

Wilhelm Flitsch und Ulrich Neumann

Cyclische Verbindungen mit Heterobrückenatomen, VII¹⁾

Pyrrrolizinone-(3)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. März 1971)

Die Synthese der Pyrrrolizinone-(3) **1a–c** wird beschrieben. Zwischenstufen der Darstellung von **1a, b** sind β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester, die als *cis-trans*-Isomere aus Pyrrolaldehyd-(2) bzw. 2-Acetyl-pyrrol mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen erhalten wurden.

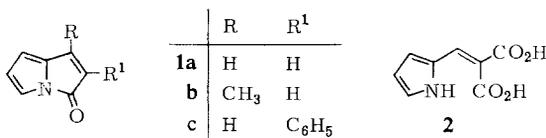
Cyclic Compounds with Hetero-Bridge Atoms, VII¹⁾

Pyrrrolizin-3-ones

The synthesis of the pyrrrolizin-3-ones **1a–c** is described. The *cis*- and *trans*- β -(2-pyrrolyl)-acrylic esters, intermediates in the syntheses of **1a, b**, are prepared by Wittig reaction of 2-acetylpyrroles.

Pyrrrolizinon-(3) (**1a**) wurde bisher nicht synthetisiert. Sein Oxim entsteht aus 3*H*-Pyrrrolizin mit Salpetrigsäureester²⁾. Bekannt sind ferner substituierte Pyrrrolizinone-(3), vor allem solche mit anellierten aromatischen Ringen³⁾.

Wir haben Pyrrrolizinon-(3) (**1a**) aus 2-[β,β -Dicarboxy-vinyl]-pyrrol (**2**) in siedendem Acetanhydrid erhalten. Es ist rot, leicht flüchtig und von stechendem Geruch.



2 entsteht aus Pyrrol-aldehyd-(2) mit Malonsäure unter milden Bedingungen⁴⁾. Bei höheren Temperaturen bildet sich die schon beschriebene β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure (**3**, R = H)⁵⁾, die auf Grund ihrer IR-Bande bei 970/cm das *trans*-Isomere ist.

¹⁾ VI. Mittel.: *W. Flitsch und U. Krämer*, Liebigs Ann. Chem. **735**, 35 (1970).

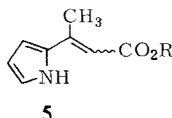
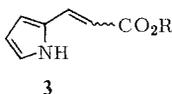
²⁾ *W. Flitsch und R. Heidhues*, Chem. Ber. **101**, 3843 (1968).

³⁾ ^{3a)} *M. Scholz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1645 (1918); ^{3b)} *L. G. Humber, H. Kondo, K. Kotera, S. Takagi, K. Takeda, W. I. Taylor, B. R. Thomas, Y. Tsuda, K. Tsukamoto, S. Uyeo, H. Ajjima und N. Yahaiharu*, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4622; ^{3c)} *W. C. Agosta*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2258 (1960); ^{3d)} *V. Carelli, M. Cardellini und F. Morlacchi*, Ann. Chimica **51**, 595 (1961); ^{3e)} *A. Ermili, A. J. Castro und P. A. Westfall*, J. org. Chemistry **30**, 339 (1965); ^{3f)} *J. Auerbach und R. W. Franck*, Chem. Commun. **1969**, 991.

⁴⁾ *H. Fischer und M. Neber*, Liebigs Ann. Chem. **496**, 23 (1932).

⁵⁾ *P. Fournari und J. Tirouflet*, Bull. Soc. chim. France **1963**, 486.

Katalytische Hydrierung von **1a** führt zum 1,2-Dihydro-pyrrolizinon-(3) (**4**), mit Natriumäthylat in Äthylalkohol entsteht *cis*- β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (**3**, R = C₂H₅). Die Struktur dieser Verbindungen wird durch die NMR-Spektren bestätigt (Tab. 1).



2-Acylierte Pyrrole sind wegen der verminderten Reaktivität der Carbonylgruppe im allgemeinen nicht mit Malonsäure umsetzbar. Daher wurde eine Synthese von Pyrrolizinonen-(3) durch Cyclisierung von *cis*- β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäuren angestrebt. Diese wurden über ihre Ester aus 2-acylierten Pyrrolen und Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen erhalten.

Pyrrol-aldehyd-(2) reagiert so zum β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (**3**, R = C₂H₅). Nach Jones und Lindner⁶⁾ soll bei der Reaktion ausschließlich das *trans*-Isomere entstehen. Eine chromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes erbrachte jedoch beträchtliche Mengen des *cis*-Isomeren (*cis*-**3**: 14,7%, *trans*-**3**: 55%, NMR-Spektren siehe Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Spektren der Äthylester **3**, **5** und **6** (τ -Werte, TMS als innerer Standard, J in Hz, Lösungsmittel CS₂)

	3-H	4-H	5-H	β -H	α -H	$J_{\beta,\alpha}$
<i>trans</i> - 3	3.56	3.83	3.18	2.42	3.92	16
<i>cis</i> - 3	3.62	3.83	3.12	3.32	4.58	12.5
<i>trans</i> - 5	3.52	3.85	3.21	7.56 ^{a)}	4.10	1.5
<i>cis</i> - 5	3.48	3.82	3.08	7.75 ^{a)}	4.50	1.5
<i>trans</i> - 6	3.90	4.10	3.60	2.45	2.6–2.9 ^{b)}	
<i>cis</i> - 6	3.65	3.85	3.20	3.25	2.8 ^{b)}	

^{a)} CH₃. — ^{b)} C₆H₅.

Die Umsetzung des 2-Acetyl-pyrrols mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen gelingt entgegen Angaben der Literatur⁶⁾ unter drastischen Bedingungen. Im Gemisch der Ester **5** (R = C₂H₅) ist das *cis*-Isomere stärker vertreten als im Falle des β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylesters (**3**, R = C₂H₅). Die Zuordnung der Isomeren folgt aus einem Vergleich der NMR-Spektren mit denen der β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester **3** (R = C₂H₅, Tab. 1) sowie aus den folgenden Reaktionen.

Die *cis*-Ester **3** und **5** (R = C₂H₅) lassen sich thermisch in die *trans*-Isomeren überführen. Aus diesen entsteht beim Bestrahlen ein Gemisch beider Isomere, welches chromatographisch getrennt werden kann. Verseifung der *cis*-Ester (**3** und **5**, R = C₂H₅) führt zu den *cis*- β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäuren **3** und **5** (R = H), die in siedendem Acetanhydrid zu den Pyrrolizinonen-(3) **1a**, **b** cyclisieren.

Alkoholyse von **1b** führt zu *cis*-**5** (R = C₂H₅), das mit dem durch Wittig-Reaktion erhaltenen Produkt identisch ist.

⁶⁾ R. A. Jones und J. A. Lindner, Austral. J. Chem. **18**, 875 (1965).

Die Pyrrolizinone-(3) unterscheiden sich von den entsprechenden 3*H*-Pyrrolizinen²⁾ durch ihre Stabilität. Sie sind wenig luftempfindlich und werden auch nicht wie diese durch verdünnte Säuren zersetzt. Die Stabilität des Pyrrolizinon-(3)-Kations wird durch das Massenspektrum angezeigt, in dem der Molekülpeak Basispeak ist und Fragmentierungen nur in untergeordnetem Maße zu beobachten sind.

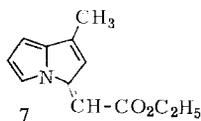
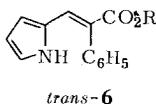
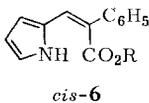
Im UV-Spektrum der Pyrrolizinone-(3) ist ein Maximum oberhalb 400 m μ charakteristisch (Tab. 2), welches schon beim 1.5.7-Trimethyl-6-äthoxycarbonyl-pyrrolizinon-(3) beobachtet wurde^{3c)}. Die Bande verschwindet bei der Hydrierung (von **1a** zu **4**) sowie bei der alkoholytischen Spaltung der Amidbindung. Die IR-Spektren (Tab. 2) zeigen ν_{CO} -Banden um 1740/cm. Der Einfluß der 1.2-Doppelbindung auf die Lage dieser Banden ist, wie ein Vergleich mit dem IR-Spektrum von **4** zeigt, gering. Größer ist der Einfluß des Fünfringes: beim *N*-Acetyl-pyrrol beträgt ν_{CO} 1720/cm. Die NMR-Spektren der Pyrrolizinone sind in der Tab. 2 denen der Pyrrolizine⁷⁾ gegenübergestellt.

Tab. 2. Spektren der Pyrrolizinone-(3) **1a**–**c** und einiger Pyrrolizine⁷⁾

	UV (Äthanol)		IR: ν_{CO} (cm ⁻¹)	NMR (CS ₂): τ -Werte, <i>J</i> in Hz, TMS int.				
	m μ	(lg ϵ)		1-H	2-H	5-H	6-H	7-H
1a	416 292	3.7 5.0	1740 ^{a)}	2.90 <i>J</i> _{1,2} = 6.0	4.39	3.17	4.03	4.03
1b	412 285	2.8 3.9	1745 ^{a)}	7.90 ^{c)}	4.70	3.23	4.05	4.05
1c	440 293 256	3.4 3.7 4.1	1740 ^{b)}	2.86	2.2–2.7 ^{d)}	3.13	4.00	4.00
4			1750 ^{b)}	7.05	7.05	3.10	3.63	4.12
3 <i>H</i> -Pyrrolizin ⁷⁾				3.80 <i>J</i> _{1,2} = 6.2	4.37	3.46	3.92	4.23
1-Methyl-3 <i>H</i> -pyrrolizin ⁷⁾				(8.10)	4.50	3.45	4.05	4.38

a) Flüssig. – b) KBr. – c) CH₃. – d) C₆H₅.

Mit dem wenig reaktiven Triphenylphosphin-[α -äthoxycarbonyl-benzyliden] reagiert Pyrrol-aldehyd-(2) in siedendem Xylol zu einem Gemisch der beiden isomeren Ester **6** (*trans*-**6**: 47%, *cis*-**6**: 5%). Gleichzeitig entstehen etwa 20% 2-Phenyl-pyrrolizinon-(3) (**1c**). Alkoholyse dieser Verbindung führt zu *cis*-**6** (R = C₂H₅), das bei der Wittig-Umsetzung nur in geringen Mengen entsteht. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bildung des 2-Phenyl-pyrrolizinons-(3) (**1c**) aus *cis*-**6** (R = C₂H₅) unter dem katalytischen Einfluß des basischen Wittig-Reagens erfolgt.



⁷⁾ W. Flitsch, R. Heidhues und H. Paulsen, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1181.

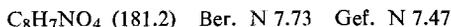
Aus 2-Acetyl-pyrrol und Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen entsteht direkt kein 1-Methyl-pyrrolizinon-(3) (**1b**). **1b** reagiert sofort mit weiterem Wittig-Reagens zu 1-Methyl-3-äthoxycarbonylmethylen-pyrrolizin (**7**), worüber in anderem Zusammenhang berichtet wird.

2-Phenyl-pyrrolizinon-(3) (**1c**) ist auch aus dem Natriumsalz des Pyrrol-aldehyds-(2) mit Phenylacetylchlorid erhältlich.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2-[β,β -Dicarboxy-vinyl]-pyrrol (**2**): 2.0 g Malonsäure, 1.7 g Pyrrol-aldehyd-(2) und 3 ccm Anilin wurden in 50 ccm Äthanol 24 Std. bei Raumtemp. belassen. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde die Lösung mit Soda alkalisiert, die Hauptmenge Äthanol i. Vak. abdestilliert, die Lösung zweimal ausgeäthert und die Ätherphase eingeeengt. Bei 5° wurde unter häufigem Umschwenken vorsichtig mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, wobei **2** ausfiel. Es wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. 107.7 mg **2** verbrauchten bei der Titration 11.6 ccm 0.1*n* NaOH (ber.: 11.9 ccm). Ausbeute 1.7 g (55%), Schmp. 175–180° (Zers.).



Dünnschichtchromatographisch (Äthanol/Ammoniak/Wasser; 80:4:16) war neben **2** (R_F 0.48) etwas *trans*- β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure⁵⁾ (**3**, R = H, R_F 0.76) nachweisbar.

Pyrrolizinon-(3) (**1a**): 1.0 g **2** wurde unter Stickstoff 1 Stde. in 50 ccm Acetanhydrid rückfließend erhitzt. Dann wurde mit 200 ccm Wasser versetzt, mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, filtriert und mehrfach ausgeäthert. Die Ätherphase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel anschließend wegen der hohen Flüchtigkeit von **1a** an einer Kolonne weitgehend abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Äther (3:2) chromatographiert. Nach Eindampfen (Kolonne) destillierten bei 35–40°/0.05 Torr 0.30 g (25%).

IR (flüssig): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1740/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 292 m μ ($\lg \epsilon$ 5.0), 416 (3.7).

NMR (CS₂): δ τ 2.90 (1), J = 6 Hz; m 3.17 (1); m 4.03 (2); d 4.39 (1), J = 6 Hz.

Massenspektrum: M 119, M – CO 91, M – (CO + HCN) 64. Die Analyse von **1a** bereitet wegen der Flüchtigkeit der Verbindung Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Derivate **3** und **4** dargestellt:

cis- β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (**3**, R = C₂H₅) durch Umsetzung von **1a** mit Natriumäthylat: 0.30 g **1a** in 50 ccm Äthanol wurden mit *n* Natriumäthylatlösung versetzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwand. Anschließend wurde mit Eisessig neutralisiert, i. Vak. eingeeengt und nach Zugabe von Wasser zweimal ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und dest. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 90°. Das IR-Spektrum der Verbindung war identisch mit dem des durch Wittig-Reaktion dargestellten Produktes. Ausb. 0.27 g (63%).

1,2-Dihydro-pyrrolizinon-(3) (4): Eine Lösung von 0.20 g **1a** in 200 ccm Äther wurde mit Palladium/Kohle hydriert. Das Ende der Reaktion war an der Entfärbung der Lösung zu erkennen. Aus Benzin kristallisierten 0.17 g (80%) **4**, Schmp. 71°.



IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750/cm.

NMR (CS₂): m τ 3.10 (1); m 3.63 (1); m 4.12 (1); s 7.05 (4).

β -[Pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (**3**, R = C₂H₅): 2.0 g Pyrrol-aldehyd-(2) und 7.3 g Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen wurden in Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und aus dem Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Merck, 0.08 mm) mit Benzol/Äther (2:3) folgende Fraktionen erhalten:

1) *trans*-**3**⁶, Ausb. 1.9 g (55%), Schmp. 52° (l. c.⁶): 54–56°).



IR (KBr): ν_{NH} 3300, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620, $\nu_{\text{HC}=\text{CH}(\textit{trans})}$ 975/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 325 m μ ($\lg \epsilon$ 3.73).

NMR (CS₂): d τ 2.42 (1), $J = 16$ Hz; s 3.18 (1); s 3.56 (1); s 3.83 (1); d 3.92 (1), $J = 16$ Hz; q 5.83 (2), $J = 6.5$ Hz; t 8.71 (3), $J = 6.5$ Hz.

Dünnschichtchromatogramm: R_F 0.70 (Benzol/Äther; 2:3).

2) *cis*-**3**, Ausb. 0.51 g (14.7%), Sdp._{0.5} 90°.



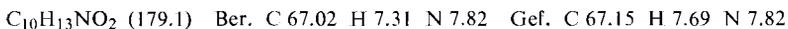
IR (flüssig): ν_{NH} 3300, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1690/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 330 m μ ($\lg \epsilon$ 4.31).

NMR (CS₂): s τ 3.12 (1); d 3.32 (1), $J = 12.5$ Hz; s 3.62 (1); s 3.83 (1); d 4.58 (1), $J = 12.5$ Hz; q 5.83 (2), $J = 6.5$ Hz; d 4.58 (1), $J = 12.5$ Hz; t 8.71 (3), $J = 6.5$ Hz.

β -[Pyrrolyl-(2)]-crotonsäure-äthylester (**5**, R = C₂H₅): 1.5 g 2-Acetyl-pyrrol und 4.8 g Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen wurden unter Stickstoff in einer abgeschmolzenen Ampulle 12 Stdn. auf 120° erhitzt. Chromatographie an Kieselgel (Merck, 0.08 mm) mit Benzol/Äther (3:2) ergab zwei Isomere:

1) *cis*-**5**, Ausb. 0.28 g (11.5%), Sdp.₁₇ 130°.



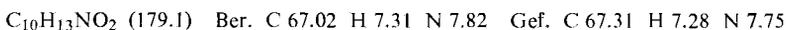
IR (KBr): ν_{NH} 3300, ν_{CO} 1700, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1600/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 330 m μ ($\lg \epsilon$ 4.31).

NMR (CS₂): m τ 3.08 (1); m 3.48 (1); m 3.82 (1); q 4.50 (1), $J = 1.5$ Hz; q 5.83 (2), $J = 6.5$ Hz; d 7.75 (3), $J = 1.5$ Hz; t 8.75 (3), $J = 6.5$ Hz.

Dünnschichtchromatogramm: R_F 0.80 (Benzol/Äther, 3:2); Ehrlich-Reaktion: violett.

2) *trans*-**5**, Ausb. 0.48 g (20%), Schmp. 70–71° (Benzin).



IR (KBr): ν_{NH} 3400; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1690/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 216 m μ ($\lg \epsilon$ 4.33).

NMR (CS₂): m τ 3.21 (1); m 3.52 (1); m 3.85 (1); q 4.10 (1), $J = 1.5$ Hz; q 5.83 (2), $J = 6.5$ Hz; d 7.56 (3), $J = 1.5$ Hz; t 8.70 (3), $J = 6.5$ Hz.

Dünnschichtchromatogramm: R_F 0.66 (Benzol/Äther; 3:2); Ehrlich-Reaktion: violett.

Alkalische Verseifung der Ester 3, 5

Allgemeine Vorschrift: 0.10 g des Esters wurden in einer Mischung von 0.5 ccm Wasser, 0.5 ccm Methanol und 0.10 mg *Natronlauge* gelöst. Die Hydrolyse des Esters bei Raumtemp. wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 10 ccm Wasser zugegeben, Methanol i. Vak. abgedampft, die verbliebene wäfr. Lösung mit Äther gewaschen, auf 5° abgekühlt und unter Rühren mit halbkonz. *Schwefelsäure* angesäuert. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Die Schmelzpunkte der erhaltenen *Säuren* sind wenig charakteristisch, da diese sich beim Erhitzen zersetzen. (Einzelheiten s. Tab. 3).

Tab. 3. Alkalische Hydrolyse der Ester 3 und 5

Ester (R = C ₂ H ₅) Verb.	mg Einwaage	Reakt.-Zeit	Verb.	Säure (R = H) Ausb.	N
<i>trans</i> -3	100 mg	30 Min.	<i>trans</i> -3	75.8 mg (92.5%)	Ber. 10.21 Gef. 9.80
<i>cis</i> -3	75.8 mg	3.5 Std.	<i>cis</i> -3	37.6 mg (88%)	Ber. 10.21 Gef. 9.64
<i>trans</i> -5	95.9 mg	1 Stde.	<i>trans</i> -5	69.1 mg (85.5%)	Ber. 9.27 Gef. 9.62
<i>cis</i> -5	62.5 mg	4 Std.	<i>cis</i> -5	42.2 mg (81%)	Ber. 9.27 Gef. 8.56

Photochemische Isomerisierung von trans-3 (R = C₂H₅): 80 mg *trans*-3 wurden in 5 ccm Benzol 2.5 Std. mit einer Quarzlampe (Typ Hanau TQ 81) bestrahlt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wie oben wurden erhalten 22 mg *cis*-3 und 49 mg *trans*-3, identifiziert durch IR-Spektren.

Thermische Isomerisierung von cis-3: 300 mg *cis*-3 (R = C₂H₅) wurden bei 130–140° (Bad)/15 Torr destilliert. Die chromatographische Trennung ergab 97 mg *trans*-3 und 65 mg *cis*-3, charakterisiert durch IR-Spektren.

In gleicher Weise reagiert *cis*-5.

1-Methyl-pyrrolizinon-(3) (1b): 1.5 g *cis-trans-β*-[Pyrrolyl-(2)]-crotonsäure (5, R = H) wurden 30 Min. in siedendem *Acetanhydrid* unter Stickstoff erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit *Natriumhydrogencarbonat* neutralisiert. Mehrmaliges Ausäthern ergab das Rohprodukt, das durch Destillation gereinigt wurde. Sdp.₁₇ 110–130°, Ausb. 0.30 g (23%)*.

C₈H₇NO (151.2) Ber. N 10.52 Gef. N 10.47

IR (flüssig): ν_{C=O} 1745/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 285 mμ (lg ε 3.87), 412 (2.83).

NMR (CS₂): m τ 3.23 (1); m 4.05 (2); q 4.70 (1), J = 1.5 Hz; d 7.90 (3), J = 1.5 Hz.

Die Alkohololyse von 1b mit *Natriumäthylat* ergab 85% *cis-β*-[Pyrrolyl-(2)]-crotonsäure-äthylester (5, R = C₂H₅), identifiziert durch IR-Vergleich.

Triphenyl-α-äthoxycarbonyl-benzyl-phosphoniumbromid⁸⁾: Unter Rühren wurden in einer Stunde zur Lösung von 22 g *Triphenylphosphin* in 100 ccm absol. Benzol 17.5 g *α-Brom-phenyl-*

*) Aus *cis*-3 entsteht analog 1a, welches nach dem IR-Spektrum mit dem schon beschriebenen Produkt identisch ist.

8) Die Methylester wurden auf einem anderen Wege erhalten: H. J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

essigsäure-äthylester getropft. Nach 24 Stdn. wurden die Kristalle abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 25 g (65%), Schmp. 144–146°.

$C_{28}H_{26}O_2P]Br$ (505.4) Ber. C 66.55 H 5.19 Gef. C 64.97 H 6.26

Triphenylphosphin-[α -äthoxycarbonyl-benzyliden]: Die Lösung von 40 g *Triphenyl-[α -äthoxycarbonyl-benzyl]-phosphoniumbromid* in 1000 ccm Wasser wurde mit *Natronlauge* auf pH 9 (Phenolphthalein) gebracht. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Essigester/Benzin umkristallisiert. Ausb. 25 g (75%), Schmp. 138–139°.

$C_{28}H_{25}O_2P$ (424.5) Ber. C 79.25 H 5.94 Gef. C 79.79 H 5.79

Umsetzung von Triphenylphosphin-[α -äthoxycarbonyl-benzyliden] mit Pyrrol-aldehyd-(2): 0.78 g *Pyrrol-aldehyd-(2)* und 3.5 g *Triphenylphosphin-[α -äthoxycarbonyl-benzyliden]* wurden 30 Stdn. in 15 ccm siedendem Xylol umgesetzt. Die Chromatographie der entstandenen Produkte an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm; Laufmittel Benzol/Äther; 3 : 2) ergab:

a) *trans- α -Phenyl- β -[pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (trans-6)* (Ehrlichs Reagens blau, R_F 0.33), Ausb. 0.92 g (47%), Schmp. 70°.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81 Gef. C 74.20 H 6.32 N 5.67

IR (KBr): ν_{NH} 3400; $\nu_{C=O}$ 1700/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 335 m μ ($\lg \epsilon$ 4.38), 245 (3.75).

NMR (CS_2): s τ 2.45 (1); m 2.6–2.9 (5); m 3.60 (1); m 3.90 (1); m 4.10 (1); q 5.91 (2), $J = 6.5$ Hz; t 8.80 (3), $J = 6.5$ Hz.

b) *2-Phenyl-pyrrolizinon-(3) (1c)* (rote Eigenfarbe, Ehrlichs Reagens grau, R_F 0.52), Ausb. 190 mg (12%). Das IR-Spektrum ist mit dem unten beschriebenen identisch.

c) *cis- α -Phenyl- β -[pyrrolyl-(2)]-acrylsäure-äthylester (cis-6)*: Dieser Ester konnte nur verunreinigt mit *2-Phenyl-pyrrolizinon-(3)* erhalten werden (Ehrlichs Reagens blau, R_F 0.59), Ausb. 10 mg (5%).

Durch Alkoholyse von 300 mg **1c** mit *Natriumäthylat* in der beschriebenen Weise wurde *cis-6* dargestellt. Ausb. 310 mg (84%) flüssig, Sdp._{0.5} 120°.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.3) Ber. N 5.81 Gef. N 5.50

IR (flüssig): ν_{NH} 3350, $\nu_{C=O}$ 1700/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 343 m μ ($\lg \epsilon$ 4.35), 239 (3.86).

NMR (CS_2): s τ 2.8 (5); m 3.20 (1); s 3.25 (1); m 3.65 (1); m 3.85 (1); q 5.85 (2), $J = 6.5$ Hz; t 8.85 (3), $J = 6.5$ Hz.

2-Phenyl-pyrrolizinon-(3) (1c): Zur Suspension von 250 mg *Natriumhydrid* in 50 ccm absol. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 2.0 g *Pyrrol-aldehyd-(2)* in 25 ccm absol. Äther getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Lösung auf 0° gekühlt und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 3.2 g *Phenylacetylchlorid* in 25 ccm absol. Äther versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Einengen chromatographisch an Kieselgel (Merck; 0.05–0.2 mm; Benzol/Äther, 2 : 3) getrennt. Ausb. 1.3 g (32%), Schmp. 112–113°.

$C_{13}H_9NO$ (195.2) Ber. C 79.98 H 4.65 N 7.17 Gef. C 79.41 H 4.70 N 7.06

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1740/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 440 m μ ($\lg \epsilon$ 3.38), 293 (3.74), 256 (4.11).

NMR (CS_2): s τ 2.86 (1); m 2.20 (2); m 2.70 (3); m 3.13 (1); m 4.00 (2).