalysierte Dehydrierung von **29** ergab das Pyrrollderivat **28**.

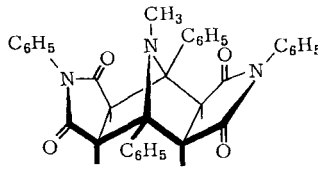
Acenaphthylen lieferte mit **9** ein 1:1-Produkt **30**. Elementaranalyse und NMR-Spektrum lehren, daß Aromatisierung des erwarteten Pyrrolin-Ringes stattgefunden hat. Erst mit *N*-Phenyl-maleinimid wurde ein 1:2-Produkt erhalten, dessen spektrale Daten auf das 7-Aza-bicyclo[2.2.1]heptan-Derivat **31** passen. Die 4 tert. Ring-

⁸⁾ R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt, Chem. Ber. **101**, 829 (1968).

protonen sind magnetisch äquivalent und bilden ein Singulett bei τ 6.48; daß es sich um den Abkömmling der *all-exo*-Tetracarbonsäure handelt, wurde aus der Analogie mit dem Produkt aus 2.4-Diphenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) und *N*-Phenyl-maleinimid erschlossen⁵⁾.



30



31

Eine kinetische Untersuchung⁹⁾ bewies, daß die Wechselwirkung des Oxazolium-5-oxids mit dem Dipolarophil vor der Kohlendioxid-Abgabe erfolgt; das Dipolarophil geht in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Der Schluß, daß die Cycloaddition zu Addukten des Typs **5** geschwindigkeitsbestimmend ist, findet seine Bestätigung in der Isolierung solcher bicyclischer Primäraddukte aus 2.4-Diaryl-1.3-dithiolium-5-oxiden und Olefinen¹⁰⁾; die Eliminierungstendenz des Kohlenoxysulfids ist geringer als die des CO₂.

In der Ergiebigkeit und Anwendungsbreite steht die neue Δ^2 -Pyrrolin-Synthese hinter derjenigen von Pyrrolen aus Oxazolium-5-oxiden und acetylenischen Dipolarophilen²⁾ etwas zurück. Die schwere Zugänglichkeit von Δ^2 -Pyrrolinen¹¹⁾ verleiht dem hier beschriebenen Weg zu 5-gliedrigen Enamin-Ringen dennoch Bedeutung.

B. Cycloadditionen weiterer Oxazolium-5-oxide an Fumarsäure- oder Maleinsäureester

Mit der *in situ*-Arbeitsweise ließen sich auch nicht isolierbare Oxazolium-5-oxide **34** präparativ nutzbar machen. Die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid und Fumarsäure- oder Maleinsäure-dimethylester auf die *N*-Acyl-aminosäuren **33** (oder die sek.-Aminosäuren **32**) wurden durch Hochvakuum-Destillation aufgearbeitet und bestanden häufig aus Isomergemischen (Tab. 2); um deren Auftrennung waren wir im Rahmen der cursorigen Prüfung nicht bemüht.

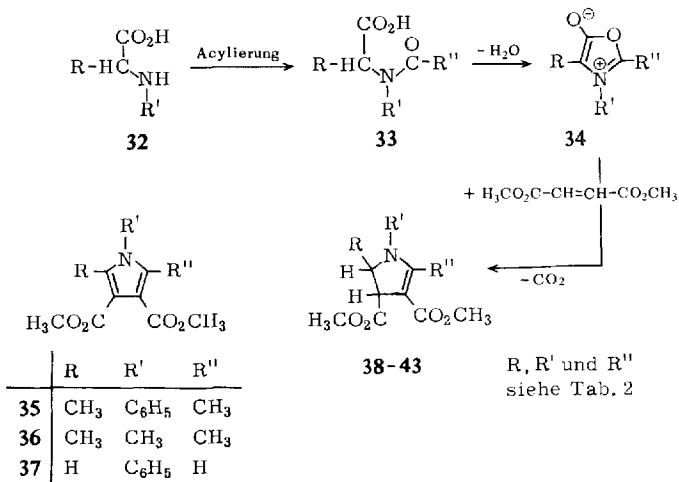
Neben den Elementaranalysen sprachen die IR-Spektren für die Struktur der Δ^2 -Pyrrolin-dicarbonester. Die CC- und CO-Valenzschwingungen des Enamin- β -carbonester-Systems fanden sich bei 1573–1595 bzw. 1672–1683/cm, während das nichtkonjugierte Estercarbonyl bei 1734–1742/cm absorbierte.

Das Δ^2 -Pyrrolin **39** – Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester lieferten mit *N*-Phenyl-*N*-acetyl-alanin (**33c**) das gleiche Stereoisomeren-Gemisch – wurde mit Palladium-Kohle zum bekannten Pyrrol **35** dehydriert. Auch den 1-Phenyl- Δ^2 -pyrrolin-dicarbonensäure-(3.4)-dimethylester (**43**), der kristallin anfiel, dehydrierten wir zu **37**. Aus Gründen, die wir nicht näher erkundet haben, führte die Standard-Arbeits-

⁹⁾ R. Knorr, R. Huisgen und G. K. Staudinger, Chem. Ber. **103**, 2639 (1970), nachstehend.

¹⁰⁾ H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4751.

¹¹⁾ Die einzige authent. Δ^2 -Pyrrolin-Synthese scheint die aus 1-Alkyl-pyrrolidonen-(2) mit Grignard-Verbindungen zu sein: R. Lukes, Collect. czechoslov. chem. Commun. **2**, 531 (1930).



Tab. 2. In situ-Reaktionen mesoionischer Oxazolone mit Fumarsäure-(F) oder Maleinsäure-dimethylester (M)

Ausgangsmaterialien	Reaktionszeit (Stdn.) und Temp.		R	R'	R''	Produkt % Ausb. Formel	
33a + F	2	100°	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	49	25
33b + M	0.5	130°	C ₆ H ₅	CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	66	38
33c + F	12	135°	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	83	39
33c + M	9	135°	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	79	39
32d + F	3	130°	CH ₃	CH ₃	CH ₃	83	36
33e + M	7	120°	CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	31	40
32f + F	4	135°	-[CH ₂] ₃ -		CH ₃	86	41
32g + F	4.5	130°	H	CH ₃	CH ₃	70	42
33h + F	16	135°	H	C ₆ H ₅	H	20	43

weise im Fall des *N*-Methyl-alanins (**32d**) unmittelbar zu 83% des Pyrrol-Abkömmlings **36**. Bei **38**, **41** und **42** traten laut NMR-Spektrum Gemische mit den Stellungsisomeren auf, die hinsichtlich der Reste R und R'' vertauscht sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir für die Unterstützung des Arbeitsprogramms Dank. Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen, Herrn H. Huber für die spektralen Messungen.

Beschreibung der Versuche

Cycloadditionen des 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxids (9)

Mit *Hexen-(1)*: Die Suspension von 2.0 g (8.0 mMol) **9**⁶⁾ in 20 ccm *Hexen-(1)* ergab beim 2-täg. Kochen unter Abspaltung von ca. 6 mMol CO₂ eine blaßgelbe Lösung. Bei 170–190° (Bad)/0.001 Torr gingen 1.31 g (57%) hellgelbes Öl über, das nach erneuter Fraktionierung bei 160–165°/0.001 Torr analysiert wurde. Das IR-Spektrum (Film) und das UV-Spektrum stimmten mit denen des *1-Methyl-3-butyl-2.5-diphenyl-pyrrols* (**13**)²⁾ überein.

C₂₁H₂₃N (289.4) Ber. N 4.84 Gef. N 4.63

Mit *Styrol*

a) Aus 2.51 g (10.0 mMol) **9** in 10 ccm frisch dest. *Styrol* (stabilisiert mit 0.1% Hydrochinon) wurden im 50°-Bad in 15 Min. 90% CO₂ freigesetzt (Hälfte in ca. 3 Min.). Nach Einengen unter 11 Torr kristallisierte man den Rückstand aus Methanol zu 1.41 g (45%) blaßgrün fluoreszierenden Nadeln; Schmp. 97–99° (Methanol). Das Schmelzverhalten legt eine Verunreinigung des *1-Methyl-2.3.5-triphenyl-Δ²-pyrrolins* (**10**) durch den Pyrrolkörper **14** nahe. Aus der Mutterlauge kam kristallines *1-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol* (**14**) mit Schmp. 176 bis 178°.

NMR (CDCl₃) von **10**: 3 C₆H₅ m τ 2.4–3.1, NCH₃ s 7.72. Das ABC-Spektrum⁷⁾ der Ringprotonen wurde mit dem Programm Exan II¹²⁾ auf der Maschine IBM-7090 berechnet und bis zur Übereinstimmung iteriert: 4A-H τ 7.17, 4B-H 6.53, 5-H 5.75 mit J_{4A,4B} = –14.40, J_{4A,5} = 12.58 und J_{4B,5} = 9.81 Hz. Nimmt man an, daß das zum 5-Phenyl *cis*-ständige 4A-H bei höherem Feld erscheint als das *trans*-4B-H¹³⁾, dann ergibt sich J_{trans} > J_{cis}.

UV von **10** (Dioxan): λ_{max} 300 nm (log ε 4.15), 258 (4.13).

C₂₃H₂₁N (311.4) Ber. C 88.70 H 6.80 N 4.50 Gef. C 88.14 H 6.58 N 4.33

b)¹⁴⁾ 4.27 g (15.8 mMol) *N-Methyl-N-benzoyl-phenylglycin* (**33a**)⁶⁾, 5.0 ccm (43.2 mMol) *Styrol* und 13 ccm *Acetanhydrid* entwickelten in 60 Min. im 60°-Bad 90% CO₂ (50% in 7 Min.); man erhitze noch weitere 80 Min. auf 105°. Der sirupöse Eindampfrückstand lieferte mit Methanol *1-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol* (**14**) und nach Hochvak.-Destillation bei 200–230° (Bad)/0.002 Torr eine weitere Fraktion: 1.83 g (37%) **14**, Schmp. 177–179° (Acetonitril), Lit.²⁾: 178–179°; Misch-Schmp. und IR-Vergleich. Möglicherweise sind die energischeren Bedingungen der Reaktion und Aufarbeitung für die Aromatisierung verantwortlich.

Dehydrierung von 10: 200 mg erhitze man mit 145 mg 10proz. Palladium-Kohle 5 Min. auf 250°, zog mit Methylenchlorid aus und isolierte aus Methanol 191 mg (96%) **14** in farblosen, bei 177–178° schmelzenden Nadeln.

1-Methyl-2.4.4.5-tetraphenyl-Δ²-pyrrolin (**19**): 5.0 mMol **9**, 5.0 ccm *1,1-Diphenyl-äthylen* und 5.0 ccm Xylol erhitze man 70 Min. im 110°-Bad (2.5 mMol CO₂ in 7 Min.), engte unter 11 Torr ein und isolierte 1.23 g (64%) mit Schmp. 164–166°. Aus Chloroform/Methanol derbe farblose Kristalle mit Schmp. 169–170°.

IR (KBr): Enamin-C=C 1632 (mittelstark), Benzolschwingungen 1490 (m), 1598 (m) und 1577 (schw); C₆H₅-Wagging 696, 756, 735; Vinyl-H-Wagging 791/cm.

¹²⁾ S. Castellano und J. S. Waugh, J. chem. Physics **34**, 295 (1961).

¹³⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).

¹⁴⁾ Erste Versuche von Dr. F. C. Schaefer, München 1962/63.

NMR (CDCl₃): 4 C₆H₅ τ 2.3–3.2; 3-H und 5-H s 4.73, 4.88; NCH₃ 7.58.

UV (Dioxan): λ_{max} 284 (log ε 3.78, Schulter), 269 (3.79), 212 (4.50).

C₂₉H₂₅N (387.5) Ber. C 89.88 H 6.50 N 3.61 Gef. C 89.67 H 6.52 N 3.35

1-Methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-Δ²-pyrrolin (11): 5.02 g (20 mMol) **9** und 7.20 g (40 mMol) *trans*-Stilben in 30 ccm Xylol entwickelten in 6 Stdn. im 120°-Bad CO₂ (Hälfte in 1 Stde.). Man zog den Stilben-Überschuß bis 130° (Bad) i. Hochvak. ab und trennte mit Methanol das schwerlösliche **15** ab. Beim Einengen kamen 1.10 g (14%) farbloses **11** mit Schmp. 121–124°, noch mit wenig **15** verunreinigt.

IR (KBr): N=C=C 1628; arom. und Vinyl-CH-Wagging 695, 752/cm.

NMR (CDCl₃): 4 C₆H₅ m (6 Linien) τ 2.42–3.07; 4-H und 5-H AB bei 5.82 und 5.68 mit J_{4,5} = 8.2 Hz; NCH₃ 7.52. Die NCH₃ bei 6.52 zeigt ca. 15% Beimischung von **15** an.

UV (Dioxan): λ_{max} 307 nm (log ε 4.01), 212 (4.53).

C₂₉H₂₅N (387.5) Ber. C 89.88 H 6.50 N 3.61 Gef. C 89.64 H 6.58 N 3.35

Aus der Mutterlauge von **11** wurden 525 mg gelber Kristalle isoliert, die nach Umlösen aus Methanol bei 153–154° schmolzen. IR-Spektrum und Misch-Schmp. zeigten, daß es sich um *1-[N-Benzoyl-methylamino]-1.3-diphenyl-propen-(1)-on-(3)* handelt, das als Produkt der Eigenerzersetzung von **9**⁶⁾ auftritt.

C₂₃H₁₉NO₂ (341.4) Ber. C 80.91 H 5.61 N 4.10 Gef. C 81.16 H 5.96 N 3.94

Dehydrierung von 11: 100 mg **11** und 100 mg 10proz. Palladium-Kohle wurden 10 Min. auf 260° erhitzt und wie oben mit Methylenchlorid/Methanol aufgearbeitet: 84 mg (84%) *1-Methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol (15)*, Schmp. 210–211° (Lit.²⁾: 210–211°). Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

*Mit Vinylacetat*⁷⁾: Aus **9** mit 4 Moläquiv. *Vinylacetat* in Toluol bei 90°. Aus Xylol 50% *1-Methyl-2.5-diphenyl-pyrrol (16)* mit Schmp. 203–204° (Lit.²⁾: 203–204°), IR-Spektren identisch.

C₁₇H₁₅N (233.3) Ber. C 87.51 H 6.48 N 6.00 Gef. C 87.64 H 6.41 N 5.25

Mit Methacrylnitril: Aus 2.51 g (10.0 mMol) **9** und 10 ccm *Methacrylnitril* in 10 ccm Toluol traten in 15 Min. unter Selbsterwärmung 95% CO₂ aus. Nach weiteren 10 Min. bei 60° destillierte man bei 170–180° (Bad)/0.06 Torr 1.82 g gelbes Öl; daraus mit Methanol 1.61 g (65%) *1.3-Dimethyl-2.5-diphenyl-pyrrol (17)* in farblosen, bei 69–70.5° schmelzenden Kristallen, die nach erneuter Hochvak.-Destillation analysiert wurden. Das Präparat war identisch mit aus 1.2-Dibenzoyl-propan und Methylammoniumacetat¹⁵⁾ bereitetem **17**.

IR (KBr): C₆H₅-Wagging 697, 753; Pyrrol-H-Wagging 797/cm.

NMR (CDCl₃): 2 C₆H₅ s τ 2.62, 4-H s 3.81, NCH₃ s 6.77, 3-CH₃ s 7.28.

C₁₈H₁₇N (247.3) Ber. C 87.41 H 6.93 N 5.66

Gef. C 87.42 H 7.30 N 5.93 Mol.-Gew. 252 (osmometr. in CHCl₃)

1-Methyl-2.3.5-triphenyl-Δ²-pyrrolin-carbonsäure-(4)-äthylester (12): Nach Istg. Erhitzen von 10.0 mMol **9** und 10.0 ccm *Zimtsäure-äthylester* im 100°-Bad wurde unter 0.5 Torr eingengt und aus Methanol zu 3.70 g (97% roh) mit Schmp. 95–102° (klar > 130°) umgelöst. Mehrfaches Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol gab grün fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 96–98°.

¹⁵⁾ R. E. Lutz und R. J. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1168 (1933).

IR (KBr): C=O 1735 (nicht-konjug.), N=C=C 1628, Benzolschwingungen 1596, 1496; C—O 1169; C₆H₅-Wagging 696, 753/cm. Die Enamin-C=C-Schwingung ist die gleiche wie bei **11**, unterscheidet sich dagegen von der der Enamin-β-carbonester.

NMR (CDCl₃): 3 C₆H₅ m τ 2.45–3.15, 4-H und 5-H AB bei 5.45 und 6.04 mit $J_{4,5} = 9.6$ Hz (vermutlich *cis*-Kopplung); OCH₂ q 5.85 mit $J = 7.0$ Hz, NCH₃ s 7.57, CCH₃ t 8.85.

UV (Dioxan): λ_{max} 303 nm (log ε 4.01), 212 (4.45).

C₂₆H₂₅NO₂ (383.5) Ber. C 81.43 H 6.57 N 3.65 Gef. C 81.17 H 6.63 N 3.91

Aus der Mutterlauge von **12** gewann man durch häufiges Umlösen den farblosen *l*-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (**18**) mit Schmp. 170–171° (Lit.²): 170 bis 171.5°), in Misch-Schmp. und IR identisch. Die Möglichkeit sei offen gelassen, daß das Rohkristallisat auch das stellungsisomere Δ²-Pyrrolin enthält.

Dehydrierung von 12: 300 mg **12** erhitzte man mit gleichem Gewicht 10proz. Pd-Kohle 30 Min. auf 260–280° und arbeitete mit Methylenchlorid/Methanol auf: 81 mg farbloses *l*-Methyl-2.3.5-triphenyl-pyrrol (**14**), Schmp. 174–176° (Lit.²): 178–179°); Misch-Schmp., IR-Vergleich. Aus der methanol. Mutterlauge isolierten wir 96 mg **18**, Schmp. 170–171°, in gleicher Weise identifiziert.

Mit Crotonsäure-methylester: Die Kohlendioxid-Abgabe aus 10.0 mMol **9** und 10 ccm Crotonsäure-methylester setzte schon bei 30° ein; nach 15 Min. 94% CO₂. Man erhitzte noch 10 Min. auf 100° und destillierte bei 165–175° (Bad)/0.03 Torr 2.68 g (87% roh) blaßgelbes Öl, das nach erneuter Destillation analysiert wurde.

IR (Film): C=O nichtkonjug. (**20**) 1726, konjug. (**21**, **22**) 1663; C=C 1580/cm.

NMR (CDCl₃): Hauptkomponente (ca. 70%) ist *1.3-Dimethyl-2.5*r*-diphenyl-Δ²-pyrrolin-carbonsäure-(4*c*)-methylester* (**20**): OCH₃ s τ 6.30, NCH₃ s 7.68, 3-CH₃ d 8.33 mit $J_{4,CH_3} = 1.2$ Hz; 5-H d 5.46 mit $J_{4,5} = 11.0$ Hz weist auf *cis*-Beziehung von 4-H und 5-H; 4-H d von 2 schlecht aufgelösten q bei 6.51 mit $J_{4,5} = 11.0$ Hz und $J_{4,CH_3} = 1.3$ Hz. Die Begleitsignale kommen dem *1.4*r*-Dimethyl-2.5*c*-* und *-2.5*t*-diphenyl-Δ²-pyrrolin-carbonsäure-(3)-methylester* (**21** und **22**) zu (je 15%). Die 4-CH₃-Dubletts findet man bei τ 9.25 ($J = 7.0$ Hz) für **21** und bei 8.60 ($J = 6.5$ Hz) für **22**; im Abschirmfeld des „quergestellten“ 5-C₆H₅ wird das *cis*-4-CH₃ von **21** nach hohem τ-Wert verschoben. Weitere Signale von **21** und **22** (nicht zugeordnet): NCH₃ s 7.62 und 7.75, OCH₃ s 6.54 und 6.57.

C₂₀H₂₁NO₂ (307.4) Ber. C 78.14 H 6.89 N 4.56 Gef. C 77.60 H 6.92 N 4.08

In einem zweiten Versuch behandelte man 7.25 mMol **33a** mit 5.0 ccm (47 mMol) *Methylcrotonat* und 20 ccm *Acetanhydrid* bei 50° und erhielt nach Hochvak.-Destillation 1.67 g (75%) zähes Öl.

*1.4*r*-Dimethyl-2.5*c*- und -2.5*t*-diphenyl-Δ²-pyrrolin-carbonsäure-(4)-methylester* (**23** und **24**)⁷): Aus 1.96 g (7.27 mMol) **33a**, 5.0 ccm (47 mMol) *Methacrylsäure-methylester* und 20 ccm *Acetanhydrid* entwickelten sich im 50°-Bad 64% CO₂ mit Halbreaktionszeit von 10 Min.; man hydrolysierte, befreite von sauren Bestandteilen und destillierte bei 135–160° (Bad)/0.001 Torr 1.67 g (74%) zähes Öl.

NMR (CDCl₃) von **23** (**24**): 3-H s τ 5.20 (5.26), 5-H s 6.04 (bei **24** unter OCH₃-Signal), OCH₃ s 6.30 (6.92), NCH₃ s 7.56 (7.56), 4-CH₃ s 9.18 (8.46).

C₂₀H₂₁NO₂ (307.4) Ber. C 78.14 H 6.89 N 4.56 Gef. C 77.89 H 6.96 N 4.42

l-Methyl-2.5-diphenyl-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (**25**)

a) Aus 10.0 mMol **9** und 2.88 g (20.0 mMol) *Fumarsäure-dimethylester* in 20 ccm Xylol traten in 2 Stdn. bei 90° 95% CO₂ aus. Man saugte vom kalt abgeschiedenen Fumarester ab

und entfernte Solvens und überschüss. Fumarester bis 120° (Bad)/0.01 Torr. Das blaßgelbe Harz kristallisierte in 2 Tagen aus Methanol: 1.51 g (43%) **25** mit Schmp. 100–103°, nach Umlösen aus Methanol Schmp. 103–104°.

IR (KBr): C=O 1732 (nicht-konjug.), 1692 (konjug.); C=C 1614; C–O 1185; C₆H₅-Wagging 698, 762, 766/cm.

NMR (CDCl₃): 2 C₆H₅ d τ 2.51, 2.58; 4-H und 5-H AB bei 5.33 und 6.06 mit $J_{4,5} = 8.4$ Hz; 2 OCH₃ s 6.23 und 6.55, NCH₃ 7.53.

UV (Dioxan): λ_{\max} 309 nm (log ϵ 4.01).

C₂₁H₂₁NO₄ (351.4) Ber. C 71.78 H 6.02 N 3.99 Gef. C 72.06 H 6.02 N 4.03

b) 2.69 g (10.0 mMol) **33a** reagierten mit 2.16 g (15 mMol) *Dimethylfumarat* und 5 ccm *Acetanhydrid* in 5 ccm Xylol im 100°-Bad; in 2 Stdn. 10 mMol CO₂, in 9 Min. die erste Hälfte. Aufarbeitung wie oben gab 1.72 g (49%) **25**, Schmp. 102–103°.

c) Aus 10 mMol **9** in 10 ccm *Maleinsäure-dimethylester* in 2 Stdn. bei 60–100° 95% CO₂; 1.07 g (31%) **25** mit Schmp. 103–104°.

d) Das Produkt aus 10 mMol **33a**, 10 ccm *Maleinsäure-dimethylester* und 5 ccm *Acetanhydrid* (15 Min. 100°, 98% CO₂) ging bei 175–200° (Bad)/0.02 Torr über: 3.22 g (92% roh) blaßgelbes zähes Öl; daraus mit Methanol 692 mg (20%), Schmp. 103–104°.

Dehydrierung von 25: 200 mg **25** und 200 mg Pd-Kohle erhitzte man 15 Min. auf 260°. Bei 170–180° (Bad)/0.001 Torr gingen 129 mg zähes Öl über; daraus mit Methanol 104 mg (63%) *1-Methyl-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-methylester (27)*, Schmp. 98–100° (Lit.²): 99 bis 100°; Misch-Schmp., IR-Vergleich.

1.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (26): Die CO₂-Entwicklung aus 10.0 mMol **9** und 10 ccm *Mesaconsäure-dimethylester* setzte bereits bei Raumtemp. ein und war nach 15 Min. bei 60° beendet. Bei 210–230° (Bad)/0.05 Torr gingen 3.07 g (84%) zähes gelbes Öl über, das man nach erneuter Destillation analysierte.

UV (Dioxan): λ_{\max} 301 nm (log ϵ 3.75), 235 Schulter (3.86).

C₂₂H₂₃NO₄ (365.4) Ber. C 72.31 H 6.34 N 3.83 Gef. C 71.86 H 6.19 N 3.53

1-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-dibenzoyl-Δ²-pyrrolin (29)

a) Aus 10.0 mMol **9** und 2.36 g (10.0 mMol) *trans-Dibenzoyl-äthylen* in 20 ccm Xylol traten in 30 Min. bei 110° 98% CO₂ aus. Nach Einengen unter 11 Torr kamen aus Methanol 2.82 g (64%) mit Schmp. 157–160°; Umlösen aus Methanol gab hellgelbe Nadeln mit Schmp. 164–165°.

IR (KBr): C=O (nicht-konjug.) 1692; C=O (konjug.) und C=C 1551 und 1497 (st); C₆H₅-Wagging 695, 728, 775/cm.

NMR (CDCl₃): 2 C₆H₅ m τ 1.9–3.2, 4-H und 5-H AB bei 4.73 und 5.26 mit $J_{4,5} = 6.2$ Hz; NCH₃ s 7.38.

C₃₁H₂₅NO₂ (443.5) Ber. C 83.94 H 5.68 N 3.16 Gef. C 84.32 H 5.76 N 3.20

b) 10.0 mMol **33a** und 10.0 mMol *trans-Dibenzoyl-äthylen* in 5 ccm *Acetanhydrid* entwickelten in 1 Stde. bei 100° 96% CO₂; 3.11 g (70%) **29**, gelbe Nadeln mit Schmp. 165–166° (Methanol).

Dehydrierung von 29: Aus 600 mg **29** und 600 mg 10proz. Pd-Kohle 30 Min. bei 200°; 433 mg (73%) elfenbeinfarbene Nadeln des *1-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-dibenzoyl-pyrrols (28)* mit Schmp. 198–199°.

IR (KBr): C=O Doppelbande 1635, 1649/cm.

C₃₁H₂₃NO₂ (441.5) Ber. C 84.33 H 5.25 N 3.17 Gef. C 84.58 H 5.44 N 3.43

8-Methyl-7.9-diphenyl-8H-acenaphtho[1.2-c]pyrrol (30): 5.0 mMol **9** reagierten mit 1.52 g (10.0 mMol) Acenaphthylen in 10 ccm Xylol 1 Stde. bei 90° (62% CO₂). Aus der klaren gelben Lösung schieden sich beim Erkalten 562 mg (31%) gelbe Nadeln ab. Schmp. 290–292° (Benzol); blaugrüne Fluoreszenz in Benzollösung.

IR (KBr): C=C–N 1604; arom. CH-Wagging 693, 743, 775, 822/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 410 nm Schulter (log ε 4.05), 390 (4.12), 343 (4.16), 320 (4.13), 286 (4.29), 265 Schulter (4.35), 248 (4.47).

NMR (CDCl₃): NCH₃ s τ 6.37.

C₂₇H₁₉N (357.5) Ber. C 90.72 H 5.36 N 3.92 Gef. C 90.68 H 5.31 N 3.99

7-Methyl-1.4-diphenyl-7-aza-bicyclo[2.2.1]heptan-tetracarbonsäure-(all-exo-2.3.5.6)-bis-phenylimid (31): 10.0 mMol **9** und 4.33 g (25 mMol) *N*-Phenyl-maleinimid in 20 ccm Xylol entwickelten schon bei Raumtemp. stürmisch CO₂ (Kühlung). Nach 30 Min. bei 80° saugte man in der Kälte von 1.71 g (31%) farblosem 1:2-Produkt ab, Zers.-P. 313–314° (Aceton/Methanol).

IR (KBr): CO–N–CO 1717 (st) und 1770/cm (schw).

NMR (CDCl₃): 4 C₆H₅ m τ 2.0–3.0; 4 tert. Ring-H s 6.48, NCH₃ s 7.39.

C₃₅H₂₇N₃O₄ (553.6) Ber. C 75.93 H 4.92 N 7.59

Gef. C 75.97 H 4.96 N 7.50 Mol.-Gew. 535 (osmometr. in Aceton)

Nicht reine Kristallfraktionen aus der Xylol-Mutterlauge von **31** tendieren in der Elementaranalyse gegen die Werte des 1:1-Produkts (Δ²-Pyrrolin).

Eine Reihe von mit **9** ausgeführten Versuchen führte nicht zu Produkten, die korrekte Analysenwerte ergaben; die Trennung der Gemische wurde nicht versucht. Es seien erwähnt: Acrylsäure-methylester, Acrylnitril, Allylacetat, Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester, α-Methyl-styrol, Safrol, Cyclopenten, Norbornen, Undecylensäure-äthylester, 4-Vinyl-pyridin.

Weitere Oxazolium-5-oxide und Äthylen-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester

1-Methyl-5-cyclohexyl-2-phenyl-Δ²- oder/und -Δ⁴-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (38): Aus 2.75 g (10.0 mMol) *N*-Methyl-*N*-cyclohexylcarbonyl-phenylglycin (33b)²⁾, 5.0 ccm Maleinsäure-dimethylester und 5 ccm Acetanhydrid wurden in 30 Min. bei 130° 9.5 mMol CO₂ (5 mMol in 4 Min.) freigesetzt. Bei 200–210° (Bad)/0.08 Torr destillierten 2.35 g (66%) zähes gelbes Öl.

IR (Film): C=O 1675 und 1737; C=C 1586/cm (st). Die Bandenverbreiterung spricht für Isomerengemisch.

C₂₁H₂₇NO₄ (357.4) Ber. C 70.56 H 7.61 N 3.92 Gef. C 70.67 H 7.57 N 3.68

2.5-Dimethyl-1-phenyl-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (39)¹⁴⁾

a) 4.14 g (20.0 mMol) *N*-Phenyl-*N*-acetyl-alanin (33c)¹⁶⁾ kochte man mit 40 mMol Dimethylfumarat und 10 ccm Acetanhydrid 12 Std. unter Rückfluß (92% CO₂) und engte i. Vak. ein. Bei 165–170°/0.05 Torr gingen 4.79 g (83%) hellgelbes zähes Öl über.

IR (Film): C=O 1683, 1734; C=C 1585 (st), C–O 1217; C₆H₅-Wagging 699, 772/cm. Bandenbreite legt Stereoisomeren-Gemisch nahe.

¹⁶⁾ C. Paal und G. Otten, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2587 (1890).

NMR (CDCl₃): C₆H₅ m τ 2.4–3.05; 2 OCH₃ s 6.23 und 6.32, 2-CH₃ s 7.87, 5-CH₃ d 8.76 mit *J* = 6.4 Hz. Begleitende OCH₃-Signale zeigen etwa 15% eines Isomeren an.

C₁₆H₁₉NO₄ (289.3) Ber. C 66.42 H 6.62 N 4.84 Gef. C 65.97 H 6.46 N 4.99

b) Aus 2.07 g (10.0 mMol) **33c**, 10 ccm *Dimethylmaleinat* und 10 ccm *Acetanhydrid* beim 9stdg. Rückflußkochen 95% CO₂. Die Hochvak.-Destillation gab 2.27 g (79%) hellgelbes Öl, dessen IR-Spektrum mit dem des unter a) erhaltenen identisch war.

Gef. C 66.24 H 6.56 N 5.14

Dehydrierung von 39: 1.03 g **39** und 0.65 g 10proz. Pd-Kohle lieferten in 25 Min. bei 260° die erwartete Menge *Wasserstoff*. Nach Hochvak.-Destillation wurde durch IR mit *2.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (35)*²⁾ identifiziert.

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (36): 1.03 g (10.0 mMol) *N-Methyl-alanin (32d)*¹⁷⁾, 20 mMol *Dimethylfumarat* und 6 ccm *Acetanhydrid* erhitzte man 3 Stdn. im 130°-Bad. Das bei 160–180° (Bad)/0.08 Torr übergehende Öl (1.87 g, 83%) erstarrte kristallin und zeigte Schmp. 145–150°; aus Methanol farblose, bei 152–153° schmelzende Nadeln, die sich mit **36** (Lit.²⁾: 152–153° in Misch-Schmp. und IR identisch erwiesen. Es hatte also bei Reaktion oder Aufarbeitung Aromatisierung stattgefunden.

2.5-Dimethyl-1-cyclohexyl-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (40): 2.13 g (10.0 mMol) *N-Cyclohexyl-N-acetyl-alanin (33e)*²⁾, 5 ccm *Maleinsäure-dimethylester* und 5 ccm *Acetanhydrid* gaben in 7 Stdn. bei 120° 92% CO₂ (5 mMol nach 40 Min.); bei 180–200°/0.02 Torr gingen 2.09 g (71% roh) hellgelbes Öl über. Daraus mit Methanol 903 mg (31%) farblose Nadeln, Schmp. 112–113° (Cyclohexan/Petroläther).

IR (KBr): CH₂ 2935 und 2838; C=O 1672, 1742; C=C–N 1573/cm (st).

C₁₆H₂₅NO₄ (295.4) Ber. C 65.06 H 8.53 N 4.74 Gef. C 65.31 H 8.55 N 5.13

2-Methyl-1.5-trimethylen-Δ²- und/oder -Δ⁴-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (41): 2.30 g (20.0 mMol) *L-Prolin (32f)*, 40 mMol *Dimethylfumarat* und 15 ccm *Acetanhydrid* entwickelten beim 4stdg. Kochen 95% CO₂. Bei 165–170° (Bad)/0.01 Torr destillierten 4.14 g (86%) hellgelbes Öl.

NMR (CDCl₃): Die OCH₃-Singulets bei τ 6.26 und 6.39 sind verbreitert, was Struktur- und/oder Stereoisomere nahelegt; CH₂- und CCH₃-Region kompliziert.

C₁₂H₁₇NO₄ (239.3) Ber. C 60.24 H 7.16 N 5.86 Gef. C 60.13 H 6.93 N 5.43

1.2-Dimethyl- und 1.5-Dimethyl-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (42): 1.76 g (20.0 mMol) *Sarkosin (32g)*, 40 mMol *Dimethylfumarat* und 15 ccm *Acetanhydrid* gaben in 4.5 Stdn. im 130°-Bad 94% CO₂ ab. Destillation bei 175–210° (Bad)/0.01 Torr lieferte 2.97 g (70%) hellgelbes Öl, das nach Redestillation bei 160–165°/0.005 Torr analysiert wurde. Das signalreiche NMR-Spektrum läßt Vinyl-H, gesättigtes und ungesättigtes C-Methyl erkennen; im OCH₃-Gebiet (τ 6.10–6.45) 8 Signale.

C₁₀H₁₅NO₄ (213.2) Ber. C 56.32 H 7.09 N 6.57 Gef. C 56.16 H 6.84 N 6.37

1-Phenyl-Δ²-pyrrolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (43): 3.58 g (20.0 mMol) *N-Phenyl-N-formyl-glycin (33h)*¹⁸⁾, 50 mMol *Fumarsäure-dimethylester* und 30 ccm *Acetanhydrid* erhitzte man 16 Stdn. zum gelinden Sieden; 98% CO₂. Bei 190–230° (Bad)/0.08 Torr gingen 2.16 g (41% roh) blaßgelbes Öl über, aus dem man mit Methanol 1.06 g (20%) farblose Kristalle, Schmp. 97–98°, erhielt.

¹⁷⁾ P. J. Fodor, V. E. Price und J. P. Greenstein, J. biol. Chemistry **180**, 193 (1949).

¹⁸⁾ D. Vorländer und E. Mumme, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1647 (1901).

IR (KBr): 2-H 3090; C=O 1675 und 1740, C=C-N 1595 (st); Benzolschwingungen 1610, 1576, 1508; C-O 1179, 1188, 1225, 1262; C₆H₅-Wagging 687, 756/cm.

NMR (CDCl₃): 2-H s τ 2.19, C₆H₅ m 2.5–3.2, 2 OCH₃ s 6.24 und 6.28; 4-H und 5-H₂ zufällig gleich in s (etwas verbreitert) 5.87.

C₁₄H₁₅NO₄ (261.3) Ber. C 64.36 H 5.79 N 5.36 Gef. C 64.57 H 5.75 N 5.62

Dehydrierung von 43: 100 mg **43**, mit 100 mg 10proz. Pd-Kohle 10 Min. auf 260° erhitzt, ergaben aus Methylenchlorid/Methanol 94 mg (95%) feine, bei 116–118° schmelzende Nadeln. In Mischprobe und IR identisch mit *1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester (37)* (Lit.²): 117–118°.

[108/70]